

**ESTUDIO DE LAS VARIABLES DETERMINANTES EN LA TOLERANCIA DE  
LAS ESMERALDAS COLOMBIANAS AL MÉTODO DE GEMAS PRE-  
ENGASTADAS PARA EL PROCESO DE MICROFUNDICIÓN**

**JUAN CARLOS DAZA RICO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD INGENIERÍA FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2015**

**ESTUDIO DE LAS VARIABLES DETERMINANTES EN LA TOLERANCIA DE  
LAS ESMERALDAS COLOMBIANAS AL MÉTODO DE GEMAS PRE-  
ENGASTADAS PARA EL PROCESO DE MICROFUNDICIÓN**

**JUAN CARLOS DAZA RICO**

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de  
Magíster en ingeniería de Materiales**

**Director:**

**Ph.D. ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA**

**Codirector**

**Ing. ARNALDO ALONSO BAQUERO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD INGENIERIA FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2015**

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi querida familia: a Dora Inés, Natalia Stefanie y Angie Alexa por su acompañamiento, tolerancia, ánimo y apoyo, sin los cuales no habría alcanzado esta meta de mi vida.

A COLCIENCIAS por el apoyo financiero para el desarrollo del proyecto INNOVACION DEL MÉTODO DE GEMAS PRE-ENGASTADAS EN EL PROCESO DE MICROFUNDICIÓN, PARA SU IMPLEMENTACIÓN EN LA JOYERÍA CON ESMERALDAS COLOMBIANAS que hizo posible la ejecución del presente trabajo de investigación.

A las empresas Oro y Arte E. U. y C. I. Colombian E. U. y de manera especial a María Natalia Castillo, Napoleón Espinosa e Iván Fernando Sánchez por su apoyo y confianza incondicional y oportuna.

A la Universidad Industrial de Santander por cumplir con sus propósitos, en particular a mi formación como persona de alta calidad ética, política y profesional y a la generación y adecuación de conocimientos.

Al Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales - GIMAT – de la Universidad Industrial de Santander por facilitar sus recursos técnicos y tecnológicos para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

A los profesores Elcy María Córdoba Tuta, Arnaldo Alonso Vaquero y Luz Amparo Quintero por su valiosa orientación y apoyo.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	17
1. DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO	19
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	19
2. OBJETIVOS	22
2.1 OBJETIVO PRINCIPAL	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3. ESTADO DEL CONOCIMIENTO	23
3.1 PROCESO DE MICROFUNDICIÓN CON CERAS PRE-ENGASTADAS	23
3.1.1 Materiales Empleados en el Proceso de Microfundición con Gemas Pre- engastadas.	24
3.1.2 Incidencia de los Sistemas de Fijación	29
3.2 LA ESMERALDA	42
3.2.1 Generalidades del Berilo	43
3.2.2 Formación de las Esmeraldas	45
3.2.3 Propiedades de las Esmeraldas	46
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	60
4.1 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS, TÉRMICAS Y MICROESTRUCTURALES DE LAS ESMERALDAS COLOMBIANAS SOMETIDAS A DIFERENTES TEMPERATURAS	60
4.1.1 Selección de las esmeraldas a estudiar para la aplicación del método	60
4.1.2 Tratamientos térmicos realizados a las diferentes piedras suministradas	61
4.1.3 Análisis termogravimétrico (TG) y calorimétrico de barrido diferencial (DSC)	62

4.1.4 Análisis de la estructura cristalina de las gemas seleccionadas por difracción de rayos X – DRX	62
4.1.5 Análisis estructural y morfológico de las esmeraldas	65
4.1.6 Análisis de las características Físicomecánicas	66
4.2 ADECUACIÓN DE LAS CONDICIONES DEL MÉTODO DE GEMAS PRE-ENGASTADAS EN EL PROCESO DE MICROFUNDICIÓN PARA SU APLICACIÓN EN LAS ESMERALDAS	69
4.2.1 Características de las gemas	69
4.2.2 Aleaciones	71
4.2.3 Conformación del sistema de llenado	72
4.2.4 Revestimiento	74
4.2.5 Ciclo térmico	74
4.2.6 Colada	76
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	78
5.1 TEMPERATURA MÁXIMA TOLERADA POR LAS ESMERALDAS	78
5.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	82
5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	86
5.3.1 Espectros Raman de las esmeraldas por debajo de $1600\text{ cm}^{-1}$	86
5.3.2 Espectro Raman de la esmeralda por encima de $4000\text{ cm}^{-1}$	92
5.4 ESPECTROS ATR-FTIR DE LAS ESMERALDAS ESTUDIADAS	95
5.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG) Y CALORIMÉTRICO DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC).	100
5.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (FEM-SEM)	102
5.7 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS (MICRODUREZA KNOOP).	105
5.8 VERIFICACIÓN DE LA INTEGRIDAD DE LAS ESMERALDAS LUEGO DE LA EXPOSICIÓN AL PROCESO DE MICROFUNDICIÓN CON EL MÉTODO DE GEMAS PRE-ENGASTADAS.	106

5.9 COMPORTAMIENTO DE LAS VARIABLES DETERMINANTES EN LA TOLERANCIA DE LAS ESMERALDAS COLOMBIANAS AL MÉTODO DE GEMAS PRE-ENGASTADAS PARA EL PROCESO DE MICROFUNDICIÓN	115
5.9.1 Tipo de gema	115
5.9.2 Tamaño de la gema	115
5.9.3 Geometría de la gema	115
5.9.4 Tipo de sujeción o engaste	116
5.9.5 Sistema de llenado	117
5.9.6 Revestimiento	117
5.9.7 Temperatura máxima de tratamiento térmico para el revestimiento	117
5.9.8 Tiempo de sostenibilidad de la temperatura	117
5.9.9 Velocidad de calentamiento / enfriamiento	117
5.9.10 Aleación	117
5.9.11 Temperatura del molde.	118
6. CONCLUSIONES	119
7. RECOMENDACIONES	121
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122
BIBLIOGRAFÍA	129
ANEXOS	138

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Diagrama causa – efecto del problema	20
Figura 2. Partes de una gema	27
Figura 3. Principales tallas de gemas	28
Figura 4. Transferencia de calor en gemas en corte redondo y esmeralda	29
Figura 5. Medidas recomendadas para el engaste de una gema de 2 mm de diámetro	30
Figura 6. Ubicación recomendada de uñas en gemas con aristas agudas	31
Figura 7. Reducción de la exposición a efectos de la temperatura	31
Figura 8. Distintos tipos de engaste en uñas	32
Figura 9. Deficiencias y acierto en el diseño del engaste de una gema para el proceso de pre-engaste	32
Figura 10. Proceso de microfundición con pre-engaste.	34
Figura 11. Ubicación del ataque cercano a las gemas	35
Figura 12. Alimentación recomendada de gemas engastadas al carré	35
Figura 13. Esmeralda originaria de Muzo, Colombia.	43
Figura 14. Vista paralela al eje c en un diagrama esquemático del berilo	44
Figura 15. Contenido de trazas de elementos encontradas en esmeraldas de distintos países de origen	48
Figura 16. Representación de la estructura de la esmeralda	50
Figura 17. Distintas estructuras de Berilos	52
Figura 18. Especímenes antes de ser cortados y sometidos a ensayos de DRX	64
Figura 19 Dimensiones máximas permisibles en un indentador Knoop.	67
Figura 20 Calibración de las muestras y diagrama representativo del espacio CIE L*a*b*	68

Figura 21. Anillo en cera con esmeralda pre-engastada utilizado en la fase preparatoria.	72
Figura 22 Sistema de fijación elaborado para soportar cada piedra sobre la cera	73
Figura 23 Conformado de las piezas pre engastadas en forma de acerico	74
Figura 24. Ciclo de tratamiento térmico utilizado en la fase preparatoria	75
Figura 25. Ciclo de tratamiento térmico para aleación de baja temperatura de fusión.	75
Figura 26 . Ciclo de tratamiento térmico para la aleación Ag-Cu de composición eutéctica.	76
Figura 27. Escala y datos de las tomas fotográficas de las gemas sometidas a tratamiento térmico	81
Figura 28. Esquema de la variación de los índices CIE L*a*b* de las esmeraldas sometidas a tratamiento térmico.	82
Figura 29 . Patrones de difracción de Rayos X de la muestra CAN04, Tipo II, sometida a diferentes temperaturas.	83
Figura 30. Patrones de difracción de Rayos X de la muestra 113*, de Tipo III, sometida a diferentes temperaturas.	85
Figura 31 Espectros Raman para la muestra 114*, Tipo I sometida a diferentes temperaturas	88
Figura 32 . Espectros Raman para la piedra 111*, tipo II sometida a diferentes temperaturas	89
Figura 33 a) Fotografía de esmeralda 34, tipo II a temperatura ambiente y calcinada a 1000°C y b) Espectros Raman obtenidos.	91
Figura 34 Espectros Raman para la piedra 113*, tipo III sometida a diferentes temperaturas	92
Figura 35 . Espectros Raman para la piedra 114*, tipo I sometida a diferentes temperaturas en la zona >3800 cm <sup>-1</sup> .	94
Figura 36. . Espectro UV-Vis obtenido para la gema 39, Tipo III a Temperatura ambiente, 25 °C y calentada a 300°C.	95

Figura 37. Espectros ATR-FTIR para gemas tipo I, esmeraldas 10 y 8, a temperatura ambiente y sometidas a 350°C (a) y 1000°C (b).	97
Figura 38. Espectros ATR-FTIR para la piedra 111*, tipo II a temperatura ambiente y sometida a 500, 800 y 900°C.	98
Figura 39. Espectros ATR-FTIR para la piedra 113*, tipo III sometida a 500, 800, 900 y 1000°C.	99
Figura 40 Curva TG-DSC para la piedra 8, tipo I calentada hasta 1000°C.	101
Figura 41. Micrografías SEM de diferentes inclusiones presentes en las esmeraldas naturales empleadas en el estudio.	103
Figura 42 Espectros EDX de diferentes inclusiones presentes en las esmeraldas naturales empleadas en el estudio.	104
Figura 43. Ejemplo de ensayo de microdureza a la muestra 5 TA – Temperatura Ambiente	106
Figura 44 Sistema de sujeción usado en la etapa preparatoria y en la fase de adecuación	116

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Aplicabilidad del proceso de microfundición con pre-engaste para aleaciones comunes de joyería	25
Tabla 2. Tratamiento térmico a baja temperatura	40
Tabla 3. Tratamiento térmico SRS Stonecast	40
Tabla 4. Composiciones de esmeraldas tomadas de la literatura. En las minas de Achote y Muzo (Colombia) entre 1972 y 2006.	47
Tabla 5. Resumen de las propiedades físicas de la esmeralda	55
Tabla 6 . Propiedades térmicas del berilo a temperatura ambiente	56
Tabla 7 Clasificación de esmeraldas por número de inclusiones	59
Tabla 8. Clasificación de las esmeraldas suministradas, por tipo	61
Tabla 9 Ciclos térmicos aplicados a las diferentes muestras	62
Tabla 10. Muestras suministradas para análisis complementarios.	64
Tabla 11. Códigos reasignados para ensayos adicionales	65
Tabla 12. Clasificación por Tipo, Dimensiones e Índices CIEL *a*b* de las gemas suministradas para ensayos iniciales	68
Tabla 13 Clasificación de las esmeraldas de 3 mm de diámetro, suministradas para realizar coladas en la etapa preparatoria.	70
Tabla 14 Clasificación de las esmeraldas cuadradas y redondas, suministradas para realizar coladas en la etapa de adecuación.	71
Tabla 15 . Características de composición y temperaturas requeridas para el proceso de microfundición con ceras pre-engastadas	72
Tabla 16. Efecto de los tratamientos térmicos aplicados a las diferentes muestras	79

Tabla 17. Variación de los índices CIE L*a*b* causada por los tratamientos térmicos	81
Tabla 18. Parámetros de celda determinados para cada una de la esmeralda CAN04 sometida a diferentes temperaturas	84
Tabla 19. Parámetros de celda determinados para cada una de la esmeralda 113* sometida a diferentes temperaturas	85
Tabla 20 Desplazamientos Raman de los modos vibracionales principales observados en tres esmeraldas sometidas a diferentes temperaturas	90
Tabla 21 Valores de microdureza obtenidos	105
Tabla 22 . Registro fotográfico de las esmeraldas Tipo I sometidas a proceso de microfundición con pre-engaste	107
Tabla 23 Registro fotográfico de las esmeraldas Tipo II sometidas a proceso de microfundición con pre-engaste	108
Tabla 24 . Registro fotográfico de las esmeraldas Tipo III sometidas a proceso de microfundición con pre-engaste	109
Tabla 25 Características principales de las piedras de estudio, antes y después de la colada de las diferentes aleaciones	110

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO A. Espectros Raman de todas las muestras de esmeraldas evaluadas	138
ANEXO B. Espectro ATR-FTIR de una muestra en polvo (azul) y sin pulverizar (rojo y negro).	145

## RESUMEN

**TÍTULO:** ESTUDIO DE LAS VARIABLES DETERMINANTES EN LA TOLERANCIA DE LAS ESMERALDAS COLOMBIANAS AL MÉTODO DE GEMAS PRE-ENGASTADAS PARA EL PROCESO DE MICROFUNDICIÓN\*

**AUTOR:** DAZA RICO, Juan Carlos\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Esmeraldas Colombianas, Cera pérdida, Pre-engaste, Microfundición.

**DESCRIPCIÓN:** Este trabajo de investigación permitió la caracterización de esmeraldas colombianas clasificadas en tres tipos, dependiendo del grado de limpieza (menor presencia de impurezas) y de agrietamiento. Las esmeraldas estudiadas se sometieron a diferentes temperaturas de calentamiento entre 300 y 1000°C, con el objetivo de estudiar los cambios físicos y estructurales que podían presentarse durante 1 hora de sostenimiento a dichas condiciones. Las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman e infrarroja (FTIR-ATR), espectrofotometría UV-vis, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microdureza fueron utilizadas para explicar los cambios de tonalidad que exhibieron las gemas con el incremento de la temperatura.

Lo anterior permitió establecer una temperatura crítica de 325°C, en donde las esmeraldas no sufren cambios en sus propiedades físicas. Posteriormente, se emplearon piedras cuadradas y redondas de diferentes dimensiones (1,5 mm y 2,5 mm) para el proceso de microfundición a la cera perdida con una aleación de Ag-Cu en su punto eutéctico (780°C) con un contenido de 78% de Ag y 22% de Cu y con una aleación de menor punto de fusión (400°C) compuesta de Zn, Al, Mg y Cu conocida comercialmente como Zamak. Finalmente, los resultados del proceso de microfundición revelaron que es fundamental el tratamiento térmico de 325°C de los revestimientos con las esmeraldas engastadas en los prototipos de cera previo a la colada, para evitar el daño de las gemas y de este modo lograr la viabilidad del proceso.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Directora. Dra. Elcy María Córdoba Tuta. Codirector. Ing. Arnaldo Alonso Baquero

## ABSTRACT

**TÍTULO:** STUDY OF DETERMINAT VARIABLES IN COLOMBIAN EMERALDS TOLERANCE TO PRE-STONESETTING METHOD FOR MICROCASTING PROCESS\*

**AUTOR:** DAZA RICO, Juan Carlos\*\*

**KEYWORDS:** Colombian emeralds, lost wax, Pre-stone setting, Microcasting.

**DESCRIPTION:** This research project allowed the characterization of the colombian emerald. It was classified into three types, depending on cleanness (smaller presence of impurities) and cracking degree, which were subsequently subjected to different heating temperatures between 300 and 1000°C, in order to study the physical and structural changes that could be submitted for one hour over these conditions. Some techniques such X ray diffraction (XRD), Raman and infrared (ATR-FTIR) spectroscopies, scanning electron microscopy (SEM) and microhardness were used to explain the tone changes that showed the gems with temperature increment.

This study enabled a critical temperature of 325 ° C, where the emeralds are unchanged in their physical properties. Later, square and round stones of different sizes (1.5 mm and 2.5 mm) were used for the lost wax microcasting process, Ag-Cu alloy with an eutectic point (780° C) containing 78% Ag and 22% Cu with a lower melting point alloy (400 ° C) consisting of Zn, Al, Mg and Cu commercially known as Zamak were used. Finally, the microcasting process results revealed that heat treatment of 325°C of ceramic coatings with emeralds prototypes set into wax before casting is critical to prevent damage of the gemstones and thus achieve viability process.

---

\* Work grade

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. Metallurgical Engineering and Materials Science School. Director. Dr. Elcy María Córdoba Tuta. Codirector. Eng. Arnaldo Alonso Baquero

## INTRODUCCIÓN

El proceso de engaste en joyería, consiste en la sujeción de la gema en la pieza sin más elementos que el mismo metal. El método de gemas pre-engastadas es un proceso de microfundición, en donde las gemas se colocan en las reproducciones en cera para que, luego de la colada del metal por la técnica de cera perdida, estas queden fijadas en la pieza de joyería eliminando el proceso de engaste manual, con lo cual se alcanza una mayor productividad.

Este método se usa industrialmente para gemas de bajo costo, naturales y sintéticas. Para gemas de costo importante, se utilizan los métodos tradicionales de engaste.

Con las técnicas vigentes, durante este proceso, las gemas son expuestas a temperaturas de al menos 450° C en la fase de tratamiento térmico del molde cerámico y de alrededor de 1.000 °C en la colada, dependiendo de la aleación que se utilice. El arquetipo actual establece que las esmeraldas colombianas no deberían exponerse a temperaturas superiores a 360 °C porque existe el riesgo de causar daños físicos y estructurales, al ser esta su máxima temperatura de formación estimada. [1]

A pesar del privilegio de nuestro país de ser el más importante productor mundial de esmeraldas, se pierde la oportunidad de agregarle valor al exportar principalmente el mineral sin tallar ni engastar. Esto se presenta por la ausencia de sistemas alternativos en los procesos de talla y engaste y el alto costo comparativo de los mismos. Por ejemplo, mientras que tallar un quilate (Qt.), unidad de masa usada en las gemas preciosas equivalente a 0,2 g, cuesta en Colombia USD\$ 10, en el exterior USD \$ 0,50, de acuerdo con información suministrada por empresarios del sector.

En el caso de la producción de joyería por el método de engaste tradicional, un operario calificado puede colocar alrededor de 50 gemas por día y por el método de preengaste en cera, 2.000 o más. Al desarrollar el método de gemas preengastadas para la esmeralda colombiana, se incentivaría que el sector productor de esmeraldas redujera la exportación de gemas sin tallar al aumentar la demanda nacional de gemas talladas debido al incremento de la productividad de la joyería con esmeraldas y consecuentemente, el mejoramiento de su competitividad en el mercado mundial.

Colombia participa aproximadamente con el 50% del valor total del comercio mundial de esmeraldas y alrededor del 98% del volumen producido se exporta como piedras talladas, piedras engastadas y piedras en bruto, lo que representa entre 80 y 85 millones USD anuales, principalmente de piedra en bruto, de acuerdo con reportes de la Unidad de Planeación Minero-energética [2] y de Ingeominas [3]. De ser viable la implementación del método con esmeraldas colombianas, la trascendencia de sus resultados más allá del aspecto científico y tecnológico, porque seguramente, tendrá impacto para una importante cadena productiva colombiana que involucra la minería, talla de gemas y la joyería, con beneficios significativos en términos industriales, económicos y sociales.

## 1. DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO

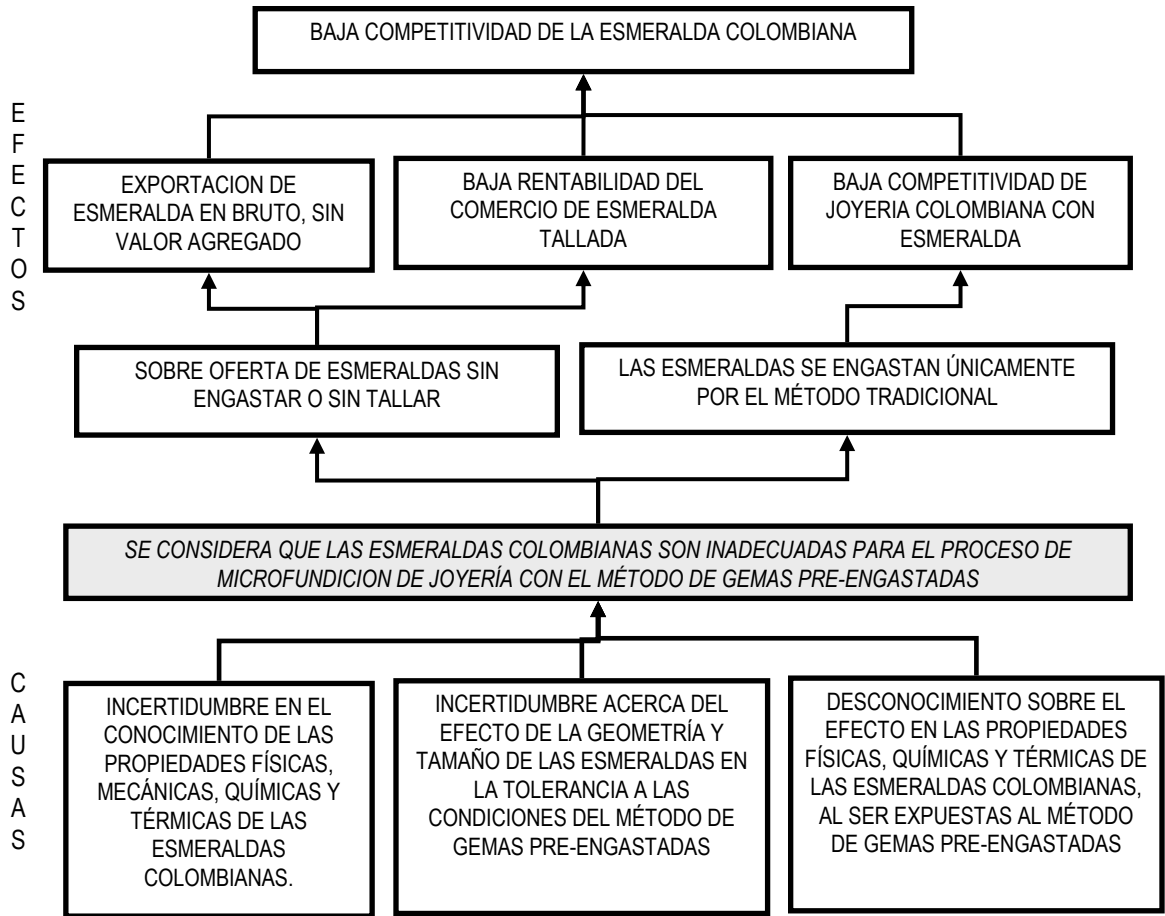
### 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las condiciones de formación, presencia de inclusiones y heterogeneidad estructural de las esmeraldas colombianas limitan su exposición a las temperaturas utilizadas industrialmente en el proceso de microfundición para otras gemas pre-engastadas; al someterse a calentamiento, pueden sufrir daños permanentes que van desde el cambio de color hasta la rotura. No hay reportes científicos ni experiencias documentadas de algún método diseñado para sus especiales características.

Las referencias del uso de esmeraldas para este método, no especifican si son naturales o sintéticas, ni cuál es su origen. [4]

El diagrama de la Figura 1 resume las causas y efectos de la no utilización de las esmeraldas en el método de gemas pre-engastadas, principalmente por el conocimiento limitado acerca de cómo el proceso afecta sus características. Esto trae como consecuencia que se sigan utilizando las técnicas tradicionales para el engaste de las gemas en joyería nacional, mientras que las piedras que se ofertan sin engastar se exportan sin tallar, propiciando limitaciones competitivas en el mercado mundial. Esta propuesta pretende aportar al aumento de la baja competitividad de la joyería colombiana con esmeralda, uno de los efectos explícitos en el diagrama.

**Figura 1. Diagrama causa – efecto del problema**



El problema se concreta en establecer la posibilidad de aplicar el método de gemas pre-engastadas a las esmeraldas colombianas talladas, principalmente aquellas de bajo costo, hasta USD 50/Qt, en cuyo segmento del mercado mundial no son suficientemente competitivas.

Teniendo en cuenta lo anterior, se planteó como hipótesis que al ser aplicado el método de gemas pre-engastadas para el proceso de micro-fundición a las esmeraldas colombianas, es posible preservar sus propiedades minimizando las

tensiones térmicas resultado de los gradientes de temperatura a que éstas son expuestas, mediante el control sistemático de las variables del proceso.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO PRINCIPAL**

Estudiar las variables que afectan las propiedades físicas, químicas, térmicas y microestructurales de las esmeraldas colombianas al ser sometidas a los esfuerzos mecánicos y condiciones térmicas del método de gemas pre-engastadas en el proceso de microfundición.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Evaluar las características físicas, químicas y térmicas de las esmeraldas colombianas
- Evaluar el efecto del proceso de microfundición sobre las propiedades físicas, químicas, térmicas y microestructurales de las esmeraldas.
- Determinar los efectos en las propiedades físicas, químicas, térmicas y microestructurales de las esmeraldas al someterlas a las condiciones del método de gemas pre-engastadas, diseñado para ser aplicado en las esmeraldas colombianas.

### **3. ESTADO DEL CONOCIMIENTO**

El proceso de microfundición con gemas pre-engastadas en cera ha sido aplicado mundialmente desde hace aproximadamente 20 años; en Colombia, principalmente en Santander, desde el año 2000 se ha extendido por los beneficios técnicos y económicos en la producción de joyería.

En sus inicios se utilizaron los materiales, insumos y operaciones del proceso de microfundición tradicional que fueron adecuados hasta obtener resultados satisfactorios. Por la rápida difusión de la técnica y sus beneficios, los fabricantes de insumos y materiales han desarrollado aleaciones maestras (ligas), revestimientos y gemas sintéticas especializadas para cada operación, lo que ha aumentado su fiabilidad al adecuar procesos específicos en cada caso.

Actualmente, al seguir fielmente las indicaciones para cada operación del proceso, se obtiene una eficacia superior al 95% con una importante reducción de costos para los productores de joyería, de acuerdo con lo expresado por los empresarios participantes en el proyecto.

#### **3.1 PROCESO DE MICROFUNDICIÓN CON CERAS PRE-ENGASTADAS**

El proceso de microfundición con gemas pre-engastadas en las reproducciones de cera presenta variables y complejidad adicionales a los procesos regulares de esta técnica, su uso está justificado por la reducción evidente de costo y tiempo requeridos en las etapas de engaste tradicional; sin embargo, una aplicación inadecuada puede redundar en costos altos y pérdidas irrecuperables de materiales.

### **3.1.1 Materiales Empleados en el Proceso de Microfundición con Gemas Pre- engastadas.**

**3.1.1.1 Metales y aleaciones:** Las aleaciones más apropiadas para el pre-  
engaste deben presentar *i)* baja contracción en la solidificación, *ii)* baja  
temperatura de fusión, *iii)* alta colabilidad y *iv)* debe observarse que el lento  
enfriamiento de la fundición no cause endurecimiento o transformaciones de fase  
inconvenientes.

Aleaciones con Ni aumentan la temperatura de fusión y velocidad de  
solidificación, con este elemento presente la porosidad por contracción en las  
zonas cercanas a las piedras es frecuente y puede presentarse reacción con  
restos de cera. [5]

El Si y el Zn reducen la oxidación, aumentan la consistencia estructural del metal y  
disminuyen el tamaño de grano. Debe tenerse precaución porque en valores  
críticos de concentración y en atmósferas oxidantes, sus efectos pueden ser  
contraproducentes. Al ser más pequeño el grano, su enfriamiento es más rápido  
[6]. El B es un elemento benéfico al aumentar la fluidez del metal. En general,  
para las aleaciones más utilizadas en joyería, la aplicabilidad del proceso se  
resume en la Tabla 1:

**Tabla 1. Aplicabilidad del proceso de microfundición con pre-engaste para aleaciones comunes de joyería. [7]**

ALEACIÓN	APLICABILIDAD	
	BUENA	MALA
Ag 925‰	X	
AuY 750‰	X	
Au W / G 750‰	X <sup>(a)</sup>	
Au R 750‰		X <sup>(b)</sup>
Au W / G / Y / R 300 - 583‰	X	
Au ≥ 833‰		X <sup>(c)</sup>

*<sup>(a)</sup>Solidificación rápida, es recomendable hacer árboles con longitud máxima de 6”*

*<sup>(b)</sup>Tiempo de enfriamiento prolongado ocasiona rotura y pérdida de brillo en la aleación*

*<sup>(c)</sup>Alta temperatura de fusión, requiere alta temperatura en el molde. Puede usarse colada en centrífuga para disminuir la temperatura del molde. Se hace referencia al color con las letras iniciales del inglés así: Y: amarillo, W: blanco, G: verde, R: rojo*

Es conveniente reutilizar como máximo el 50% de los retales y residuos metálicos, preferiblemente refinarlos antes de mezclarlos con los metales, retales y aleaciones normales. Para aleaciones de AuW es recomendable utilizar un máximo de 25% de retales. [8]

**3.1.1.2 Gemas:** No todas las gemas pueden ser utilizadas para este proceso, se corre el riesgo de rotura, cambio de color o de apariencia al ser expuesta a altas temperaturas.

En la Figura 2 se indican las partes de la gema en talla de brillante. La terminología es válida para todas las tallas y gemas.

Los criterios de selección son: Calidad, dimensión, limpieza, talla y por su naturaleza intrínseca

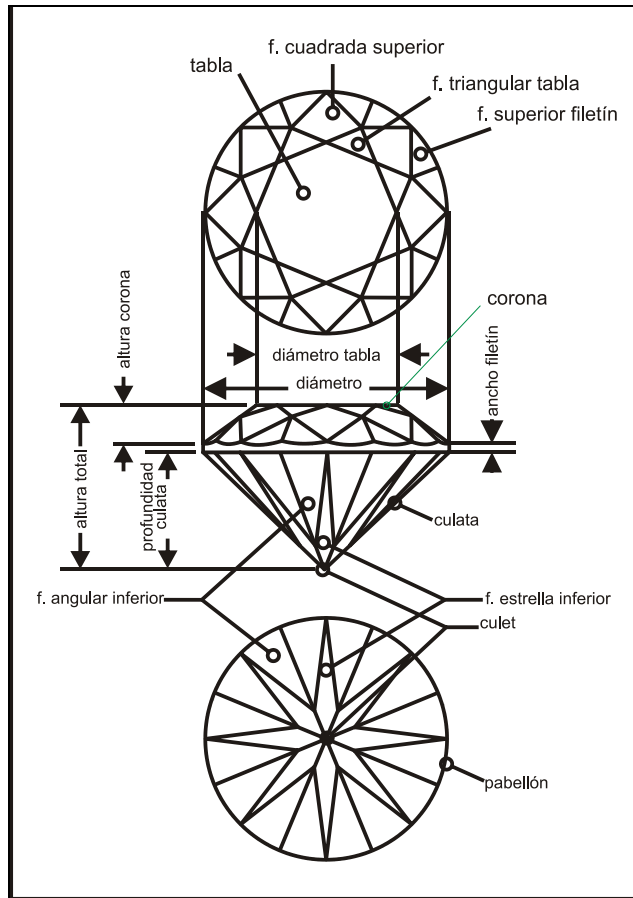
- **Calidad:** No debe utilizarse *i)* dobletes, donde la corona y la culata son de distinto material; *ii)* gemas de poca dureza, la dureza es un factor determinante ni *iii)* gemas con inclusiones o fracturas.

Es recomendable el uso de piedras limpias de buena calidad, las inclusiones pueden tener cambios físicos y/o químicos o romperse con el calor. Inclusiones de C menores pueden causar agrietamiento y rotura en las gemas. [9]

- **Dimensión:** Gemas con tamaño y costo importante no deberían ser utilizadas para este proceso, el riesgo de daño no compensa el ahorro del engaste tradicional; el uso de gemas calibradas facilita la operación de pre-engaste en cera, es importante conservar la homogeneidad de la talla y el diámetro.

Las gemas minerales son materiales cerámicos con baja conductividad térmica, en la medida que aumente el tamaño, mayor es el riesgo de rotura debida a la diferencia en la expansión térmica al ser las aristas calentadas más rápidamente, además se causa estrés en la estructura cristalina de la piedra ocasionando fractura.

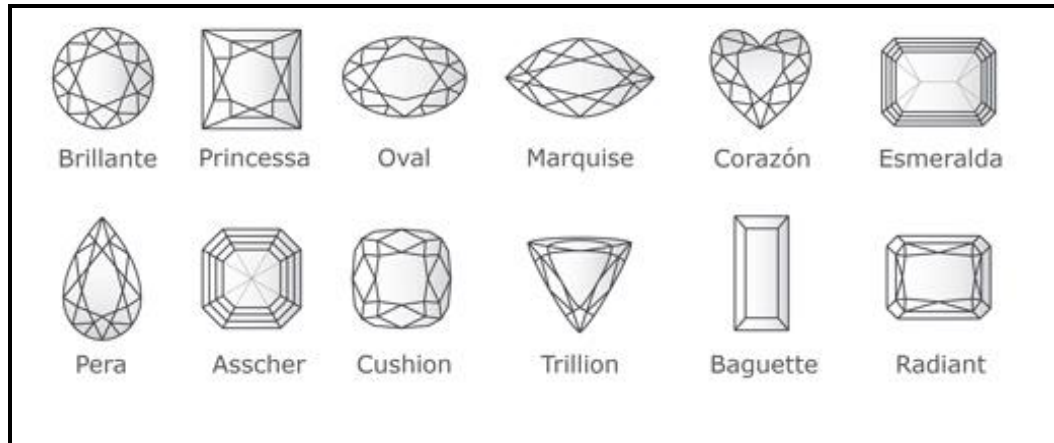
**Figura 2. Partes de una gema. [10]**



A manera de referencia, la Zirconia cúbica (Circonita o Zirconita;  $ZrO_2$ ) de diámetro de 2 mm resiste sin inconvenientes; por encima de 5 mm tiende a ser más susceptibles a los cambios térmicos ocasionándose roturas [5]; aunque existen referencias para gemas del mismo tipo que soportaron las condiciones del proceso con diámetro de hasta 12 mm [9].

- **Talla o corte:** Los diferentes tipos de corte se aprecian en la figura 3, la geometría es un factor crítico, las piedras con aristas en ángulo agudo (marquesa, baguette, princess, etc.) son más susceptibles de daño debido a la contracción localizada por el enfriamiento del metal.

**Figura 3. Principales tallas de gemas [11]**



Las gemas de corte en brillante o redondas, gracias a su geometría, presentan mejor tolerancia por la homogeneidad en los esfuerzos causados por la transferencia de temperatura, las aristas rectas presentan menor resistencia mecánica y son más susceptibles de fractura, como se muestra en la Figura 4.

- **Por su naturaleza:** Gemas de origen mineral, transparentes, naturales y sintéticas pueden ser engastadas: diamante, rubí, zafiro y tanzanita, entre otras. [4]

La turmalina o el peridoto y formas del berilo como la aguamarina y la esmeralda pueden ser utilizadas pero en condiciones extremadamente controladas [4, 6, 12]; aunque algunos autores consideran que la esmeralda no tolera este proceso. [7]

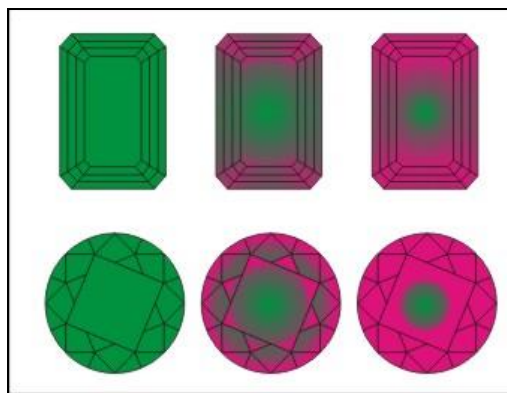
Las gemas de la familia del cuarzo, orgánicas y las que se conocen que son sensibles al calor no deben ser utilizadas, entre otras: lapislázuli, perla, turquesa, ópalo, coral, y ónix. No es conveniente usar gemas que cambian de color con el calor como la amatista, citrino o topacio azul. [4]

Con relación a las gemas sintéticas que se han desarrollado específicamente para el proceso, no están documentadas sus características físicas o químicas. El principal fabricante es Swarovsky con la marca Signity.

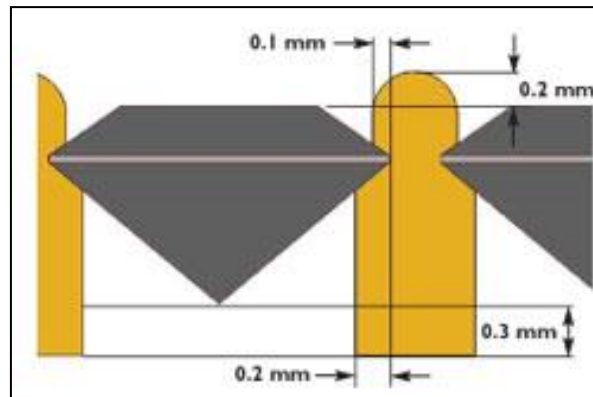
**3.1.2 Incidencia de los Sistemas de Fijación.** Los modelos deben tener la justa cantidad de metal en contacto con la piedra para que sea sostenida adecuadamente. En engaste con uñas (garras), cada una debe tener las muescas hechas en el modelo inicial para que las reproducciones en cera sujeten apropiadamente la gema, estas uñas necesitan la mínima longitud y tamaño para reducir el espacio entre la cera y la gema, manteniendo la adecuada tensión sobre la gema en el proceso de revestido. Por ejemplo, en la Figura 5 se describe las medidas recomendadas para una gema de 2 mm de diámetro. Estas tolerancias son posibles con los actuales equipos de prototipado de alta precisión.

El aspecto crítico es la tolerancia en las dimensiones del engaste para que la sujeción de las gemas, la escala reducida exige mayor precisión; a manera de referencia, para gemas de 2,5 mm de diámetro, debe penetrar el filetín (borde perimetral de la gema, ver figura 2, en el canal unos 0,35 mm.

**Figura 4. Transferencia de calor en gemas en corte redondo y esmeralda**



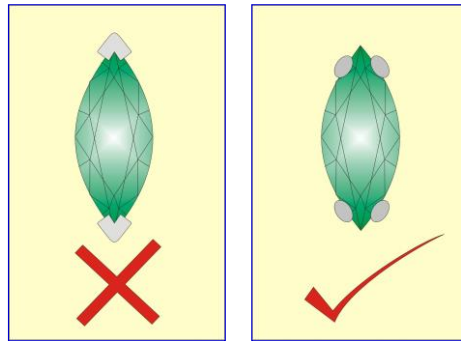
**Figura 5. Medidas recomendadas para el engaste de una gema de 2 mm de diámetro [13]**



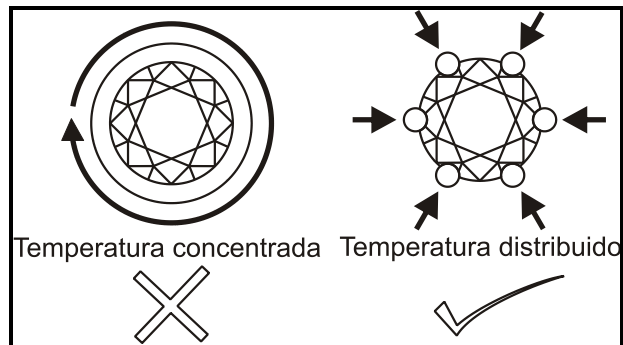
Las aristas son puntos críticos, es conveniente reducir su exposición al choque térmico por la entrada del metal fundido y a la contracción por solidificación, Al ubicar las garras o uñas, debería evitarse el contacto directo entre la arista y la garra, como en la Figura 6. En cortes como Marquesa, Pera, Trillion, Trilliant y Princess se reduce el riesgo de rotura si las aristas agudas no son expuestas directamente al choque térmico causado por el metal fundido.

Es recomendable reducir el área de contacto entre el metal y la gema, reduciendo la exposición a temperatura y a las fuerzas de contracción, como se muestra en la Figura 7:

**Figura 6. Ubicación recomendada de uñas en gemas con aristas agudas**

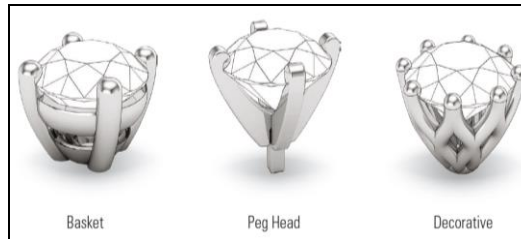


**Figura 7. Reducción de la exposición a efectos de la temperatura [14]**

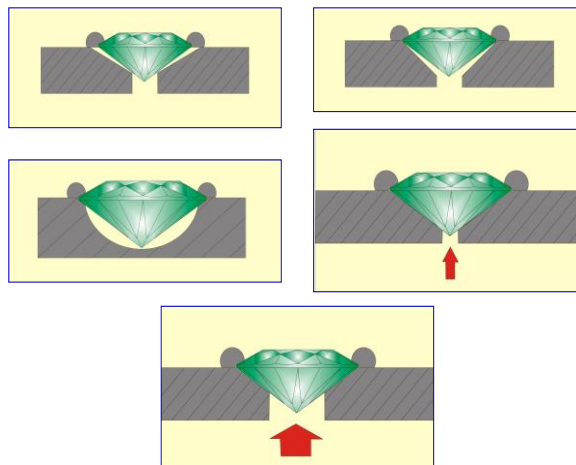


Debe dejarse una leve separación entre las gemas, cuando se encuentran cerca una de otra; al solidificarse el metal se contrae y pueden entrar en contacto ocasionando rotura. En engastes al carré, el modelo debe tener la muesca para que entre el filetín de la gema en el canal de la pared.

**Figura 8. Distintos tipos de engaste en uñas [15]**



**Figura 9. Deficiencias y acierto (imagen inferior) en el diseño del engaste de una gema para el proceso de pre-engaste**



Uñas demasiado largas dificultan la adecuada posición en la piedra, requieren mayor tiempo de acabado y aumentan la posibilidad de porosidad al estar en contacto con las gemas que disipan el calor, ver Figura 8.

Cada engaste debe tener orificios posteriores con tamaño ligeramente menor que el de la piedra y además la conicidad debe ser exacta para que la gema entre a presión y no queden espacios que serían llenados por revestimiento, lo que causaría oclusiones en el metal. Estos espacios también pueden ocasionar la pérdida de las piedras dentro del proceso de revestido, si estas resultasen

desplazadas de su posición, la imagen final de la Figura 9 esquematiza la manera correcta del engaste.

**3.1.2.1 Elaboración del modelo:** La calidad del modelo afecta directamente la calidad del resultado final. Las omisiones y errores en la microfundición con pre-engaste pueden ser costosísimos si no es un proceso pensado y controlado totalmente desde el inicio hasta el final.

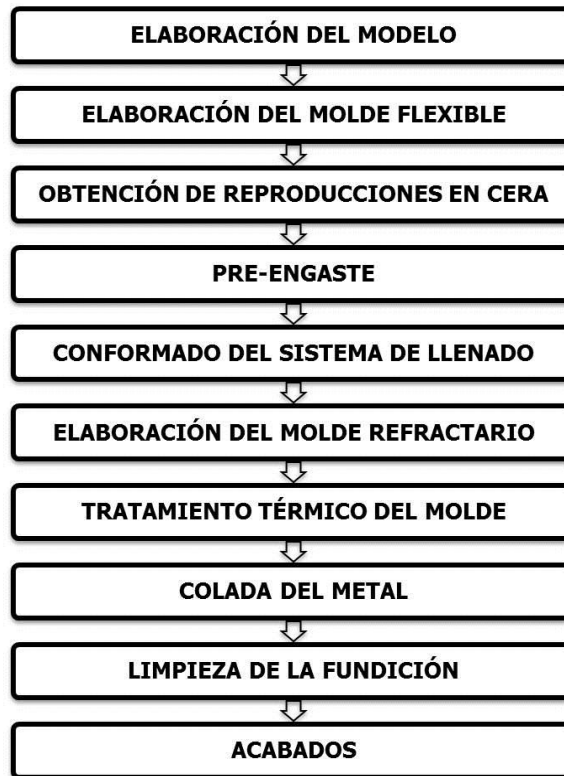
Las reducciones en las dimensiones ocurridas durante la obtención del molde, la inyección de las reproducciones de cera y la solidificación del metal tienen un impacto crítico en el proceso, ocasionadas por la contracción de los materiales.

El modelo requiere un control estricto en sus dimensiones y tolerancias para mantener la integridad de las gemas y la calidad de los resultados, debe permitir que la gema quede engastada de una manera fácil y segura a pesar de las contracciones producidas en el proceso.

Es recomendable usar temperaturas del molde para la colada menores a las utilizadas normalmente [7], deberían usarse alimentadores con un diámetro mayor que facilite una alimentación adecuada en el proceso de colada.

Un buen sistema de alimentación debe proveer de un rápido y direccionado llenado con una progresiva solidificación del metal. En condiciones ideales y para dar un ejemplo, en un anillo de mujer el orden de solidificación sería: Las uñas o garras de la gema, los hombros del anillo, el aro, el ataque de la pieza, el alimentador principal y el botón del reservorio. El sistema debe ser diseñado para una solidificación progresiva.

**Figura 10. Proceso de microfundición con pre-engaste.**



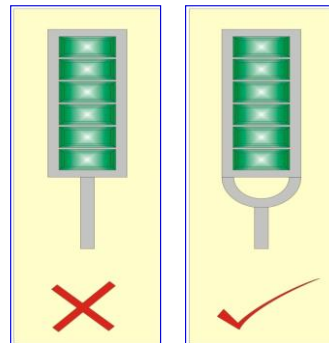
Se presenta un componente adicional: las piedras funcionan como difusores de calor. La entrada y recorrido del metal en los engastes hace más crítico el llenado porque los sucesivos espacios agudos y amplios crean una turbulencia adicional dificultando el llenado en estas partes; es recomendable colocar alimentadores cercanos a donde se encuentran ubicadas las piedras como en la Figura 11; pueden ser necesarios múltiples alimentadores para suministrar el metal fundido dentro de los finos canales que quedan dentro de las piedras.

En el momento de la colada, el metal fundido puede mover y/o desalojar las gemas de su posición. Los alimentadores deben buscar evitar esta posibilidad y optimizar el llenado como se muestra en la Figura 12.

**Figura 11. Ubicación del ataque cercano a las gemas [13]**



**Figura 12. Alimentación recomendada de gemas engastadas al carré**



**3.1.2.2 Elaboración del molde flexible:** Son utilizados los mismos tipos de materiales de los procesos tradicionales para la elaboración de los moldes, con idénticos parámetros de trabajo.

Dos tipos de técnicas se usan para polimerizar el molde: *i)* con el modelo en su interior perfectamente acabado y sin piedras y *ii)* para gemas con tamaño superior a 5 mm de lado o diámetro, polimerizar el molde con el modelo y la gema engastada, esto posibilita colocar la gema antes de la inyección y que quede engastada luego de esta etapa del proceso, esta técnica se conoce como *stone in mold*.

Las líneas de corte deben realizarse en sitios distintos a donde se asienta o apoya la piedra al ser engastada, preferiblemente en las aristas de la pieza donde puedan ser más fácilmente eliminadas eventuales rebabas.

**3.1.2.3 Obtención de las reproducciones en cera:** Puede ser posible usar la mayoría de los tipos de cera para inyección. Sin embargo, es necesario que tenga elasticidad suficiente para que la gema entre y quede en su sitio. La cera debería tener un color que lo diferencia fácilmente de las piedras y que facilite la observación de los defectos.

**3.1.2.4 Pre-engaste:** Las ceras deben utilizarse en el menor tiempo luego de haberse solidificado adecuadamente. Las reproducciones en cera con varias horas de haber sido inyectadas, se tornan frágiles y pueden romperse al intentar introducir las piedras en el sitio de engaste. Si la gema es colocada muy pronto, puede causarse una distorsión de la reproducción y un engaste deficiente.

Una vez la reproducción en cera se ha estabilizado a la temperatura ambiente y pasado los controles de calidad, con la ayuda de una espátula pequeña o una varilla con una superficie plana lisa humedecida se busca que se adhiera la gema para ser presionada dentro de la cera introduciéndola por el culetín dentro del espacio para el engaste.

Cuando hay variabilidad en la longitud del cono o el diámetro de la gema, es conveniente calentarla levemente para que se acomode totalmente en el orificio. Luego debe limpiarse la superficie de la piedra con un solvente para cera.

Si se utilizan herramientas calientes para preparar una reproducción, debe prevenirse la adición de una película de cera en la parte posterior de la gema, esto ocasionaría su oscurecimiento luego de la colada del metal.

La culata y la tabla de la piedra en la reproducción de cera deben estar totalmente limpias, expuestas y sin rebabas. Los pequeños granos colocados en las reproducciones deben ser diseñados para asegurar la piedra y nivelarla convenientemente.

**3.1.2.5 Conformado del árbol o sistema de llenado:** A mayor temperatura del molde, dentro de los rangos permisibles, mayor es la facilidad de su llenado pero también las gemas son más susceptibles de daño.

Para coladas al vacío, sistemas de llenado de 15 cm de altura son los indicados para ciclos de tratamiento térmico a *baja temperatura* y de 25 cm para ciclos a *alta temperatura*, para los que se requieren gemas que toleren el calentamiento [7]. Los cilindros para colada en centrífuga pueden ser sometidos a ciclos para baja o alta temperatura en las dimensiones normalmente utilizadas.

Es recomendable colocar las primeras filas con las piezas con piedras unos 20 mm por encima de la mazarota cuando se conforme el sistema de llenado. Es más conveniente utilizar árboles un poco más pequeños cuando se trate de oro blanco.

A manera de referencia, en cilindros de 30 cm de longitud, es recomendable utilizar árboles de hasta unos 25 cm como máximo. La efectividad del proceso puede disminuir en árboles más largos.

**3.1.2.6 Elaboración del molde refractario:** Los compuestos comunes de los revestimientos para fundición son una mezcla del 25-30% de sulfato de calcio dihidratado  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (yeso) que actúa como aglutinante y 70-75% de sílice, como material refractario en forma de cuarzo y cristobalita- $\beta$  [16]. Para el proceso de pre-engaste pueden utilizarse revestimientos regulares, especiales o regulares con aditivos.

- Revestimiento para árboles con gemas preciosas: Existen en el mercado revestimientos especiales para este tipo de gemas, fabricados con aditivos químicos que las protegen. Debe seguirse rigurosamente las indicaciones según el fabricante. Si se usan revestimientos regulares, para fundición con diamantes, se recomienda adicionar al revestimiento un 2% de ácido bórico en peso a la mezcla de revestimiento, este compuesto disminuye el efecto de la exposición a atmósferas oxidantes.
- Revestimiento para árboles con gemas no preciosas: Para piedras comunes, que soporten la temperatura del proceso, puede utilizarse los revestimientos regulares o especiales para este propósito. El proceso de mezclado es el utilizado normalmente y al adicionar el revestimiento líquido debe tenerse precaución de no golpear las piedras porque puede desplazarlas.
- Aditivos para revestimiento regular: El ácido bórico es un excelente protector para las gemas de la oxidación durante el tratamiento térmico, no altera los parámetros de trabajo determinadamente. El ácido bórico no es conveniente para todas las gemas y por el contrario perjudica la zirconia cúbica, muy usada en este proceso [17].

Los cilindros deben dejarse en reposo por al menos 2 horas antes de iniciar el ciclo de descerado.

**3.1.2.7 Tratamiento térmico del molde:** La zirconia cúbica es una gema que puede someterse a los procesos normales de tratamiento térmico y de colada sin ser afectada. No son necesarios aditivos, ya que podrían conducir a un cambio en el color. Esta gema y distintas piedras sintéticas: pueden llegar a temperaturas entre 680 – 732 °C [17]. En el caso de los diamantes, se ha encontrado que soportan temperaturas entre 565 - 625 °C; en 650 °C sufren modificaciones en su estructura cristalina en un ambiente oxidante [18]. Estos daños son permanentes. Se debe utilizar aditivos para reducir la cantidad de oxígeno.

Además de conocer las características de las gemas al ser sometidas al calentamiento, también es importante pensar en el proceso de descerado. No hay un consenso acerca del aporte del descerado que comúnmente se hace en vapor, mientras algunas fuentes lo consideran benéfico para el proceso [6,7,18] otros autores no lo recomiendan al considerar que se corre el riesgo de que el vapor elimine los aditivos que protegen las piedras. [5]

Otra desventaja del descerado con vapor es la fragmentación de los cristales de sulfato de calcio en la superficie del revestimiento expuesta al vapor. En el momento de la colada, esta superficie entra en contacto con el metal fundido. El efecto de fragmentación puede aumentar la reactividad de los cristales de sulfato de calcio favoreciendo la formación de porosidad por gas. [16]

Se utilizan 2 métodos básicos de descerado, con tiempo de sostenibilidad máxima a baja temperatura y a temperatura estándar [7], estos se muestran en las tablas 2 y 3, respectivamente. En ambos casos las transiciones de temperatura deben ser lentas, con una tasa de incremento de 3-5 °C /min:

**Tabla 2. Tratamiento térmico a baja temperatura [19]**

Temperatura °C	Tiempo (h)
150	2
260	2
400 – 480	10 - 14

**Tabla 3. Tratamiento térmico SRS Stonecast [7]**

Temperatura °C	Tiempo (h)
180	3
220	3
375	3
550	2
630	6-9

El uso de hornos con sistemas de ventilación forzada reduce la deposición de gases contaminantes en el sistema [9]. Es benéfico para el proceso al final del tratamiento térmico voltear el cilindro, con el cono de alimentación hacia arriba por al menos media hora para favorecer la eliminación de residuos gaseosos.

**3.1.2.8 Colada del Metal:** Para la joyería con piedras pre-engastadas en cera puede ser utilizado cualquier método de colada del metal, sin embargo los sistemas asistidos con vacío son preferibles al disminuir el efecto de la turbulencia sobre las gemas [5,7]. Para AuW es recomendable un equipo con vaciado por centrífuga con sistema de vacío en el molde. [20]

El mejor equipo para este proceso es el que pueda ofrecer un mayor control de todas las variables, en especial de la temperatura del metal y de los cilindros. La temperatura del metal debe ser la menor posible para disminuir el efecto del choque térmico en la colada. Los crisoles de grafito son mejores para las

aleaciones con contenido de Cu. Los crisoles cerámicos son más convenientes para usarse con Ni y Pd. Los crisoles de grafito tienden a reducir la posibilidad de la oxidación en el metal, pero si la superficie en contacto con la aleación es recubierta totalmente con ácido bórico, se vuelve totalmente inerte y no reduce la oxidación. Por otra parte, el ácido bórico puede arrastrar los óxidos y sulfatos que afectan el metal.

Se requiere metal totalmente limpio, desoxidado. Los óxidos y sulfuros de metal contaminado ocasionan incremento en la viscosidad de la aleación fundida y disminuyen la fluidez en los puntos críticos que se han analizado, la reacción con el revestimiento favorece su descomposición liberando gases de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ , que en la presencia del C de la cera en el revestimiento forma  $\text{CO}_2$ . El calor del metal fundido inicia esta reacción luego que ha sido colado. Los aditivos reducen este efecto. [6]

Es conveniente dejar que durante al menos un minuto el vacío actúe sobre cilindro con el metal ya colado para que remueva la mayor cantidad de gas y se equilibre la temperatura. Los fabricantes de revestimiento recomiendan dejar los cilindros enfriar lentamente hasta temperatura ambiente, luego de la colada. No debe acelerarse el enfriamiento porque puede fracturar las piedras.

**3.1.2.9 Limpieza de la Fundición:** El cilindro debe tener un enfriamiento adecuado antes de la eliminación del revestimiento. Sumergir en agua un cilindro caliente puede romper las piedras y dañar las piezas en metal. Un enfriamiento apropiado debe permitir que el cilindro se tome con las manos, esto puede tomar varias horas dependiendo del tamaño.

Un proceso sencillo de limpieza es el siguiente: Dejar enfriar el cilindro al menos 2 horas antes de limpiar el revestimiento, para agilizar el enfriamiento de los cilindros, se puede utilizar un ventilador de aire por unas 3 - 4 horas;

posteriormente, golpear con un mazo de caucho suavemente sobre la mazarota hasta que sea extraído el árbol del cilindro, este se sumerge dentro de agua y se limpia normalmente con ayuda de agua a presión. Puede utilizarse bombos magnéticos para eliminar restos de revestimiento

Un buen desoxidante químico ayuda con la eliminación del revestimiento, se debe verificar previamente la resistencia química de las piedras a cualquier componente.

**3.1.2.10 Acabados:** Son aplicables los procesos de acabado superficial estándar: desbarbado, limado, lijado y abrillantado; teniendo prevención de no exponer las gemas a abrasivos con mayor dureza que la suya.

## **3.2 LA ESMERALDA**

El mineral berilo es un ciclosilicato de Be y Al. El berilo puro es incoloro, pero a menudo está tintado por impurezas, siendo posibles los colores verde (figura 13), azul, amarillo, rojo y blanco. En la década de 1790, Louis Nicolas Vauquelin, descubridor del Cr, demostró que la esmeralda y berilo eran esencialmente el mismo compuesto químico; en concreto, las esmeraldas contenían Cr [41].

**Figura 13. Esmeralda originaria de Muzo, Colombia. Tamaño: 1,5 x 0,5 x 0,4 cm [21]**



Colombia es el país que aporta la mayor cantidad de estas valiosas gemas a nivel mundial (entre el 50 y el 60%). Brasil cuenta con cerca del 10% de la producción mundial de esmeraldas, sin embargo, se han encontrado minas en otros países como Afganistán, Australia, Austria, Bulgaria, China, India, Madagascar, Namibia, Nigeria, Pakistán, Sudáfrica, España, Tanzania, Estados Unidos y Zimbabue. [22]

La calidad de la esmeralda depende de cuatro características: el color, la transparencia, la calidad de la talla y el peso. No obstante, el color prevalece notablemente sobre los demás parámetros. Las piedras más preciadas son de color verde intenso, mientras que los colores pálidos o demasiado oscuros, los matices azules o amarillos disminuyen su valor de forma significativa.

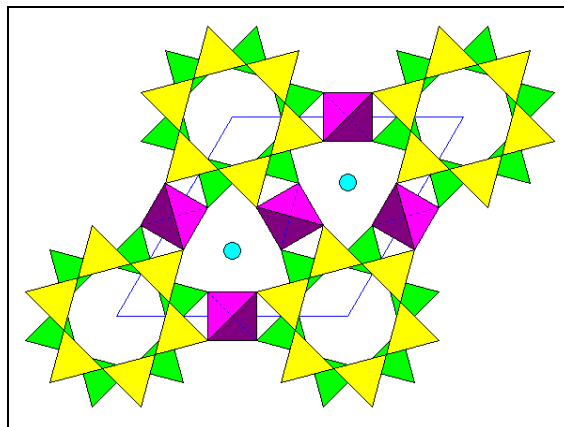
**3.2.1 Generalidades del Berilo:** El berilo es una mena del metal berilio, presenta distintas variedades que se deben a variaciones en su composición química en términos de impurezas; es esto mismo lo que le da su cualidad de alocromático. La principal importancia está restringida a su alta valoración comercial como gema.

Los cristales hexagonales de berilo pueden ser muy pequeños o alcanzar un tamaño de varios metros; pertenece al sistema cristalográfico hexagonal, las dimensiones de la celda unitaria son  $a = b = 9.200 - 9.220 \text{ \AA}$  y  $c = 9.187 - 9.249 \text{ \AA}$ . Su estructura cristalina se define como anillos de tetraedros de Si-O unidos por tetraedros que contienen Be y octaedros de Al generando una estructura tetraedral con canales abiertos paralelos al eje c [23]. La composición del Berilo está representada en la Figura 14: Los triángulos amarillos y verdes representan los tetraedros de  $\text{SiO}_2$  (67%) a distintos niveles; los purpura son tetraedros de BeO (14%) y los azules son poliedros de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (19%).

Los espacios del canal vertical del hexágono pueden ser ocupados por elementos alcalinos como Li, Na, Rb o moléculas neutras de  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{CO}_2$ .

El berilo es un compuesto relativamente raro, debido a que hay muy poco berilio en la corteza terrestre ya que deben presentarse condiciones geológicas y geoquímicas muy inusuales para encontrar Be y Cr y/o V. Algunos estudios de depósitos de esmeralda muestran que en la mayoría de los casos es necesario la combinación de varios mecanismos (magmático, hidrotérmico y metamórfico) para lograr el contacto del Be con los elementos cromóforos.

**Figura 14. Vista paralela al eje c en un diagrama esquemático del berilo [24]**



**3.2.2 Formación de las Esmeraldas.** Las esmeraldas pueden tener diversos orígenes geológicos:

Hidrotermal: Particular de Colombia, se encuentran en lutitas negras bituminosas intercaladas con calizas, cristalizan en vetas con calcita, albita, cuarzo y pirita.

Metamórfico. En el resto del mundo, en zonas de metamorfismo pneumatolítico de contacto, en los contactos de pegmatitas con esquistos y rocas metamórficas con cromo, y en zonas metamorfismo de contacto con influencia hidrotermal. [25]

Los depósitos colombianos fueron formados por un proceso cinemático de dos etapas, en el que el movimiento tectónico afectó los dos bordes de la cordillera oriental, permitiendo la formación de planos desprendidos subterráneamente y pliegues inducidos por las fallas. La primera etapa se caracterizó por el desprendimiento de los planos, favoreciéndose la circulación de fluidos hidrotérmicos que indujeron la albitización y calcitización de la roca de esquisto (roca carbonífera); esta etapa fue acompañada por el desarrollo de un sistema de vetas compuesto por calcita y pirita fibrosa. La segunda etapa es marcada por la formación de brechas a lo largo de las fallas. Se caracterizó por la propagación de las brechas y llenado del grupo de vetas con moscovita, albita, calcita y dolomita romboédrica, pirita y finalmente por la precipitación de fluorita, apatita, parisita, dolomita, esmeralda y cuarzo.

Los depósitos en Colombia son muy inusuales, porque no hay evidencia de actividad magmática y han sido considerados, hasta los últimos años, únicos en el mundo, se encuentran relacionados con ambientes de granito pegmatita [26]. Sin embargo, hay reportes geológicos y geoquímicos que indican que los depósitos de esmeraldas de Afganistán, localizados en el Valle de Panjshir, se formaron por lixiviación de evaporitas, tal como es el caso de los depósitos de esmeraldas en Colombia. [27]

Las esmeraldas colombianas están localizadas en dos cinturones que hacen parte de los flancos oriental y occidental de la Cordillera Oriental. El cinturón oriental comprende los distritos de Gachalá, Chivor y Macanal; el cinturón occidental contiene los distritos de Peñas Blancas, Coscuez, Muzo, La Pita y Yacopí; en donde se distinguen dos edades de formación, la primera de 38 a 32 Ma en la zona occidental y 65 Ma. [28]

Las condiciones de formación de las esmeraldas colombianas, dependen de la zona geográfica: En la Cordillera Oriental (Quipama – Muzo) fue a una presión de 1.1 Kb y temperaturas entre 290° - 360 °C; en el Distrito de Gachalá entre 1,3 y 1,5 Kb de presión y entre 300° y 350 °C; y en San Antonio de Yacopí entre 300 y 350 °C y a presiones entre 900 y 1000 b [1]. Otros análisis complementarios indican que la temperatura de formación de la esmeralda es estimada por estudios microtérmicos en 300°C. [29]

Las esmeraldas se forman como resultado de un crecimiento hidrotérmico asociado con la actividad tectónica [30]. Un buen número de estudios [31] señalaron que los primeros fluidos hidrotérmicos se deben a un proceso de evaporación y que a una temperatura de 325°C se daba la precipitación de la esmeralda en los depósitos de Muzo [32]. Estudios posteriores de la mina Coscuez, observaron que se formaron a una temperatura entre 290 y 360°C y presiones entre 1.06 y 1.12 Kbars. [33]

### **3.2.3 Propiedades de Las Esmeraldas**

**3.2.3.1 Composición Química:** La esmeralda, como variedad del berilo, pertenece a la clase de silicatos en forma de anillo. Su composición, y en particular la de las esmeraldas colombianas, es muy heterogénea. A manera de ejemplo, en la Tabla 4 se muestra las composiciones promedio obtenidas de dos

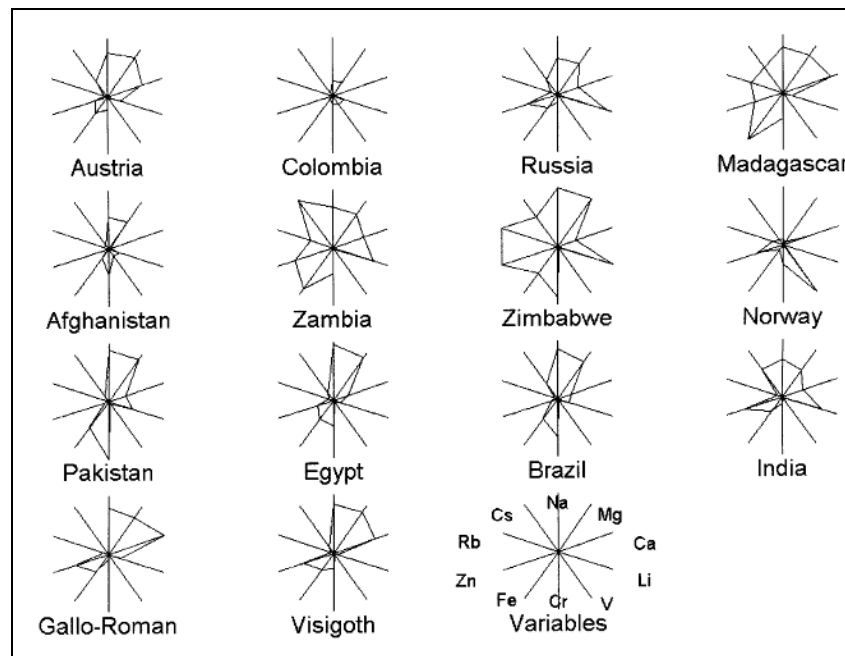
minas colombianas, Achiote y Muzo ubicadas en el noroeste de Bogotá entre los años 1972 y 2006. [34]

**Tabla 4. Composiciones de esmeraldas tomadas de la literatura. En las minas de Achiote y Muzo (Colombia) entre 1972 y 2006.**

Componente	Achiote (72-88)	Muzo (72-91)	Muzo (2006)
SiO <sub>2</sub>	65.01	65.15	63.71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.21	18.17	18.24
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.08	0.40
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	0.07	0.27
BeO	13.26	12.93	12.82
MgO	0.97	0.65	0.64
CaO	0.15	-	-
MnO	0.02	-	-
FeO	0.32	0.10	0.1
Na <sub>2</sub> O	0.89	0.56	0.46
K <sub>2</sub> O	0.08	0.02	-
Cs <sub>2</sub> O	-	-	-
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>0.93</b>	<b>1.32</b>	<b>1.23</b>
Total	100	98.92	98.69
Si <sup>4+</sup>	5.93	5.95	5.893
Al <sup>3+</sup>	1.96	1.96	1.988
V <sup>3+</sup>	-	0.006	0.03
Cr <sup>3+</sup>	0.01	0.005	0.02
Be <sup>2+</sup>	2.90	3.00	3
Mg <sup>2+</sup>	0.13	0.092	0.108
Ca <sup>2+</sup>	0.02	-	-
Mn <sup>2+</sup>	0.00	-	-
Fe <sup>2+</sup>	0.02	0.01	0.008
Na <sup>+</sup>	0.16	0.09	0.082
K <sup>+</sup>	0.01	0.003	-

La Figura 15 resume la composición elemental de la misma muestra de esmeraldas, en ella se observa que la esmeralda colombiana es la que presenta, en general, menores trazas de elementos.

**Figura 15. Contenido de trazas de elementos encontradas en esmeraldas de distintos países de origen [35]**

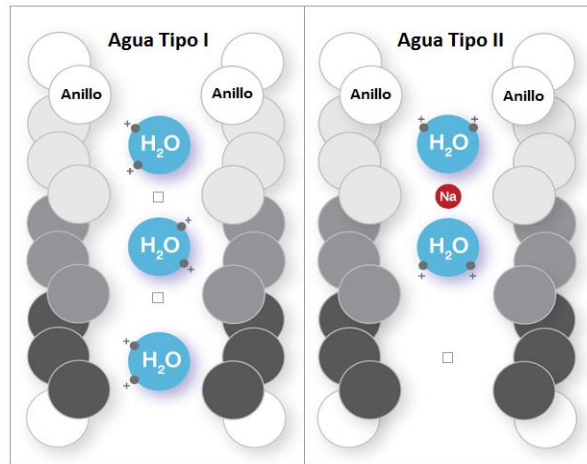


**3.2.3.2 Importancia de las moléculas de agua incorporadas en las esmeraldas:** La presencia de  $\text{OH}^-$  puede afectar la difusión y las propiedades dieléctricas de la esmeralda [36]. La existencia de agua dentro de la estructura puede modificar a fondo una amplia variedad de propiedades importantes incluyendo: las condiciones de fusión, módulo de compresibilidad (resistencia a la compresión), y procesos de transición de fase.

El calentamiento de la gema afecta su composición. Estudios realizados en 1984 [37], demostraron que luego del calentamiento del berilo por encima de 400°C y después de la liberación de las inclusiones fluidas, el agua es fraccionada en un estado no enlazado de moléculas gaseosas que son confinadas en los canales vacíos. Temperaturas cercanas a 800°C producen la liberación total del agua dentro de los canales [38] y se produce un fraccionamiento isotópico mínimo durante la deshidratación [39].

En las esmeraldas, las moléculas de agua se encuentran dentro de los canales formados por el apilamiento de los anillos de su estructura y se denominan de dos maneras, moléculas de agua Tipo I y Tipo II [40]. Estas designaciones dependen de la orientación de las moléculas de agua; en el primer caso, las moléculas se encuentran solas y el “vector” H-H es paralelo al eje plano de los tetraedros  $\text{SiO}_4$  apilados de la esmeralda; en el Tipo II, las moléculas de agua se asocian con iones alcalinos cercanos forzando el vector H-H en sentido perpendicular al eje plano del arreglo del cristal como se observa en la Figura 16. Estudios complementarios indicaron que en el berilo rico en elementos alcalinos, los grupos OH interactúan con los cationes alcalinos dentro de los canales, lo que genera un dominio del agua Tipo II, sobre la de Tipo I [41].

**Figura 16. Representación de la estructura de la esmeralda (vista perpendicular al eje c), donde se muestra los anillos  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$  apilados. Las moléculas de agua dentro de los canales son clasificadas como tipo I o tipo II, de acuerdo a su orientación relativa a la estructura del berilo [42]**



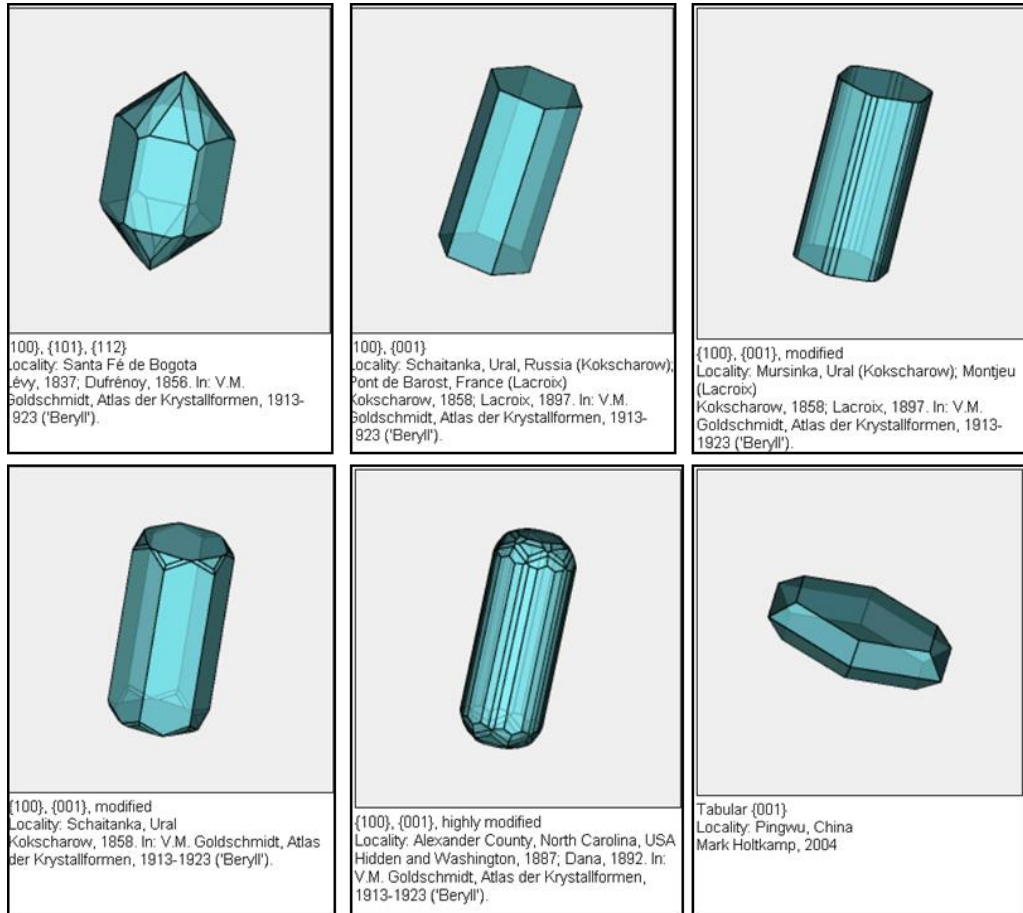
La esmeralda tiene un amplio rango de estabilidad; el límite más bajo en la presencia de agua está entre 200 y 350°C, dependiendo de la presión y minerales coexistentes. Sin embargo, las relaciones entre el punto de fusión y la estabilidad a altas temperaturas aún no es del todo clara, principalmente porque la esmeralda puede contener cantidades importantes de  $\text{H}_2\text{O}$  en las posiciones de los canales, y el agua tiene un efecto importante en la estabilidad [43]. Otros constituyentes del canal como Na pueden tener un efecto similar.

Cuando una esmeralda es sometida a un calentamiento a altas temperaturas, las moléculas de agua e inclusiones dentro de los canales exhiben dos comportamientos principalmente. El primero, corresponde a la desintegración de inclusiones fluidas entre 200 y 550°C, con una máxima velocidad de eliminación por encima de 400°C, especialmente de agua. La segunda situación, consiste en la abertura de los canales y la liberación de la mayor parte de  $\text{H}_2\text{O}$  entre 600 y 1100°C, con una máxima velocidad cerca de los 900°C. [28]

**3.2.3.3 Características Físicas:** El hábito del berilo es prismático y desarrolla cristales hexagonales de aspecto columnar, generalmente combinando cara de primer orden (1010) de prisma hexagonal y el pinacoide básico (0001) con terminaciones algunas veces modificadas por pequeñas pirámides hexagonales. Las combinaciones más frecuentes son: poliedro fundamental de primer orden (6 caras) y pinacoide básico (1010); prisma hexagonal de segundo orden (6 caras) y pinacoide básico (1120); prisma dihexagonal (12 caras) y pinacoide básico (2130); bipirámide hexagonal de primer orden (12 caras)(1011); bipirámide hexagonal de segundo orden (12 caras)(1122) y por último bipirámide dihexagonal (24 caras)(2131) [44]. Las imágenes digitales tridimensionales de la Figura 17, representan algunas de ellas.

Dentro del sistema hexagonal el berilo pertenece a la clase cristalina  $6/m\ 2/m\ 2/m$  la que representa, un eje de orden 6 en el eje c con un plano perpendicular al eje, un eje de orden 2 en cada una de los otros tres ejes cristalográficos con un plano de simetría perpendicular a cada uno también y el último símbolo representa un eje de orden dos con un planos perpendicular para cada bisectriz de los ejes cristalográficos entre  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$ . Dentro de la esta clase el berilo pertenece al grupo espacial:  $P6/mmc$ .

**Figura 17. Distintas estructuras de Berilos. [45]**



**3.2.3.4 Propiedades Ópticas:** Existen tres mecanismos principales asociados al origen de la coloración en los minerales preciosos: [46]

- **Iones metálicos**

La causa más común de las diferentes coloraciones en los minerales es la presencia de iones metálicos (elementos cromóforos) los cuales inducen el color. Los colores son el resultado de la absorción de ciertas longitudes de onda de la luz visible.

Dentro de los elementos más sobresalientes en la inducción del color en las piedras preciosas se encuentran el Cu, Ni, Cr, V, Mn, Fe, Co, y Ti. El cobre por ejemplo, produce el color verde en la malaquita, como también el color azul de la azurita. Este tipo de iones generalmente contienen electrones desapareados en los orbitales d o f [47], lo que permite que los electrones desapareados puedan ser fácilmente excitados por la energía de la radiación visible. El estado de valencia o carga de un ion influye en el color del mineral debido a la probabilidad de ocurrencia de ciertas transiciones electrónicas. Un ejemplo es la presencia de Mn en el berilo; el  $Mn^{2+}$  produce una tonalidad rosa brillante (morganita), mientras que el  $Mn^{3+}$  genera un color rojo brillante [22]. Otros factores que afectan el color de las gemas que contienen elementos cromóforos son los átomos vecinos cercanos, la coordinación del ion (el número de átomos que rodean el ion), y la simetría local.

- **Transferencia de carga**

Los procesos de transferencia de carga se producen cuando hay saltos de electrones de un átomo a otro. Esta transferencia electrónica puede ocurrir entre un ion y sus vecinos más cercanos e incluso sus vecinos próximos más cercanos (este proceso se conoce como transferencia de carga de intervalencia). El berilo amarillo (heliodoro) es el resultado de la interacción del  $Fe^{3+}$  con átomos de oxígeno vecinos más cercanos. La transferencia de carga de intervalencia entre el  $Fe^{2+}$  y  $Ti^{4+}$  da al zafiro su distintivo color azul. [22]

- **Centros de color**

Los centros de color son defectos causados por la absorción de luz. Los defectos son causados por radiación natural o artificial e incluyen las vacancias (ausencia de átomos), átomos extra, cambios en el estado de valencia de los iones metálicos, o electrones localizados en un defecto existente. Las vacancias en el diamante (eliminación de átomos de carbono de la estructura) pueden producir diamantes verdes con la radiación natural. La sustitución del  $Al^{3+}$  por  $Si^{4+}$  en el

cuarzo, combinado con la radiación natural crea el color blanco opaco en el cuarzo. En general, las gemas que presentan coloración debido a centros de color tienden a descolorizarse fácilmente con la exposición al calor o a la luz porque los electrones que han sido desplazados durante la formación del centro de color son débilmente atrapados por los cationes de los alrededores. [22]

La gran variedad de colores en el berilo se producen por pequeñas cantidades de elementos traza cromóforos. El berilo con menos coloración (goshenita), tiene bajas concentraciones de los átomos que inducen el color en comparación a los berilos coloreados. El berilo dorado, heliodoro, es el resultado de la sustitución de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Be}^{2+}$  o  $\text{Al}^{3+}$ . Una variedad de centros de color responsables de la tonalidad del berilo azul brillante, también conocido como aguamarina, se atribuyen al hierro férrico y ferroso, mientras que el berilo rosa y rojo contiene cantidades traza de manganeso.

Hacer la distinción entre una esmeralda y un berilo verde es un problema controversial en gemología. La sustitución del  $\text{Cr}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  en un berilo de color verde profundo es la característica más importante para definir una esmeralda. Sin embargo, la sustitución de  $\text{V}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  también puede producir un berilo con fuerte tonalidad verde. Se trate o no de una piedra preciosa, si se comercializa como una esmeralda o simplemente como un berilo verde puede afectar en gran medida el valor de la gema. Estudios de luminiscencia reportados por Gaft atribuyeron dos centros localizados en 680 y 685 nm en el berilo a  $\text{Cr}^{3+}$  octaédricamente coordinados.

El Cr y V en la estructura del berilo causa una fluorescencia roja que realza la luminosidad del color verde azulado, pero si existe  $\text{Fe}^{3+}$  en el cristal de la esmeralda, el efecto es anulado [38]. En la mayoría de los casos el contenido de Cr es mucho más grande que el de V. Para mantener el balance de carga, la

sustitución de cationes divalentes en los “*sitios octaédricos*” es compensada con la sustitución de un catión monovalente por una vacancia en los “*sitios canal*”.

La siguiente tabla es un resumen de las principales propiedades físicas de la esmeralda [25]

**Tabla 5. Resumen de las propiedades físicas de la esmeralda**

PROPIEDAD	DESCRIPCIÓN
<b>Cristalización</b>	Sistema hexagonal
<b>Hábito cristalino</b>	Prismas hexagonales terminados en pinacoides.
<b>Color</b>	Verde hierba por cromo o vanadio.
<b>Dureza</b>	7,5 a 8 en la escala de Mohs
<b>Exfoliación</b>	Imperfecta según cara de prisma y pinacoide
<b>Peso Específico</b>	2,67 – 2,80. (variable según los yacimientos)
<b>Densidad [g/cm<sup>3</sup>]</b>	2,7
<b>Brillo</b>	Vítreo
<b>Transparencia</b>	Transparente, Traslúcido en piedras con muchas inclusiones.
<b>Naturaleza Óptica</b>	Uniaxial negativo
<b>Índices de refracción</b>	Variable según el origen: Ne = 1,560 - 1,567, No = 1,594 - 1,600 Birrefringencia baja 0,005 a 0,009
<b>Dispersión</b>	Baja, 0,014
<b>Pleocroísmo<sup>1</sup></b>	Débil. Verde amarillento en dirección paralela a caras del prisma, verde azulado en dirección perpendicular al prisma.
<b>Espectro de Absorción</b>	Espectro del cromo, con doblete en rojo oscuro, líneas finas en el rojo y naranja, líneas en azul, absorción parcial del naranja, amarillo, azul y violeta.
<b>Luminiscencia frente a Luz Ultravioleta</b>	Las esmeraldas presentan una fluorescencia muy variable dependiendo de las cantidades de cromo, hierro y vanadio, de inertes a rojo de diferente intensidad. Más intensa a LUVL.
<b>Conductividad eléctrica</b>	El Berilo, en general, es no conductor

<sup>1</sup> *Facultad que presentan algunos minerales de absorber las radiaciones luminosas de distinta manera en función de la dirección de la vibración.*

**3.2.3.5 Propiedades térmicas:** La siguiente tabla resume las propiedades térmicas del berilo, comparándolas con las establecidas para la región brasilera de Minas Gerais.

**Tabla 6 . Propiedades térmicas del berilo a temperatura ambiente [48]**

PROPIEDAD	VALOR
<b>Conductividad Térmica</b> [cal/cm°Cs]	c: 0,013
	a: 0,0104
	Minas Gerais: 0,00953
<b>Calor específico</b> [cal/gm°C]	c: 0,2
	a: 0,2
	Minas Gerais: 0,2
<b>Difusividad térmica</b> [cm²/s]	c: 0.0243
	a: 0,0193
	Minas Gerais: 0.0176
<b>Inercia térmica</b> [cal/cm²°Cs <sup>1/2</sup> ]	c: 0,0842
	a: 0,075
	Minas Gerais: 0,0718
<b>Temperatura de fusión</b>	1450°C [49]

*c, a: valores que toma la propiedad en cada eje de la celda unitaria de la estructura cristalina*

**3.2.3.6 Las inclusiones en la esmeralda:** La calidad y costo de una gema dependen de la combinación de cuatro factores, conocidos como 4 C , por sus iniciales en inglés *i) Caract.* representa la masa en Quilates, *ii) Cut*, que se refiere al corte o talla, *iii) Colour*: color y *iv) Clarity*: claridad o pureza; esta última determinada por el número, tamaño y localización de sus inclusiones, y la transparencia que es afectada por la cantidad o ausencia de opacidad y brillantes presente en la gema. [50]

Deben diferenciarse el término Inclusión que es cualquier impureza sólida, líquida o gaseosa (a veces conjunta) atrapada en la masa cristalina durante su formación, que se encuentra en el interior de una piedra; mientras que una fisura es una fractura o exfoliación que presenta la superficie o el interior de la gema, cruzándola de forma parcial o total.

Al considerarse la claridad de la gema el factor crítico, aun en las gemas que normalmente se utilizan en el proceso de microfundición con pre-engaste [9], esta es uno de las variables consideradas determinantes en su resultado y en la esmeralda más aun, porque las inclusiones se presentan habitualmente en casi todas las gemas.

De acuerdo con el Ministerio de Minas y Energía Colombiano [3], análisis microtermométricos, Raman y SEM demuestran la presencia de sales ricas en  $H_2O-NaCl-KCl-CaCl_2-CO_2-N_2$  incluidas en esmeraldas, carbonato y pirita. La composición de los fluidos encontrados en estos minerales es homogénea y similar para las zonas esmeraldíferas oriental y occidental.

La composición química de inclusiones fluidas primarias en cristales de esmeraldas de la Mina Vega de San Juan (Distrito esmeraldífero de Gachalá) evidenciaron inclusiones fluidas de tres fases (Tipo 1) o inclusiones sólidas multifases (Tipo 2). El Tipo 1 corresponde a la asociación de fases halita, salmuera y gas. El Tipo 2 está constituido por salmuera y gas y los minerales hijos principalmente halita; las sales de cloruro de Ca-Fe y el  $KCl.CO_2$  están ausentes en ambos tipos. En las fases sólidas del Tipo 2 se encontraron compuestos carbonáceos y de calcita. La presencia de salmueras  $CaCl_2-NaCl$  está claramente evidenciada. [51]

Estudios de fluidos de cristales de esmeraldas de depósitos de Yacopí, Coscuez, Cincho y Pava en el cinturón occidental y Aranado, Chivor y Gauli, han mostrado que las inclusiones fluidas tienen una salinidad aproximada de 40% en peso de NaCl y puede contener cantidades significativas de Ca, K, Fe y Mn. Minerales del mismo grupo, tales como halita, calcita, dolomita, parisita, siderita, pirita, esfalerita y silicatos también han sido identificados [52]. No hay diferencia sistemática entre las muestras de las zonas oriental y occidental.



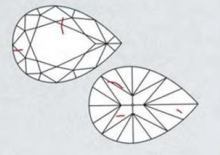


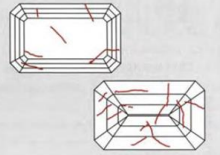


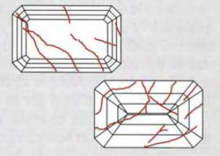
Las esmeraldas de San Antonio de Yacopí presentan características mineralógicas similares a las de otros distritos mineros como Chivor, Muzo, Pacho y Coscuez, el comportamiento micrométrico y las fases presentes de iones en la parte líquida de las inclusiones fluidas permiten sugerir que el fluido mineralizante que generó las esmeraldas presentó iones disueltos en la fase acuosa, incluyendo  $K^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Cl^-$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Al^{+3}$ , entre otros, lo que es común para todas las localidades esmeraldíferas de Colombia [53].

La geoquímica de elementos mayores y menores de las zonas hidrotermales exhiben la lixiviación de  $K_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y otros elementos trazas como Ba, Rb, Cr, V, Th [54].

En análisis químicos con microsonda para 10 compuestos menores ( $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $V_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$  y Cl) y tres óxidos primordiales de la esmeralda ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  y  $BeO$ ). Se encontró una mayor proporción de  $MgO$  con relación a los demás elementos analizados. Se detectó escasez de  $Na_2O$  que fue detectado sólo cuando la concentración de  $MgO$  es mayor a 0,8% en peso, especialmente en Coscuez. El  $CaO$  se encuentra en concentraciones cercanas o bajo el límite de detección de la microsonda (0,01% en peso), principalmente, en las esmeraldas de Chivor. Se confirma la influencia del contenido de  $Cr_2O_3$ ,  $V_2O_3$  y  $Fe_2O_3$  [55].

Los gemólogos han establecido una clasificación física macroscópica para las inclusiones reconocido internacionalmente, según los lineamientos estándar del Instituto Gemológico de América (GIA), en el que se definen tres tipos: esmeraldas Tipo I, que corresponden a piedras limpias, homogéneas, libres de grietas y con inclusiones menores, las Tipo II con imperfecciones moderadas, incluyendo inclusiones y grietas detectables macroscópicamente; finalmente, la clasificación Tipo III, corresponde a las gemas con el mayor número de inclusiones y grietas, denominadas significantes, incluidas las que no son translúcidas, sino opacas. En la tabla 7, se esquematiza este método, en cada tipo la imagen de la izquierda representa la gema sin tratamiento de embellecimiento, la del centro con embellecimiento y la de la derecha un esquema de las inclusiones encontradas y su ubicación.

**Tabla 7 Clasificación de esmeraldas por número de inclusiones [56]**

TIPO	EJEMPLO		
TIPO I Inclusiones menores			
TIPO II: Inclusiones moderadas			
TIPO III: Inclusiones significantes			

No debe confundirse esta clasificación con la del Tipo de agua (I o II) presente en los canales de la microestructura de la esmeralda.

## **4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

A continuación se describen las etapas experimentales del proyecto, con sus respectivas actividades, las cuales permitieron el cumplimiento de los objetivos planteados.

### **4.1 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS, TÉRMICAS Y MICROESTRUCTURALES DE LAS ESMERALDAS COLOMBIANAS SOMETIDAS A DIFERENTES TEMPERATURAS**

#### **4.1.1 Selección de las esmeraldas a estudiar para la aplicación del método.**

Fueron suministradas 67 esmeraldas sin tallar y sin ningún tratamiento de embellecimiento por las empresas oro y Arte y C. I. Colombiana. Se clasificaron como se muestra en la tabla 8, en función de la claridad o limpieza de la gema, como Tipo I, II o III, según los lineamientos estándar del Instituto Gemológico de América (GIA).

**Tabla 8. Clasificación de las esmeraldas suministradas, por tipo**

N°	TIPO	N°	TIPO	N°	TIPO	N°	TIPO	N°	TIPO	N°	TIPO
1	I	13	I	25	II	37	II	49	III	61	III
2	I	14	I	26	II	38	II	50	III	62	III
3	I	15	I	27	II	39	II	51	III	63	III
4	I	16	I	28	II	40	II	52	III	64	III
5	I	17	I	29	II	41	II	53	II	65	III
6	I	18	I	30	II	42	II	54	III	66	III
7	I	19	I	31	II	43	II	55	III	67	III
8	I	20	I	32	II	44	II	56	III		
9	I	21	I	33	II	45	II	57	III		
10	I	22	I	34	II	46	III	58	III		
11	I	23	I	35	II	47	III	59	III		
12	I	24	I	36	II	48	III	60	III		

**4.1.2 Tratamientos térmicos realizados a las diferentes piedras suministradas.** Los tratamientos térmicos se programaron en el analizador térmico SETSYS Evolution 16-18-24 de Setaram, los ciclos de calentamiento se iniciaron a temperatura ambiente, fueron incrementados hasta la temperatura T, máxima a la que fue sometida la muestra, con una velocidad de calentamiento  $\Delta T$ . Cada espécimen se mantuvo durante 30 minutos a esta temperatura, luego se llevó a temperatura ambiente a una velocidad de 3 o 5°C/min, como se indica, donde se sostuvo durante 30 minutos. Se utilizó atmósfera neutra de Ar. Las variables específicas de cada tratamiento se consignan en la Tabla 9.

**Tabla 9 Ciclos térmicos aplicados a las diferentes muestras**

TRATAMIENTO	$\Delta T$ [°C/min]	T [°C]	REPETICIONES
A	3	800	6
B	3	500	1
C	3	400	3
D	3	350	4
E	3	300	9
F	5	300	4
G	5	325	4

**4.1.3 Análisis termogravimétrico (TG) y calorimétrico de barrido diferencial (DSC).** Realizados en el analizador térmico SETSYS Evolution 16-18-24 de **Setaram**, con los ciclos definidos en cada prueba, fue registrada la masa inicial de cada muestra, fue realizada purga en el horno para garantizar el vacío hasta  $5 \times 10^{-2}$  mB. Fue adicionado Ar como atmósfera neutra y con flujo de N, como gas de carga de 20 mB. Las muestras se colocaron en crisoles de alúmina de 100 mL, con medición de temperatura con termocupla tipo S.

**4.1.4 Análisis de la estructura cristalina de las gemas seleccionadas por difracción de rayos X – DRX.** Fueron suministradas 12 esmeraldas sin talla ni tratamiento de embellecimiento por la empresa C. I. Colombian, con forma normalmente denominada *canutillo* e identificados con el prefijo CAN registrados en la tabla 10, con la suficiente dimensión para ser cortadas y aplicar tratamientos térmicos a cada parte a distintas temperaturas de sostenibilidad y realizar ensayos complementarios.

El equipo del laboratorio de DRX de la Universidad Industrial de Santander sufrió daños, que requirieron la suspensión de los análisis programados y solamente los especímenes CAN04 y CAN07, mostrados en la figura 18, fueron utilizados para estudiar el comportamiento de su estructura por esta técnica.

Las muestras seleccionadas fueron pulverizadas en un mortero de ágata. El espécimen seleccionado de cada muestra fue montado en un porta muestra de polimetilmetacrilato (PMMA) de zero background en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci bajo las siguientes condiciones: Voltaje: 40 kV; Corriente: 30mA; Rendija de Divergencia: 0.6mm; Rendijas Soller Primario: 2.5°; Muestreo 0.01526° 2 theta; Rango de Medición: 8-70° 2theta; Radiación: CuK $\alpha$ 1; Filtro: Níquel; Detector: Lineal LynxEye; Tipo de barrido: A pasos; Tiempo de muestreo: 0.4 s.

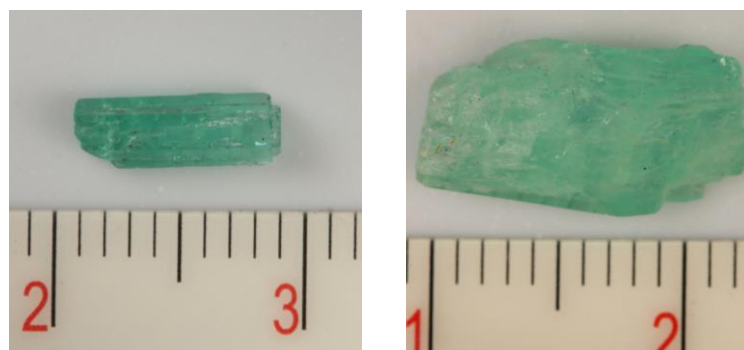
La determinación de los parámetros de celda de la fase de Berilo se realizó mediante el tratamiento de datos empleando el programa comercial PowderX y el indexado del perfil de difracción empleando DICVOL06. El refinamiento de la celda unidad se realizó empleando el total de las reflexiones observadas empleando el programa NBS\*AIDS83.

La determinación de los parámetros de celda de la fase de Berilo se realizó mediante el tratamiento de los datos obtenidos de los difractogramas, empleando el programa comercial PowderX.

**Tabla 10. Muestras suministradas para análisis complementarios.**

N°	TIPO	DIMENSIONES [mm]				INDICES CIEL*a*b*		
		l	x	y	z	L*	a*	b*
CAN01	I	8,4	3,2	3,2	2,2	75,51	-34,48	8,63
CAN02	II	7,9	2,8	2,5	2,4	70,12	-37,43	5,77
CAN03	I	8,6	1,8	2,3	2,4	74,57	-37,16	9,23
CAN04	II	8,3	2,7	2,7	2,4	69,13	-37,23	14,43
CAN05	I	7	2,2	1,7	2,1	81,54	-23,6	7,48
CAN06	II	6,4	2,1	2,2	2,6	70,61	-30,62	10,19
CAN07	III	12,9	5,2	5,7	6,1	57,4	-15,71	6,93
CAN08	III	9,7	4,6	4,3	4,8	52,23	-19,69	8,68
CAN09	II	9,2	5,1	4,5	5	75,02	-22,34	8,83
CAN10	III	13,5	5,3	5,1	5	63,65	-11,71	8,14
CAN11	III	9,3	4	4	5,6	74,74	-23,95	9,8
CAN12	III	13,6	6,2	4,6	5,6	60,91	-12,12	6,5

**Figura 18. Especímenes CAN004, izquierda, y CAN 007, derecha, antes de ser cortados y sometidos a ensayos de DRX**



Fue necesario recodificar algunas de las gemas porque los informes de los análisis fueron realizados con códigos distintos a los iniciales, en la tabla 11, se muestran los códigos definitivos, los iniciales y el tipo de gema con sus dimensiones correspondientes. Estas gemas fueron divididas en varias partes y

utilizadas para análisis Raman, UV-Vis, ATR-FTIR, TG, DSC, FE-SEM y Microdureza Knoop

**Tabla 11. Códigos reasignados para ensayos adicionales**

COD. DEF.	COD. INICIAL	TIPO	DIMENSIONES [mm]			
			l	x	y	z
8	8	I	5,2	3	4,2	3,6
10	10	I	4,3	2,8	4	4,1
34	34	II	6	2,5	3	2,8
39	39	II	5,7	2,4	3	3,2
108	108	I	6	2,5	3	2,8
110*	CAN05	I	7	2,2	1,7	2,1
111*	CAN09	II	9,2	5,1	4,5	5
112*	CAN12	III	13,6	6,2	4,6	5,6
113*	CAN07	III	12,9	5,2	5,7	6,1
114*	109	I	7,9	2,8	2,5	2,4

**4.1.5 Análisis estructural y morfológico de las esmeraldas.** Las esmeraldas se caracterizaron mediante espectroscopia Raman empleando un equipo HORIBA Scientific LabRAM HR Evolution, con un láser verde (532 nm) y un objetivo de 50X.

La espectroscopia Raman, una técnica no destructiva usada para la interpretación de vibraciones atómicas ha llegado a ser una herramienta fundamental para la rápida identificación de materiales [22]. Los espectros Raman muestran huellas vibracionales únicas muy útiles en la identificación de una gran cantidad de compuestos. Esta técnica se hace particularmente importante en la identificación y caracterización de las piedras preciosas, debido a la existencia de una gran variedad de tratamientos que en la actualidad se realizan sobre las gemas y a los numerosos métodos disponibles para su síntesis. Por otra parte, las

microinclusiones presentes en estos compuestos también pueden ser analizadas por la espectroscopia Raman brindando evidencia de la génesis del mineral u origen geológico. El análisis e interpretación de estas propiedades puede ayudar a distinguir entre materiales naturales, modificados o sintéticos.

Las características de luminiscencia generalmente se pueden apreciar en rangos mayores a  $1500\text{ cm}^{-1}$  del espectro Raman de varios minerales. En muchos casos las señales son tan intensas que no es posible ver los picos asociados con las vibraciones atómicas del mineral.

La espectroscopia infrarroja con reflectancia atenuada (ATR-FTIR) se realizó en un equipo NICOLET is50 marca Thermo Scientific a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ , 32 scan y una velocidad del interferómetro de  $0,4147\text{ cms}^{-1}$ .

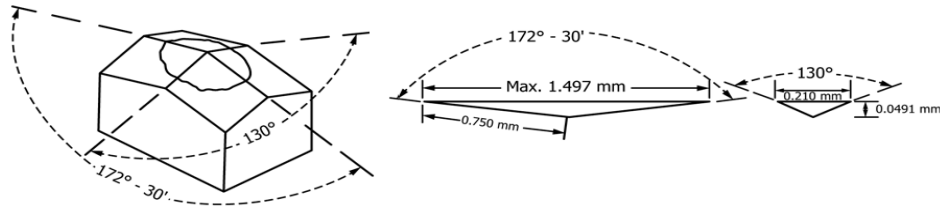
En este estudio, la presencia de agua en la estructura de las esmeraldas se examinó empleando la técnica de espectroscopia infrarroja, ATR-FTIR.

Finalmente, la morfología de las gemas e inclusiones presentes superficialmente se examinaron por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) con un microscopio FEG FEI QUANTA 650.

**4.1.6 Análisis de las características Físicomecánicas: Microdureza y colorimetría óptica con el modelo cromático CIELAB.** Se utilizó el método de indentación Knoop, que es el más recomendado para la medición de la microdureza en una muestra cerámica, con alta fragilidad como es el caso de la esmeralda, en estas pruebas, se emplea un penetrador de diamante piramidal de base rómbica de geometría mostrada en la Figura 19, con relación entre diagonales de 1:7, sus ángulos entre aristas son  $130^\circ$  y  $172^\circ 30'$ . El penetrador Knoop produce una huella relativamente poco profunda (1/30 de la longitud de la diagonal mayor) lo que evita la distorsión de la huella en un material quebradizo.

Se utilizó un microdurómetro marca INNOVATEST aplicando una carga de 500 gF con un indentador Knoop.

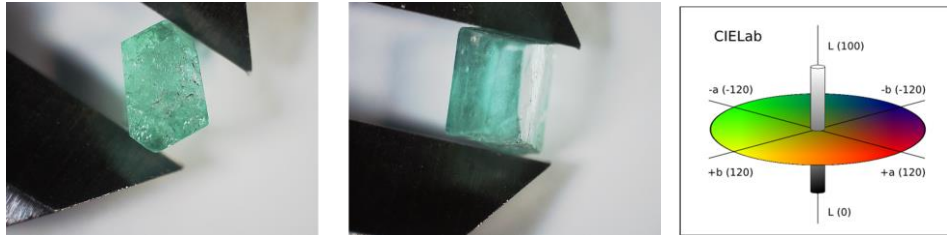
**Figura 19 Dimensiones máximas permisibles en un indentador Knoop. [57]**



El color y los espectros UV-vis con reflectancia difusa se tomaron en un espectrofotómetro X-rite Color Eye XTH, empleando el Sistema de color equivalente: CIE  $L^*a^*b^*$ , con los siguientes parámetros: Iluminantes: Xenón pulsado D65; Ángulo del observador: 2°; Selección de índice: Metamerismo; Área de medida: Pequeña (Iluminada: 5 mm; Medida: 2mm); Configuración óptica: Reflectancia especular incluida; Número de observaciones para estimar el promedio: 5. Al ser un material traslúcido, se estableció que estadísticamente es consistente la medición promedio medida con 5 observaciones. La gema se colocó con la zapata del equipo cerrada y colocada sobre la placa cerámica de control periódico, en la misma posición de calibración. En cada medición fue variada la posición de la gema. Las coordenadas del método CIE  $L^*a^*b^*$  indican:  $L^*$ : claridad / luminosidad;  $a^*$ : valor rojo (+) / verde (-);  $b^*$ : valor amarillo (+) / azul (-). Las dimensiones de cada esmeralda fueron medidas con calibrador de pie de rey con precisión de  $\pm 0,1$  mm. Las gemas presentan forma hexagonal y fue registrada su longitud (L) y la longitud de cada arista (x, y, z), como se muestra en la figura 20. Se realizó registro fotográfico de cada gema con microscopio Hirox, Lente MX(G)-5040Z, con difusor normal con 50 aumentos, tanto para esta fase

experimental, como para las subsiguientes. Las dimensiones e índices respectivos se muestran en la tabla 12.

**Figura 20 Calibración de las muestras y diagrama representativo del espacio CIE L\*a\*b\* [58]**



**Tabla 12. Clasificación por Tipo, Dimensiones e Índices CIE L\*a\*b\* de las gemas suministradas para ensayos iniciales**

N°	TIPO	DIMENSIONES [mm]				INDICES CIE L*a*b*			N°	TIPO	DIMENSIONES [mm]				INDICES CIE L*a*b*		
		l	x	y	z	L*	a*	b*			l	x	y	z	L*	a*	b*
1	I	9,8	3,2	2,5	3	75,57	-22,4	8,79	35	II	4,7	2,6	3	3,1	70,57	-41,37	16,08
2	I	6,6	2,7	2,9	2,9	79,73	-16,66	7,01	36	II	4,6	3	3,5	3,4	71,62	-38,73	15,9
3	I	7,4	1,5	1,7	1,7	81,94	-15,46	6,67	37	II	3,7	2,8	3,4	3,5	68,71	-31,09	9,61
4	I	5,5	2,7	3,5	3,1	77,7	-31,01	12,02	38	II	4,6	2,3	3,1	3	72,96	-35,22	11,53
5	I	5,1	3,1	4,1	3,6	74,04	-33,4	11,69	39	II	5,7	2,4	3	3,2	69,76	-42,37	13,9
6	I	4,9	2,8	3,3	3,2	74,72	-30,85	9,81	40	II	6,1	2,5	2,8	2,9	73,32	-37,12	17,26
7	I	5,4	3	2,5	3,1	73,6	-36,65	8,36	41	II	5,8	2,1	2,1	2,3	63,23	-28,68	8,59
8	I	5,2	3	4,2	3,6	74,7	-35,47	13,68	42	II	5,3	2,9	2,4	3	76,09	-31,47	10,15
9	I	5	3,1	3,3	3,6	72,62	-33,54	11,63	43	II	3,7	2,2	3,3	2,9	74,15	-34,81	12,24
10	I	4,3	2,8	4	4,1	78,02	-26,17	9,98	44	II	4,9	2,1	2,2	2,9	64,51	-33,38	14,5
11	I	5,8	1,8	2,3	2,2	76,68	-23,95	12,06	45	II	4,3	2,6	3,1	3,1	72,76	-39,19	15,52
12	I	4,2	2,4	3,4	3,4	67,31	-44,31	15,64	46	III	6,1	3,2	2,6	3,2	60,2	-46,15	19,58
13	I	4,9	2,3	3	2,7	77,69	-32,32	14,27	47	III	7,6	2,4	3,3	3,2	64,94	-41,11	10,59
14	I	5,1	2,4	3,1	3,2	76,23	-33,9	16,07	48	III	5,7	2,5	4,3	4,1	71,89	-30,25	10,58
15	I	3,6	2,1	2,7	3,1	73,09	-34,79	15,79	49	III	5	2,8	3,7	4,1	69,46	-41,03	16
16	I	3,4	2,1	3,2	2,9	65,83	-33,76	10,87	50	III	5,9	2,5	3,3	3,2	71,44	-38,11	16,85
17	I	4,3	2,7	2,2	2,7	69,63	-39,9	12,64	51	III	6,1	2,5	2,7	3,2	65,62	-43,99	15,1
18	I	3,6	2,1	3,2	3,1	70,56	-38,5	11,62	52	III	7,1	2,7	3,2	3,1	70,38	-35,41	10,74
19	I	4,8	2,3	2,7	3,1	73,55	-32,19	7,96	53	II	5,8	2,8	4,2	4	78,27	-25,42	11,47
20	I	4,8	2,4	3,2	3,3	80	-24,89	8,61	54	III	5,9	2,7	2,7	2,4	71,68	-35,87	13,8
21	I	4,3	1,9	2,5	2,6	74,29	-21,47	11,11	55	III	5,8	2,5	3	3	68,06	-36,17	10,73
22	I	5,1	1,6	1,7	1,7	77,75	-20,95	8,53	56	III	5,7	2,2	3,2	3,4	65,2	-37,36	18,1
23	I	3,7	2,3	2,8	2,9	77,94	-30,76	13,02	57	III	5,7	2,3	3,4	3,1	64,4	-37,94	10,7
24	I	4,9	2,8	2,6	2,5	73,17	-27,56	13,97	58	III	4,9	2,4	2,8	3,1	70,36	-37,46	15,37
25	II	6,8	2,4	3,4	3,2	69,93	-37,75	14,36	59	III	5,1	2,2	2,9	2,9	70,18	-41,15	26,28
26	II	7,8	2,7	2,9	3,1	67,49	-37,05	9,23	60	III	6,7	2,5	3,1	2,7	62,65	-30,99	9,43
27	II	7,6	3,7	3,7	3,2	65,36	-47,63	11,47	61	III	4,4	2,6	3,8	3,5	68,26	-34,81	11,1
28	II	7,6	2,5	3,1	3,2	69,27	-42,82	10,59	62	III	5,9	2,6	3,2	2,9	70,53	-36,88	15,11
29	II	5,2	3,8	3,7	3,8	76,99	-31,61	13,86	63	III	4,5	2,7	3,4	3,1	70,77	-34,65	14,65
30	II	5,8	2,4	2,7	3	67,12	-38,64	16,12	64	III	5,6	2,4	3,3	3	67,59	-32,25	10,6
31	II	5,1	2,3	3	3,2	68,67	-25,81	8,87	65	III	3,7	2,4	3,1	3,2	66,67	-37,54	12,15
32	II	5,3	2	3,2	2,9	68,56	-37,11	11,97	66	III	4,6	2,6	2,8	3,1	68,14	-26,33	9,45
33	II	5,2	2,4	2,7	2,7	70,37	-38,79	9,25	67	III	4,2	2,8	2,2	2,6	65,18	-42,98	12,19
34	II	6	2,5	3	2,8	76,37	-28,68	13,46									

Fueron sometidas a tratamiento térmico gemas de distinto tipo a diferentes temperaturas, en atmósfera neutra de Ar, medidos los índices CIE L\*a\*b\* posterior al tratamiento térmico y calculada la variación de distancia entre las coordenadas, mediante la ecuación:

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_o^*)^2 + (a^* - a_o^*)^2 + (b^* - b_o^*)^2} \quad \text{[Ecuación 1]}$$

Las variables sin subíndice indican los valores finales y con subíndice los valores iniciales de las coordenadas.

## **4.2 ADECUACIÓN DE LAS CONDICIONES DEL MÉTODO DE GEMAS PRE-ENGASTADAS EN EL PROCESO DE MICROFUNDICIÓN PARA SU APLICACIÓN EN LAS ESMERALDAS**

Fueron realizadas pruebas de microfundición con esmeraldas pre-engastadas con la participación de estudiantes del programa de Ingeniería Metalúrgica, cuyos resultados fueron aportados para el análisis de las variables a estudiar, la comprobación y experimentación del presente trabajo de investigación. La fase experimental realizada por los estudiantes de pregrado se denominará preparatoria y la subsiguiente de adecuación.

**4.2.1 Características de las gemas.** Para esta experimentación, fueron suministradas 39 esmeraldas del tipo I, II y III, redondas con diámetro de 3 mm, sin tratamiento de embellecimiento; por la empresa C. I. Colombian; de estas fueron seleccionadas 18, resaltadas en la tabla 13, para los ensayos de la etapa preparatoria.

Para la etapa de adecuación, fueron suministradas esmeraldas del tipo I, II y III; 15 cuadradas de 2,5 mm de lado, 15 redondas de 2,5 mm y 12 de 1,5 mm de diámetro; de las cuales fueron seleccionadas 27, resaltadas en la tabla 14, para pre-engaste.

**Tabla 13 Clasificación de las esmeraldas de 3 mm de diámetro, suministradas para realizar coladas en la etapa preparatoria.**

N°	TIPO	L*	a*	b*	N°	TIPO	L*	a*	b*
68	I	72,6	-29,63	5,87	88	III	65,44	-21,27	5,75
69	II	71,8	-23,85	8,05	89	III	72,68	-27,47	6,15
70	II	72,2	-24,12	7,03	90	III	67,1	-31,29	7,86
71	II	73,6	-27,06	9,03	91	III	64,84	-36,39	11,1
72	II	73,2	-27,03	8,53	92	III	75,02	-24,92	8,87
73	II	74,1	-18,81	5,08	93	III	61,95	-35,79	9,11
74	II	73,3	-29,48	8,46	94	III	63,98	-29,06	8,18
75	II	71,4	-22,3	5,93	95	III	68,62	-23,84	4,74
76	II	73	-25,43	13	96	I	69,93	-25,86	7,81
77	III	71,1	-29,18	8,8	97	I	71,37	-22,35	5,66
78	III	59,6	-30,73	7,92	98	I	66,49	-29,81	7,45
79	III	69,4	-31,64	8,7	99	I	75,41	-28,1	8,72
80	III	69,6	-30,81	7,66	100	I	74,49	-22,9	7,02
81	III	60,6	-29,64	9,07	101	I	71,32	-27,25	7,56
82	III	68,9	-23,49	8,32	102	I	78,63	-23,39	5,93
83	III	69,8	-31,25	12,2	103	I	64,72	-37,56	9,75
84	III	71,8	-18,21	4,67	104	I	73,37	-20,19	4,66
85	III	65,2	-28,58	6,44	105	I	67,18	-29,63	8,13
86	III	71,7	-28,88	7,47	106	I	78,46	-19,32	5,61
87	III	61,9	-32,64	8,82					

**Tabla 14 Clasificación de las esmeraldas cuadradas y redondas, suministradas para realizar coladas en la etapa de adecuación.**

N°	TIPO	DESCRIPCIÓN	N°	TIPO	DESCRIPCIÓN
97*	III	□ 2,5 mm	123	I	Φ 2,5 mm
98*	III	□ 2,5 mm	124	I	Φ 2,5 mm
99*	III	□ 2,5 mm	125	II	Φ 2,5 mm
100*	II	□ 2,5 mm	126	I	Φ 2,5 mm
101*	I	□ 2,5 mm	127	I	Φ 2,5 mm
107	I	□ 2,5 mm	128	I	Φ 2,5 mm
108	II	□ 2,5 mm	129	I	Φ 2,5 mm
109	III	□ 2,5 mm	130	II	Φ 2,5 mm
110	III	□ 2,5 mm	131	III	Φ 1,5 mm
111	I	□ 2,5 mm	132	III	Φ 1,5 mm
112	I	□ 2,5 mm	133	III	Φ 1,5 mm
113	I	□ 2,5 mm	134	I	Φ 1,5 mm
114	II	□ 2,5 mm	135	II	Φ 1,5 mm
115	I	□ 2,5 mm	136	II	Φ 1,5 mm
116	III	Φ 2,5 mm	137	II	Φ 1,5 mm
117	III	Φ 2,5 mm	138	II	Φ 1,5 mm
118	II	Φ 2,5 mm	139	II	Φ 1,5 mm
119	III	Φ 2,5 mm	140	II	Φ 1,5 mm
120	III	Φ 2,5 mm	141	I	Φ 1,5 mm
121	II	Φ 2,5 mm	142	I	Φ 1,5 mm
122	III	Φ 2,5 mm	143	I	□ 2,5 mm

*Los códigos con asterisco corresponden a gemas distintas de las utilizadas en la etapapreparatoria, consignadas en la tabla 13.*

**4.2.2 Aleaciones.** En la fase preparatoria se escogieron dos tipos de aleaciones: Zn/Al y Ag/Cu. En la fase de adecuación, se seleccionaron otras dos aleaciones para verificar la tolerancia de las esmeraldas seleccionadas al proceso, buscando que tuviesen buena fusibilidad, colabilidad y que la temperatura del cilindro, correspondiente a la establecida para el molde en revestimiento cerámico al momento de la colada, fuese menor o igual a 325°C. Fue utilizada la aleación de Ag/Cu en su composición eutéctica y Zamak comercial suministrado por la

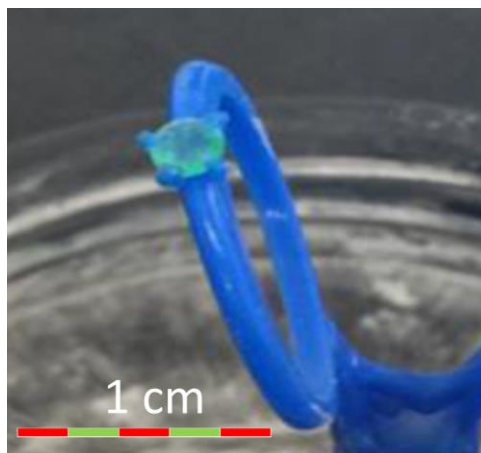
empresa Propulsora S. A. buscando resultados con una aleación de baja temperatura de fusión. Ver tabla 15.

**Tabla 15. Características de composición y temperaturas requeridas para el proceso de microfundición con ceras pre-engastadas**

FASE	ALEACIÓN	COMPOSICIÓN	T COLADA	T CILINDRO
PREPARATORIA	Zn/Al	Zn30Al	604 °C	350°C
	Ag / Cu	Ag 50 Cu	970 °C	350°C
DE ADECUACIÓN	Ag / Cu	Ag 28.1Cu	780°C	325 °C
	Zamak	Zn4Al1Cu0.05Mg	450°C	200 C

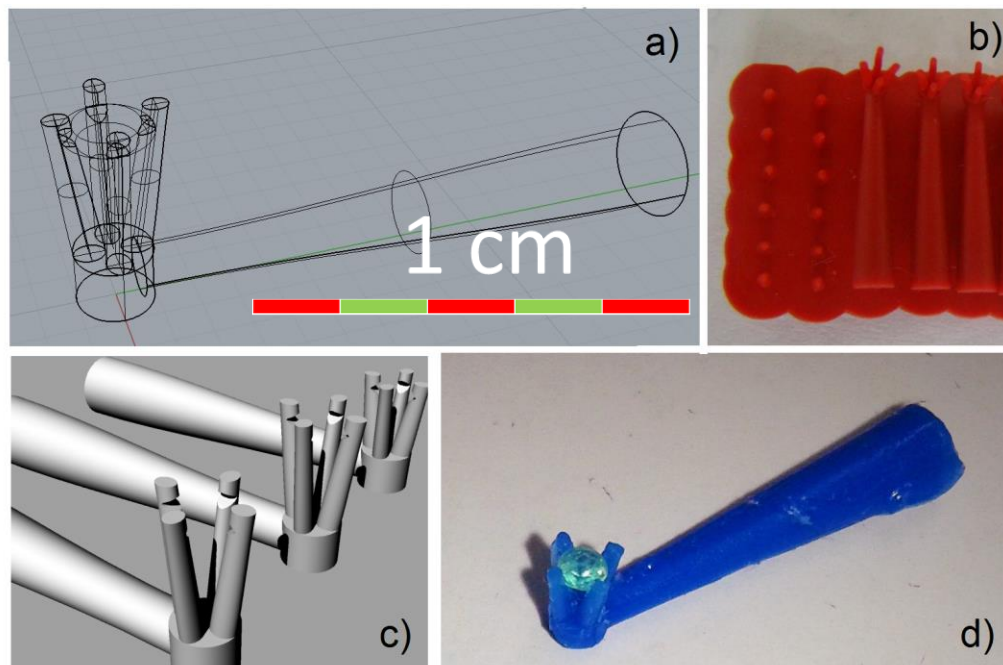
**4.2.3 Conformación del sistema de llenado.** En la etapa preparatoria fue suministrado por la empresa Oro y Arte, reproducciones en cera de un anillo de comprobada facilidad en el llenado, de cuatro garras, con apoyo de la gema en el cuerpo del anillo, como se observa en la figura 21.

**Figura 21. Anillo en cera con esmeralda pre-engastada utilizado en la fase preparatoria.**



En la fase de verificación, buscando reducir la superficie de contacto entre la gema y el engaste se diseñó un engaste en garras o uñas, para cada piedra con las siguientes particularidades: uñas cónicas con sección ovalada, cuatro uñas para fijar cada gema, alimentador cónico. Fue diseñada un sistema de fijación para cada tamaño y forma de gema. La geometría se representa en la Figura 22a, el diseño se digitalizó en el software Rhino (Figura 22c) y se prototipó en un equipo de estereolitografía con resina fotosensible, Figura 22b. Posteriormente se hicieron reproducciones en cera de inyección con la colaboración de la empresa Vekior Joyeros y fueron engastadas como se muestra en la Figura 22d.

**Figura 22 Sistema de fijación elaborado para soportar cada piedra sobre la cera**



Para cada tipo de aleación se conformó un sistema de llenado con una gema de cada tipo, tamaño y geometría, que fueron ensamblados en forma de acerico, como alfileres en una almohadilla. Ver Figura 23.

**Figura 23 Conformado de las piezas pre engastadas en forma de acerico**



**4.2.4 Revestimiento.** El principal objetivo en la fase preparatoria fue desarrollar revestimientos adecuados para el proceso de microfundición con esmeraldas colombianas pre-engastadas, los seleccionados fueron *i)* 60% magnesita y 40% yeso, con adición de 2% de almidón de yuca *ii)* 20% yeso y 80% material mullítico y *iii)* 68% arena sílice natural y 32% yeso.

En la etapa de verificación fue utilizado revestimiento *satín cast diamante* de Kerr, preparando el molde en mezcladora al vacío Bailo Aldo de 1 Kg, de acuerdo con las instrucciones del fabricante.

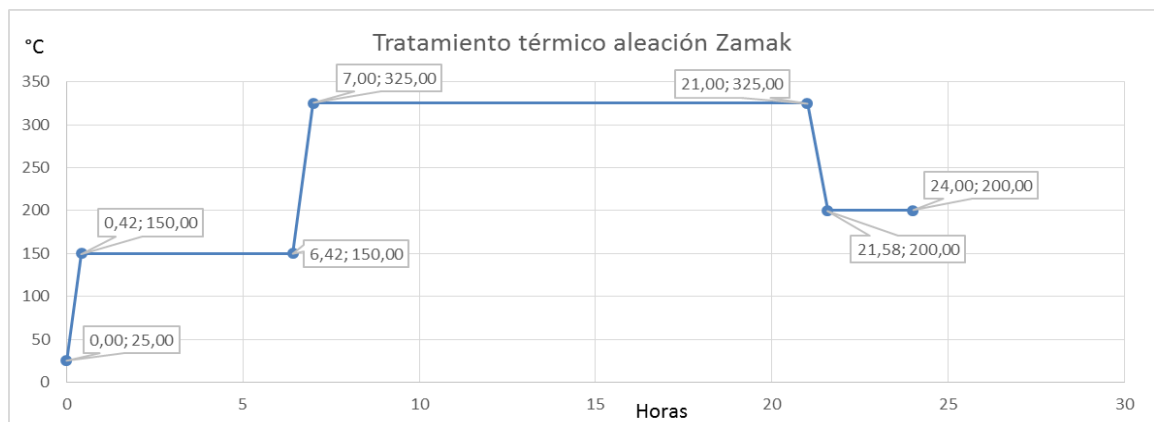
**4.2.5 Ciclo térmico.** En la etapa preparatoria se utilizó el ciclo para el tratamiento térmico de los moldes descrito en la figura 24, independientemente de la clase de revestimiento utilizado. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de 3°C/min.

**Figura 24. Ciclo de tratamiento térmico utilizado en la fase preparatoria**

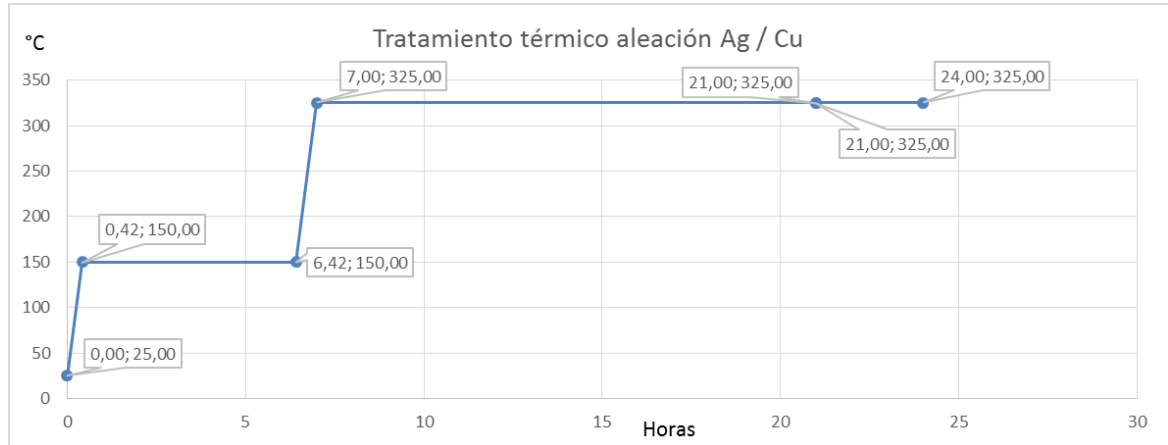


En la fase de verificación, a partir de los ciclos sugeridos por SRS [59] para sus revestimiento para metales de baja temperatura de fusión, con composición similar al utilizado, se diseñaron los siguientes ciclos de tratamiento térmico, para cilindros de 6,5 h x 6,5  $\Phi$  (Figura 25 y 26, para la aleación Zamak y Ag-Cu, respectivamente).

**Figura 25. Ciclo de tratamiento térmico para aleación de baja temperatura de fusión.**



**Figura 26. Ciclo de tratamiento térmico para la aleación Ag-Cu de composición eutéctica.**



Los ciclos térmicos buscan preservar la integridad de la esmeralda de acuerdo con los resultados experimentales, es decir, temperatura máxima de 325 °C y velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto. La temperatura inicial de sostenibilidad de 150°C busca eliminar la totalidad de la cera en las primeras 6 horas, la segunda temperatura de sostenibilidad es de 325°C buscando que durante 14 horas el revestimiento adquiriera las condiciones adecuadas para recibir la colada. La temperatura final de sostenibilidad, lograda después de las 21 horas es un poco menor que la mitad de la temperatura de colada de la aleación a fundir.

Siempre se utilizó un horno de tratamiento térmico programable VULCAN 3-550.

**4.2.6 Colada.** Con el objetivo de aplicar la técnica de gemas pre-engastadas con esmeraldas colombianas, en la fase preparatoria, se realizaron coladas con dos aleaciones (70%Zn-30%Al y 50%Ag-50%Cu), la primera con bajo punto de fusión (520°C) y la otra con alto punto de fusión (870°C).

En la etapa de verificación, se emplearon dos aleaciones de diferentes temperaturas de fusión, la primera consistió en 78%Ag-Cu con un eutéctico en 780°C y la segunda fue la aleación comercial Zamak (400°C). Las distintas aleaciones fueron premezcladas y granuladas en horno de inducción Pressovac de Galloni, con atmósfera de Ar, suministrado por la empresa KORAS PMR, logrando homogenización en la composición. Posteriormente fueron fundidas a la temperatura correspondiente y se vaciaron en los cilindros de revestimiento en donde se encontraban los árboles con las gemas pre-engastadas.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

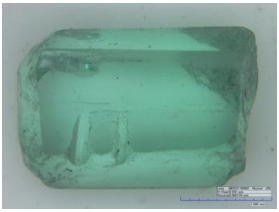







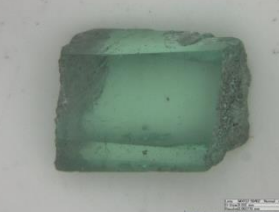

### 5.1 TEMPERATURA MÁXIMA TOLERADA POR LAS ESMERALDAS

En la Tabla 16 se presenta un resumen de los resultados cualitativos del efecto de los distintos tratamientos a 8 esmeraldas.

La Tabla 17 indica el tratamiento aplicado y el tipo de gema correspondiente para las mismas 8 muestras; resume los valores cuantitativos de las Coordenadas CIE  $L^*a^*b^*$  antes y posterior al tratamiento y  $\Delta E$ , que representa la variación en distancia entre las coordenadas inicial y final.

Complementariamente, para verificar el comportamiento de gemas con tratamiento de relleno para embellecimiento con aceite de cedro, donde es introducido a presión en la esmeralda previamente sometida a limpieza en ácido nítrico, aceptado internacionalmente para la esmeralda; fueron incluidas y sometidas a tratamiento térmico dos muestras (22 y 11) talladas en forma rectangular.

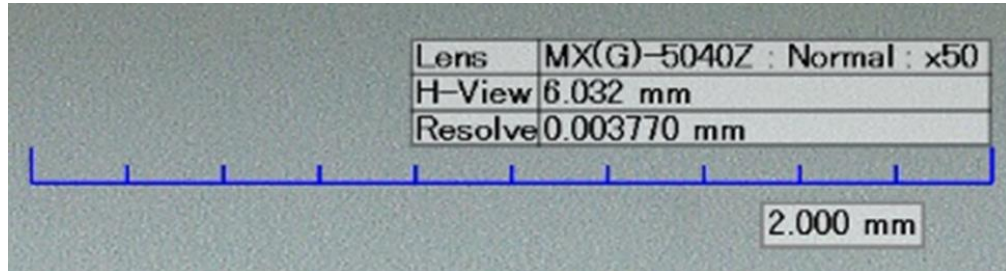
**Tabla 16. Efecto de los tratamientos térmicos aplicados a las diferentes muestras**

MUESTRA	ANTES DEL TRATAMIENTO TÉRMICO	DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO	OBSERVACIONES
<p><b>4</b> Tmax: 800 °C V: 3°C/min</p>			<p>Daño severo, agrietamiento interior, pérdida del brillo, claridad y transparencia. Disminución en la saturación del matiz verde, aumento en el amarillo y disminución en la claridad / luminosidad.</p>
<p><b>6</b> Tmax: 500 °C V: 3°C/min</p>			<p>Daño intermedio, agrietamiento interior, aparición de fisuras. Disminución en la saturación del matiz verde, disminución en el azul y disminución en la claridad / luminosidad en un grado intermedio, pero apreciable físicamente</p>
<p><b>7</b> Tmax: 400 °C V: 3 °C/min</p>			<p>Daño leve, aparición de algunas fisuras. Disminución en la saturación del matiz verde, disminución en el azul y leve aumento en la claridad / luminosidad.</p>
<p><b>9</b> Tmax: 350 °C V: 3°C/min</p>			<p>Daño leve, aparición de algunas fisuras. Disminución en la saturación del matiz verde, disminución en el azul y leve aumento en la claridad / luminosidad.</p>
<p><b>15</b> Tmax: 350 °C V: 3°C/min</p>			<p>Daño leve, aparición de algunas fisuras. Disminución en la saturación del matiz verde, disminución en el azul y leve aumento en la claridad / luminosidad.</p>

MUESTRA	ANTES DEL TRATAMIENTO TÉRMICO	DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO	OBSERVACIONES
<p><b>50</b> Tmax: 800 °C V: 3°C/min</p>			<p>Daño severo, agrietamiento interior, pérdida del brillo y claridad</p>
<p><b>22</b> Tmax: 325 °C V: 5°C/min</p>			<p>Gemas con tratamiento de embellecimiento con aceite de cedro, la exposición a calentamiento a 325 °C ocasiona la salida de este aditivo y el consecuente cambio en la coloración</p>
<p><b>11</b> Tmax: 325 °C V: 5°C/min</p>			<p>Disminución en la saturación del matiz verde, disminución en el amarillo y aumento en la claridad / luminosidad, esto último debido a la pérdida del tratamiento de llenado.</p>

La escala en la parte inferior derecha de cada imagen es la misma y muestra la información de las condiciones de toma generales de la fotografía, se muestra la ampliación en la figura 27.

**Figura 27. Escala y datos de las tomas fotográficas de las gemas sometidas a tratamiento térmico**



**Tabla 17 . Variación de los índices CIE L\*a\*b\* causada por los tratamientos térmicos**

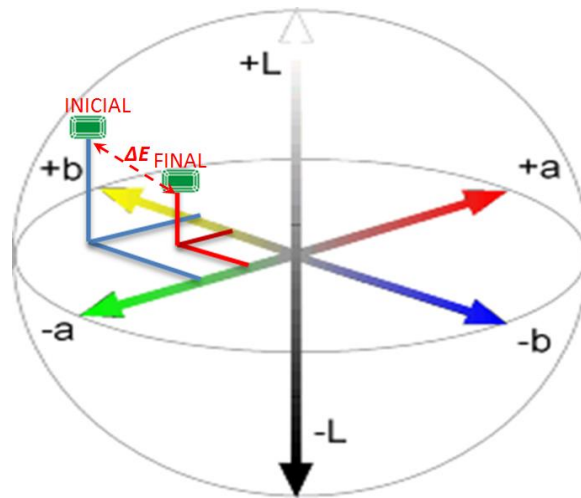
MUESTRA	TIPO	TRATAMIENTO		ANTES			DESPUÉS			$\Delta E$
		NOMBRE	T <sub>MAX</sub>	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
4	I	A	800	75,57	-22,4	8,79	69,66	-20,66	9,07	6,1672
6	I	B	500	74,72	-30,85	9,81	70,21	-22,96	7,4	9,4021
7	I	C	400	76,3	-36,65	8,36	74,17	-29,41	5,86	7,6807
9	I	D	350	72,67	-33,54	11,63	69,83	-30,41	11,7	4,1936
15	I	D	350	73,09	-34,79	15,79	71,1	-32,85	13,51	3,5947
50	III	A	800	71,44	-38,11	16,85	72,89	-30,05	10,99	10,0700
22	I	G	325	77,75	-20,95	8,53	79,14	-14,25	6,45	7,1518
11	I	G	325	76,68	-23,95	12,06	76,72	-25,01	11,5	1,1995

En conclusión, se presentaron dos tipos de afectación: Modificación en el color y aparición de fisuras internas en las muestras. A temperaturas iguales o inferiores a 325°C no se observó cambio en el color ni modificación en las inclusiones de las gemas, la diferencia en la muestra 22 en el  $\Delta E$ , se debe a la pérdida del aditivo del tratamiento de relleno. A 500 y 800°C existe daño físico severo en las muestras, con afectación del color. Entre 350 y 400°C hay daño físico intermedio, con cambio en la coloración, aparición y aumento de fisuras e inclusiones. El calentamiento produce pérdida en la saturación del matiz verde, disminución en la

saturación del matiz amarillo y disminución en la claridad y luminosidad, como se muestra en la figura 28, la gema más a la izquierda del gráfico, representa la esmeralda sin el tratamiento térmico.

Con estos análisis físicos, es posible asegurar que la temperatura máxima tolerada por las esmeraldas es de 325°C, bajo estas condiciones no se evidencia daños detectables macroscópicamente. Este valor de temperatura es consecuente con los estimados para las condiciones de formación de las esmeraldas colombianas. [1]

**Figura 28. Esquema de la variación de los índices CIE L\*a\*b\* de las esmeraldas sometidas a tratamiento térmico.**



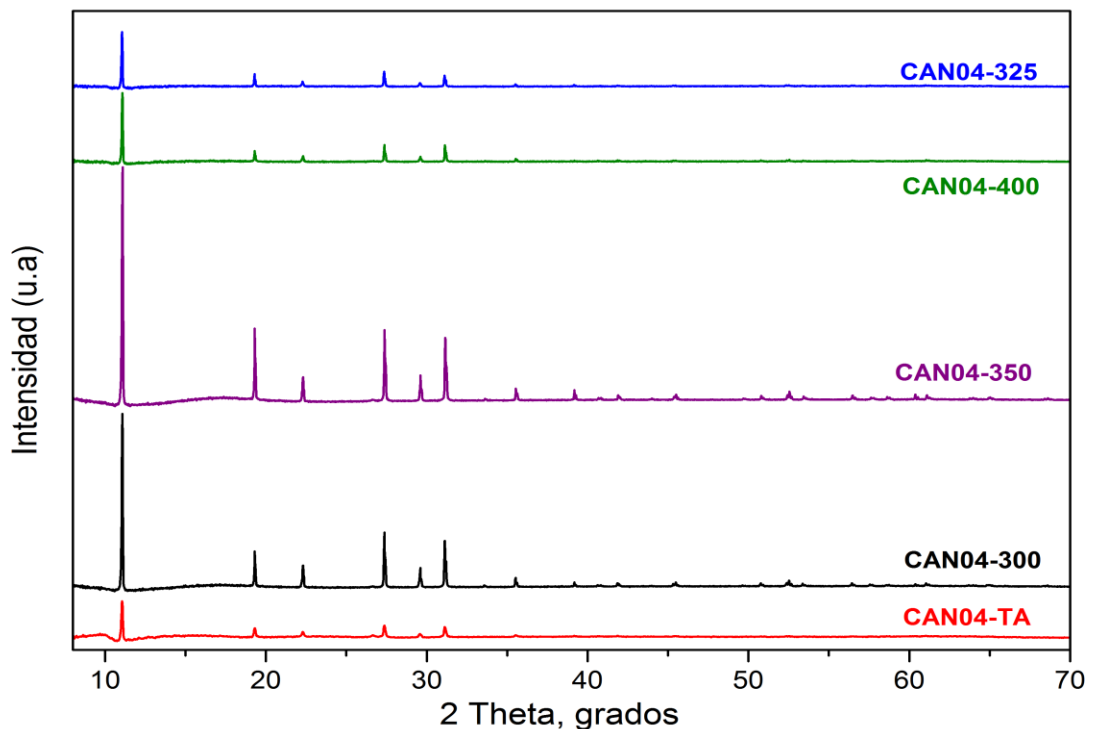
## 5.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Los difractogramas de la Figura 29 muestran los patrones a 25 (TA - Temperatura Ambiente), 300, 325, 350 y 400°C de la muestra CAN04, de tipo II, cortada en 5 partes y revelan los picos característicos reportados para el berilo [60]. Sin

embargo, no es posible observar modificaciones en las intensidades relativas de las señales asociadas a esta fase.

En todos los casos, se identificó el sistema cristalino hexagonal, el cual es asociado a la esmeralda y berilo. En la tabla 18 se presentan los resultados obtenidos de las constantes de celda, en ella se puede observar, que cada una de las piedras tratadas térmicamente no sufre un cambio significativo en sus constantes de celda, aunque se presenta una expansión leve entre 25 y 325°C, contracción entre 325 y 350 °C y expansión entre 350 y 400 °C. Estos resultados iniciales, indicarían posiblemente que las modificaciones macroscópicas observadas principalmente en la tonalidad de las esmeraldas con el incremento de la temperatura, no se deben a cambios químicos dentro de la estructura.

**Figura 29. Patrones de difracción de Rayos X de la muestra CAN04, Tipo II, sometida a diferentes temperaturas.**

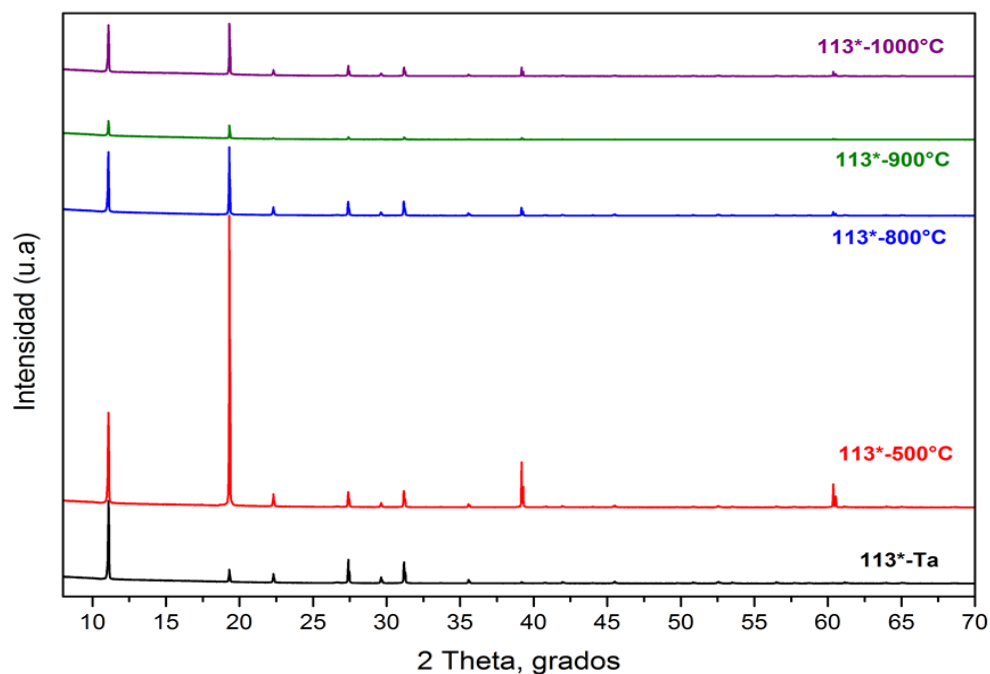


**Tabla 18 . Parámetros de celda determinados para cada una de la esmeralda CAN04 sometida a diferentes temperaturas**

	<b>CAN-04 25°C</b>	<b>CAN-04 300°C</b>	<b>CAN-04 325°C</b>	<b>CAN-04 350°C</b>	<b>CAN-04 400°C</b>
<i>Sistema Cristalino</i>	<i>Hexagonal</i>	<i>Hexagonal</i>	<i>Hexagonal</i>	<i>Hexagonal</i>	<i>Hexagonal</i>
<b>a (Å)</b>	9.2284 (5)	9.2363 (3)	9.2418 (9)	9.2304 (4)	9.2366 (7)
<b>b (Å)</b>	9.2284 (5)	9.2363 (3)	9.2418 (9)	9.2304 (4)	9.2366 (7)
<b>c (Å)</b>	9.186 (6)	9.1910 (7)	9.197 (1)	9.1951 (4)	9.1938 (9)
<b><math>\alpha</math> (°)</b>	90	90	90	90	90
<b><math>\beta</math> (°)</b>	90	90	90	90	90
<b><math>\gamma</math> (°)</b>	120	120	120	120	120

Al seguir incrementando la temperatura hasta un valor extremo de 1000°C, no es posible observar cambios en las señales características, ni en los parámetros de red calculados a partir de los resultados de DRX en la muestra de esmeralda 113\*, denominada inicialmente CAN07, (ver Figura 26 y Tabla 12) estudiando los monocristales a diferentes temperaturas.

**Figura 30. Patrones de difracción de Rayos X de la muestra 113\*, de Tipo III, sometida a diferentes temperaturas.**



**Tabla 19 . Parámetros de celda determinados para cada una de la esmeralda 113\* sometida a diferentes temperaturas**

	113*-Ta	113*-500°C	113*-800°C	113*-900°C	113*-1000°C
<i>Sistema Cristalino</i>	<i>Hexagonal</i>	<i>Hexagonal</i>	<i>Hexagonal</i>	<i>Hexagonal</i>	<i>Hexagonal</i>
a (Å)	9.223 (7)	9.226 (9)	9.219 (1)	9.223 (6)	9.228 (5)
b (Å)	9.223 (7)	9.226 (9)	9.219 (1)	9.223 (6)	9.228 (5)
c (Å)	9.202 (1)	9.197 (1)	9.195 (4)	9.198 (2)	9.205 (5)
$\alpha$ (°)	90	90	90	90	90
$\beta$ (°)	90	90	90	90	90
$\gamma$ (°)	120	120	120	120	120

Por todo lo anterior, fue necesaria la utilización de otras técnicas de caracterización complementarias, como Raman e infrarrojo para comprender más a fondo la causa del daño generado en las gemas al exponerse a elevadas temperaturas.

### 5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

**5.3.1 Espectros Raman de las esmeraldas por debajo de  $1600\text{ cm}^{-1}$ .** Los espectros de la Figuras 31, 32 y 34 comparan los tres tipos de esmeraldas utilizadas en el estudio (tipo I, II, y III) a diferentes temperaturas (25, 300, 325, 350, 500, 600, 800 y  $1000^{\circ}\text{C}$ ). La Figura 31 muestra el espectro Raman de la muestra 114\*, Tipo I cortada en 4 partes, 3 de ellas fueron calcinadas a 325, 600 y  $1000^{\circ}\text{C}$  durante 1 h bajo una atmósfera inerte. Todas las partes presentaron las bandas típicas del berilo en 319 y 529 (vibraciones de los anillos  $\text{SiO}_4$ ), 682 (estiramientos Be-O), 1009 (estiramiento del enlace Si-O), 1066 (estiramientos del Si-O [61, 62] o Be-O [63, 64]) y  $1242\text{ cm}^{-1}$  (vibraciones de los anillos más internos) [40]. La banda más importante por su intensidad y ancho se ubica cerca de  $1070\text{ cm}^{-1}$ , a pesar de que su origen aún se encuentra en debate y se ha atribuido al estiramiento del enlace Be-O o al estiramiento del Si-O, ha recibido mucha atención por ser una posible indicadora de la génesis de los cristales de esmeralda. Algunas investigaciones [65] afirman que la frecuencia y el ancho de esta banda aumenta conforme aumenta la cantidad de elementos alcalinos dentro de los canales: en esmeraldas con alto contenido de álcali es más ancha ( $18\text{-}26\text{ cm}^{-1}$ ) y se encuentra a mayor número de onda ( $1069\text{-}1073\text{ cm}^{-1}$ ), mientras que, en esmeraldas de bajo contenido de álcali, la banda se desplaza a menor número de onda ( $1068\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ ) y se hace más aguda. Esta misma señal, en esmeraldas sintetizadas hidrotérmicamente, presentan un ancho de pico más bajo ( $11\text{-}14\text{ cm}^{-1}$ ) y un número de onda menor ( $1067\text{-}1068\text{ cm}^{-1}$ ). De acuerdo con Huong [42], estas

diferencias se deben a un desorden posicional: la pérdida de silicio en la estructura de la esmeralda podría ser compensada por otros elementos sustituyentes como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ , y  $\text{Li}^+$ , junto con iones compensadores de carga ( $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Cs}^+$ ).

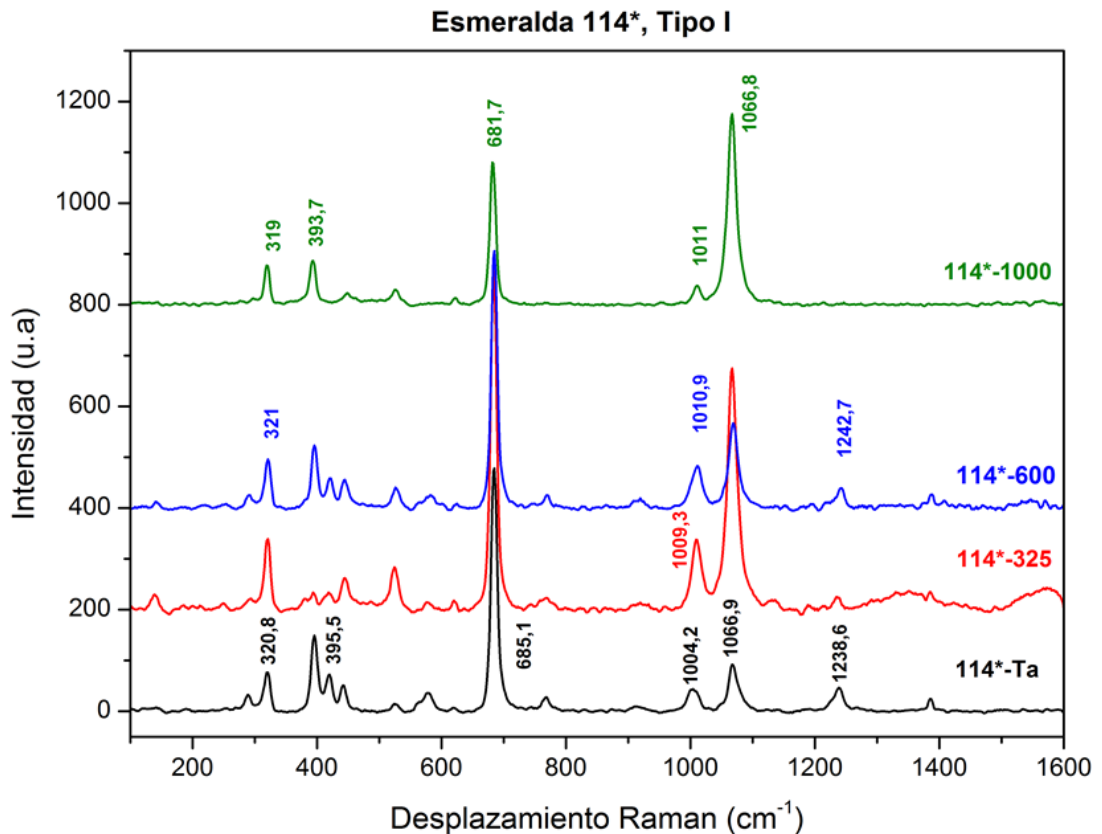
En la mayor parte de esmeraldas naturales analizadas en este trabajo, la banda principal se ubica cerca de  $1067\text{ cm}^{-1}$  y el ancho medido a media altura (FWHM) está entre  $16$  y  $19\text{ cm}^{-1}$ , estos dos parámetros determinados de los espectros y sin importar el tipo de esmeralda, se encuentran por debajo de las muestras ricas en álcali y por encima de los de una esmeralda sintética, lo cual puede relacionarse a esmeraldas que contienen elementos alcalinos en una cantidad intermedia. [40]

Adicionalmente, es posible observar en los espectros Raman de la Figura 31 que la intensidad de la banda característica en  $1067\text{ cm}^{-1}$  varía en algunas muestras 114\*-TA y 114\*-600 (el prefijo indica el número de muestra y el sufijo la temperatura), en estos casos, la señal se hace más débil sin tener un desplazamiento de la posición, esta característica puede relacionarse con la dependencia de la incidencia del láser sobre la gema: sí el haz del rayo láser se irradia paralelamente al eje a del berilo, las intensidades de los picos cambian dramáticamente debido a un cambio en el grado de libertad de las vibraciones atómicas. Cuando la muestra es orientada con el eje c paralelo al haz, no hay un cambio notable en las intensidades de los picos, que de acuerdo con la literatura, es debido a la distribución uniforme de las vibraciones atómicas en todas las direcciones [22]. En conclusión, la dependencia con la orientación no afecta la completa identificación de los picos Raman en la esmeralda y como resultado sólo se observa una disminución de la intensidad en el pico situado sobre  $1067\text{ cm}^{-1}$ .

Además de las señales características de las esmeraldas, el efecto de la temperatura de calcinación fue analizado por esta técnica espectroscópica, los espectros de la Figura 32 tomados en la esmeralda 111\*, tipo II revelan pequeñas

diferencias con el aumento de la temperatura. En primer lugar, las bandas comprendidas en 683 (estiramientos del enlace Be-O) y 1067  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O o Be-O) que corresponden a las de mayor intensidad, no presentan desplazamiento, lo que indica la gran estabilidad de los enlaces y por consiguiente, de la estructura del cristal.

**Figura 31 Espectros Raman para la muestra 114\*, Tipo I sometida a diferentes temperaturas**

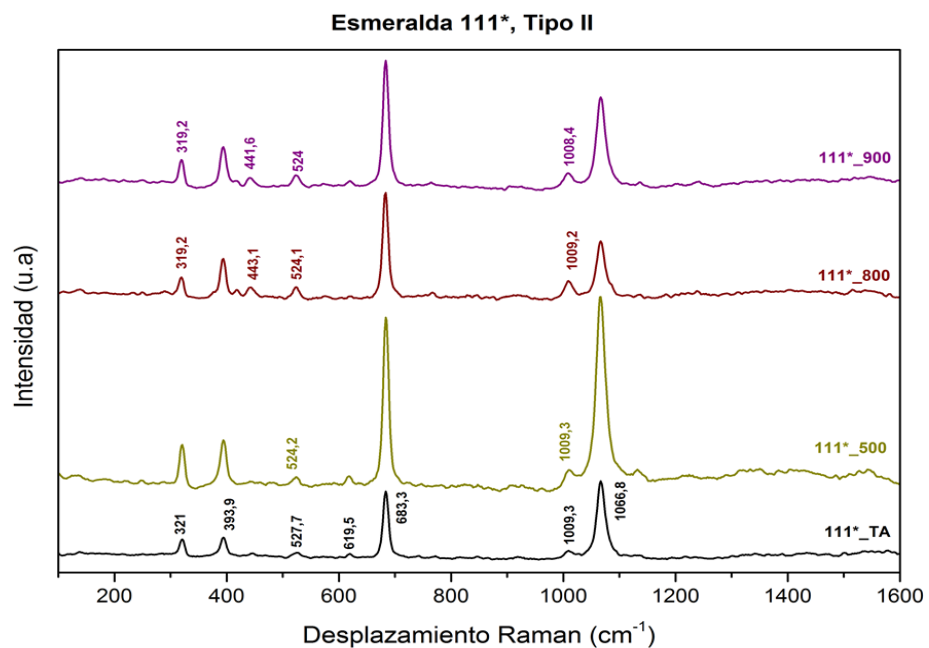


Existen desplazamientos leves en la posición de los picos asociados a los anillos formados por los grupos  $\text{SiO}_4$  en 321 y 528  $\text{cm}^{-1}$  [36], lo que puede ser explicado con la aparición de defectos o distorsiones dentro de los canales generados por el

apilamiento de anillos, debido a la posible descomposición y evaporación de las moléculas de agua atrapadas en el interior de los canales. A partir de 350 °C son observables los cambios en la posición de las bandas principales como se resume en la Tabla 20.

La totalidad de los espectros tomados a cada tipo de gema bajo una condición de temperatura se puede observar en el Anexo A, los resultados mostrados en la Tabla 20 se refieren a una misma piedra cortada y tratada a diferentes temperaturas. Estas modificaciones son observables cuando se superan los 800°C y también se refleja físicamente en el cambio drástico de la coloración de la esmeralda, que se torna opaca sin brillo y de color blancuzco, como se observa en la esmeralda 34, tipo II de la figura 33.

**Figura 32 . Espectros Raman para la piedra 111\*, tipo II sometida a diferentes temperaturas**



**Tabla 20 Desplazamientos Raman de los modos vibracionales principales observados en tres esmeraldas sometidas a diferentes temperaturas**

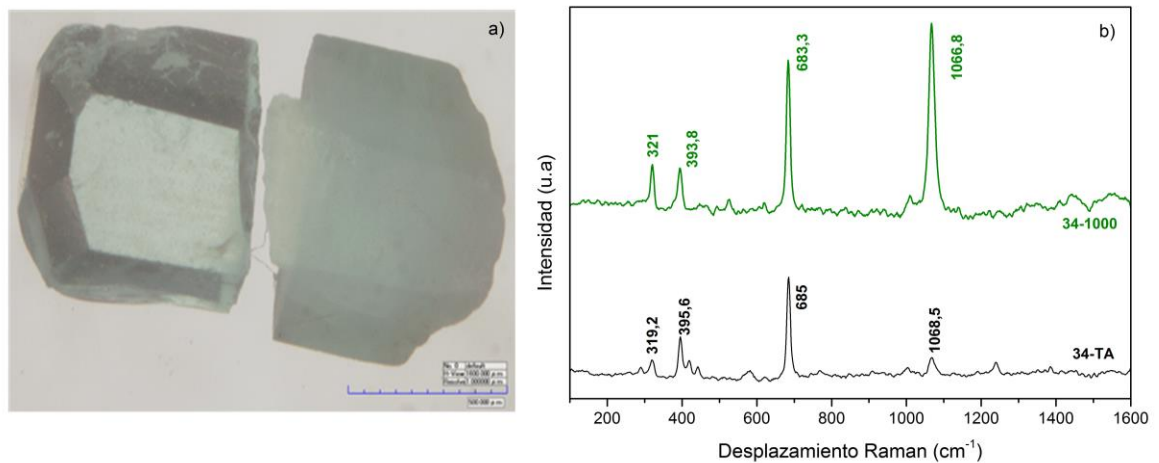
<b>Esmeralda 114*, Tipo I</b>				
<b>Modo vibracional/T °C</b>	<b>25</b>	<b>325</b>	<b>600</b>	<b>1000</b>
*A <sub>1g</sub> (321)	321	321	321	319
*A <sub>1g</sub> (396)	396	396	395	394
*A <sub>1g</sub> (683)	685	685	683	682
*E <sub>1g</sub> (1011)	1004	1009	1011	1011
*A <sub>1g</sub> (1067)	1067	1067	1067	1067
<b>Esmeralda 111*, Tipo II</b>				
<b>Modo vibracional/T °C</b>	<b>25</b>	<b>500</b>	<b>800</b>	<b>900</b>
*A <sub>1g</sub> (321)	321	321	319	319
*A <sub>1g</sub> (396)	394	394	393	393
*A <sub>1g</sub> (683)	683	683	683	683
*E <sub>1g</sub> (1011)	1009	1009	1009	1008
*A <sub>1g</sub> (1067)	1067	1064	1067	1067
<b>Esmeralda 113*, Tipo III</b>				
<b>Modo vibracional/T °C</b>	<b>25</b>	<b>500</b>	<b>800</b>	<b>900</b>
*A <sub>1g</sub> (321)	321	321	320	319
*A <sub>1g</sub> (396)	395	395	394	394
*A <sub>1g</sub> (683)	683	683	683	683
*E <sub>1g</sub> (1011)	1011	1011	1011	1011
*A <sub>1g</sub> (1067)	1067	1067	1067	1067

\* Posiciones de los modos vibracionales reportadas en el berilo [1]. [66]

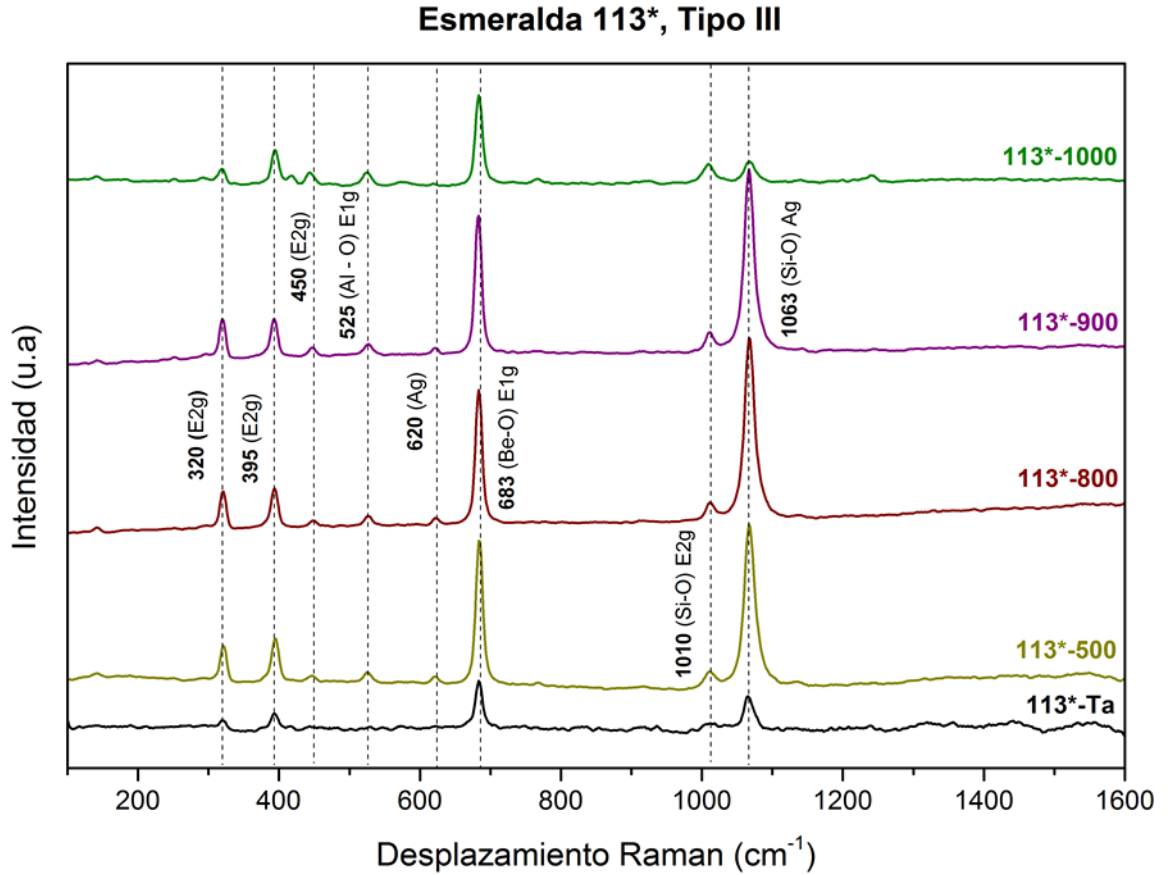
En la Figura 34 se presentan los espectros Raman de la gema 113\*, tipo III calentada hasta una temperatura de 1000°C. De forma similar que en los espectros de las piedras tipo I y II, es posible observar pequeños corrimientos en las señales menos intensas, las cuales son características de los modos vibracionales E<sub>2g</sub> (320, 395, 450 y 1010 cm<sup>-1</sup>) [67] asociados a los anillos estructurales en donde se depositan las inclusiones líquidas (H<sub>2</sub>O). Por otra parte, las señales asignadas al modo A<sub>g</sub> en 620 y 1067 cm<sup>-1</sup> del enlace Si-O, el modo

$E_{1g}$  en  $525\text{ cm}^{-1}$  del Al-O y  $683\text{ cm}^{-1}$  del Be-O [42] se mantienen en posiciones constantes con el aumento de la temperatura. Lo anterior pone en evidencia el efecto de distorsión estructural provocado por la evaporación de agua del interior de los canales de los anillos de la esmeralda.

**Figura 33 a) Fotografía de esmeralda 34, tipo II a temperatura ambiente (lado izquierdo) y calcinada a  $1000^{\circ}\text{C}$  (lado derecho) y b) Espectros Raman obtenidos.**



**Figura 34 Espectros Raman para la piedra 113\*, tipo III sometida a diferentes temperaturas**

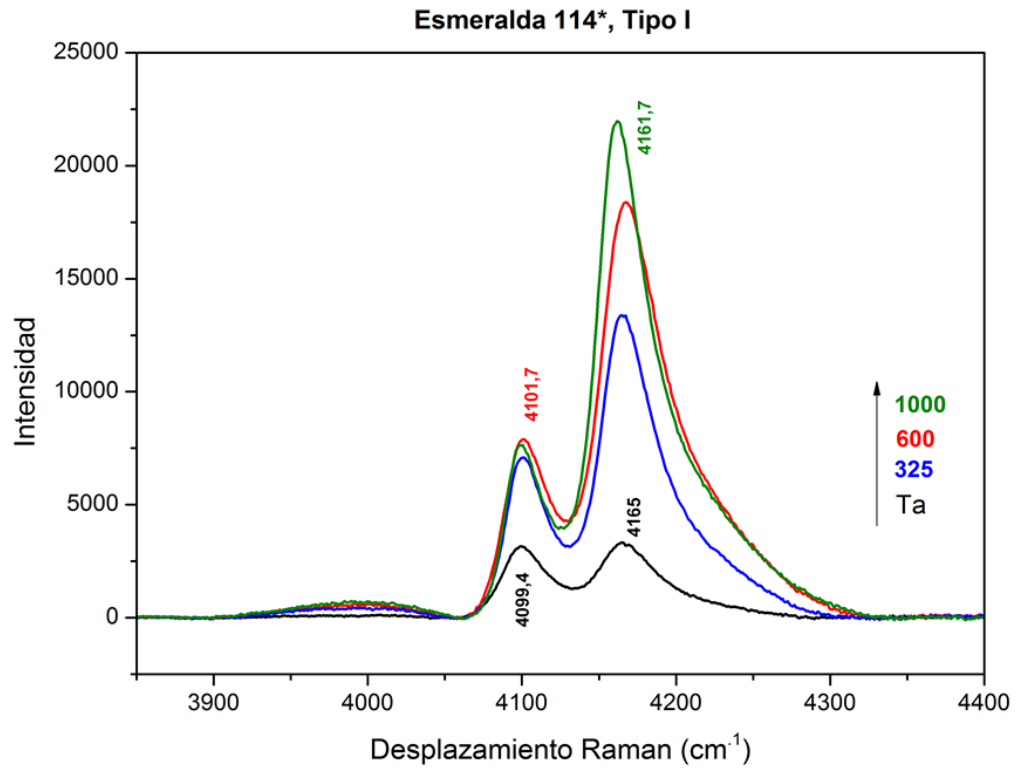


**5.3.2 Espectro Raman de la esmeralda por encima de  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .** Otra zona de importancia en el espectro Raman de una esmeralda se encuentra por encima de  $3800 \text{ cm}^{-1}$ , en donde aparecen dos señales intensas en  $4100$  y  $4160 \text{ cm}^{-1}$ , como en la muestra 114\*, Tipo I de la figura 35, asignadas a las propiedades de luminiscencia del  $\text{Cr}^{3+}$ . Los dos picos bien definidos representan el dopaje de este elemento cromóforo dentro de la red de la esmeralda, responsable del color verde de las gemas. La información obtenida de esta zona del espectro, también es una manera de establecer diferencias entre una piedra sintética y una natural, debido a que en las esmeraldas sintéticas estas señales son casi indetectables y en

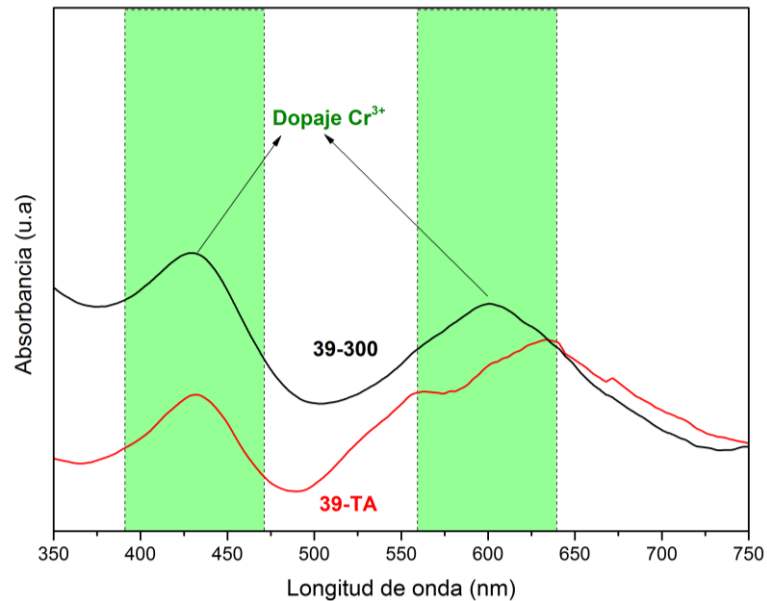
muchos casos no aparecen [40]. Finalmente, en las piedras estudiadas, es posible observar que con el incremento de la temperatura, las señales se intensifican y la relación de intensidades aumenta, lo que corrobora aún más la hipótesis de que el cambio en el color con el calentamiento se debe principalmente a la eliminación de las inclusiones internas como CO<sub>2</sub> o inclusiones líquidas con elementos alcalinos, y no a la modificación química de la estructura o desaparición del principal dopante (Cr) que induce el color.

Como información complementaria a la identificación del principal elemento cromóforo (Cr<sup>3+</sup>) dentro de la estructura de la esmeralda, se ha empleado la técnica de espectrofotometría UV-Vis, ver Figura 36, que permite establecer las transiciones electrónicas del ión Cr<sup>3+</sup> en sitios octaédricos (sustituciones de Al<sup>3+</sup>) desde su estado fundamental hasta sus estados excitados por medio de dos bandas anchas de absorción que se ubican en 440 y 620 nm. [68]

Figura 35 . Espectros Raman para la piedra 114\*, tipo I sometida a diferentes temperaturas en la zona  $>3800\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 36. Espectro UV-Vis obtenido para la gema 39, Tipo III a Temperatura ambiente, 25 °C y calentada a 300°C.**



#### **5.4 ESPECTROS ATR-FTIR DE LAS ESMERALDAS ESTUDIADAS**

Un gemólogo puede usar la microscopia, un análisis químico o la espectroscopia Raman para identificar esmeraldas naturales de las sintéticas o determinar el origen geográfico de una piedra natural, o tal vez, la técnica de crecimiento de una gema sintética. Sin embargo, existe otra herramienta complementaria para describir el origen de las esmeraldas y sus características, esta técnica es la espectroscopia infrarroja (ATR-FTIR) que permite clasificar los tipos de moléculas de agua presentes en el interior de los canales estructurales de la esmeralda [2]. [42]

Los espectros ATR-FTIR más relevantes en esta discusión sobre el efecto de la temperatura en las esmeraldas tipo I, II y III, se muestran en las Figuras 37, 38 y 39 respectivamente. La totalidad de los espectros tomados sobre ciertas condiciones de calentamiento a diferentes piedras, se encuentran consignados en el Anexo B.

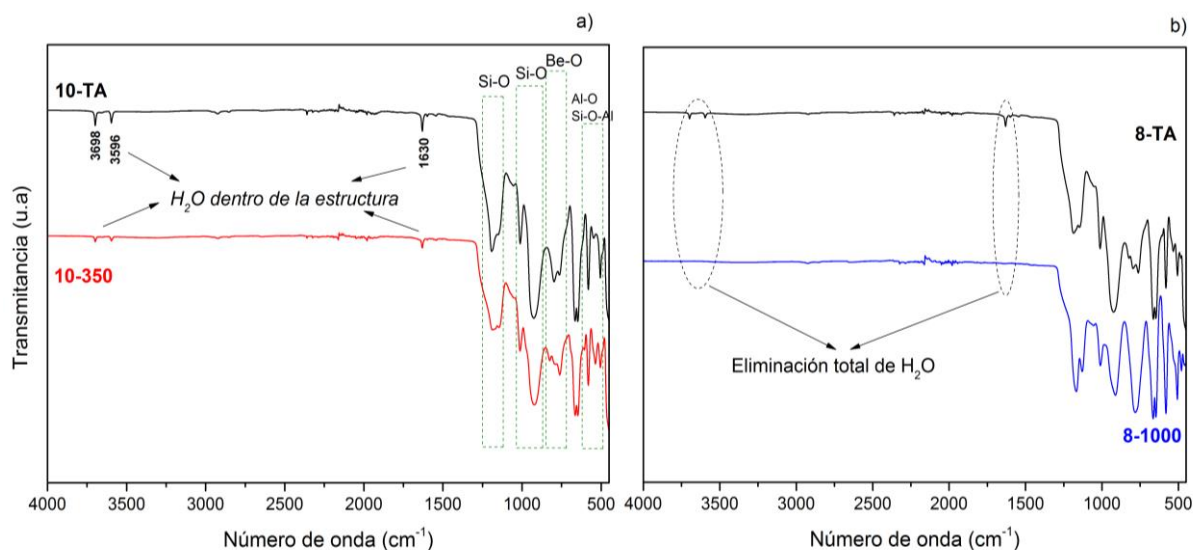
En la Figura 37a y 37b, se comparan los espectros de dos piedras tipo I, esmeraldas 8 y 10, calentadas a 350 y 1000°C, respectivamente. Es posible identificar las bandas principales asignadas a la esmeralda: en 430 y 650  $\text{cm}^{-1}$  las vibraciones de los anillos  $\text{SiO}_4$ , los modos  $E_{1g}$  del enlace Al-O en 480 y 530  $\text{cm}^{-1}$ , el enlace O-Si-O sobre 517  $\text{cm}^{-1}$ , la vibración del modo  $E_{1g}$  (Be-O) en 690 y 810  $\text{cm}^{-1}$ , y entre 955 y 1240  $\text{cm}^{-1}$  la tensión del enlace Si-O [69, 70, 71, 72, 42].

En 1600 y 3600  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran las señales del  $\text{H}_2\text{O}$  dentro de los canales estructurales [62, 65, 63]. Es importante notar que a medida que se incrementa la temperatura, las señales bajan su intensidad hasta desaparecer totalmente en 1000°C, indicando un proceso de evaporación en el interior de los canales de la esmeralda. Mashkovtsev y col. [73] reportaron un comportamiento similar de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en berilo sintético. Las señales afectadas por el calentamiento se relacionan con la vibración de los anillos que forman los canales donde se encuentran dichas moléculas, estas modificaciones pueden relacionarse con el alivio de tensiones causado por la remoción de las moléculas e iones de los canales, lo que está acorde con los resultados obtenidos por espectroscopia Raman.

Según lo establecido por Wood y Nassau [74], dos tipos de moléculas de agua se pueden identificar en los canales estructurales. El primer tipo de moléculas se orienta con su eje formado por el enlace H-H perpendicular a los planos apilados de 6 tetraedros  $\text{SiO}_4$ , mientras que el segundo tipo se orienta con su eje H-H paralelo a los planos formados en el cristal. De acuerdo con trabajos consultados

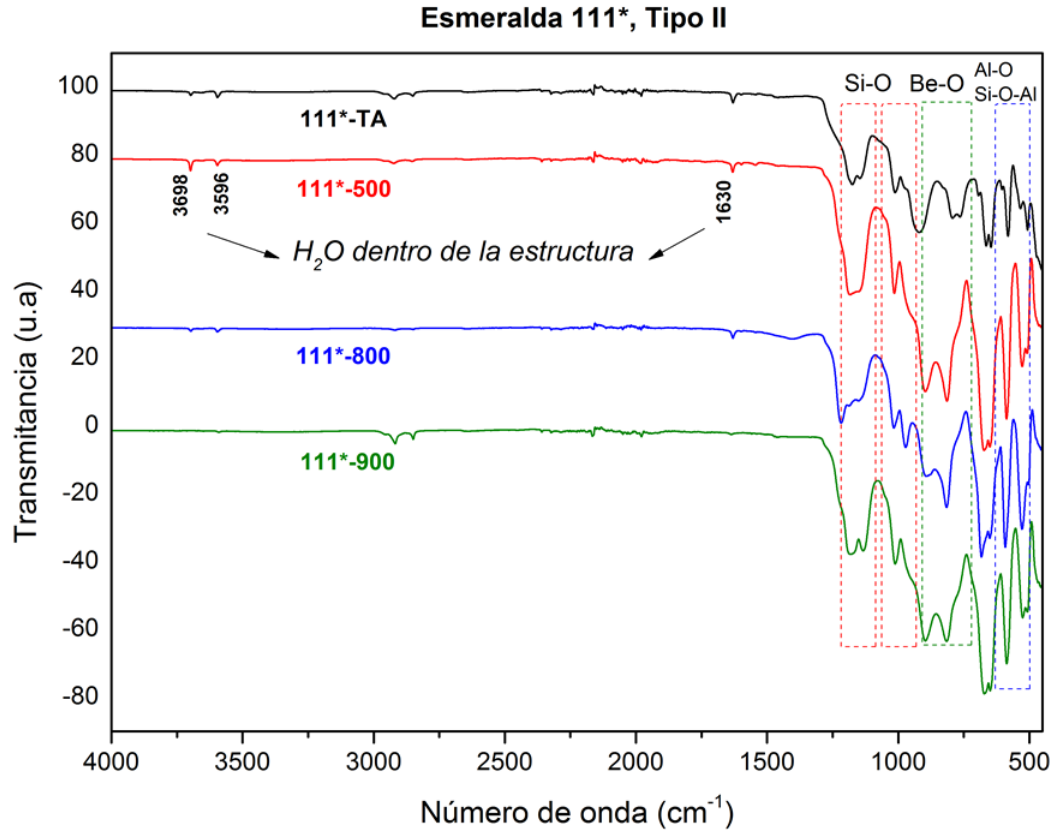
[75, 69], las bandas en los espectros FTIR en 1542, 3555, y 3694  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al primer tipo de moléculas y las situadas en 1628, 3592, y 3655  $\text{cm}^{-1}$  son asignadas al segundo tipo.

**Figura 37. Espectros ATR-FTIR para gemas tipo I, esmeraldas 10 y 8, a temperatura ambiente y sometidas a 350°C (a) y 1000°C (b).**



De acuerdo a lo estudiado por Aines y Rossman [37], cuando los cristales del berilo se calcinan a una temperatura superior a 700 °C, los dos tipos de agua presente en la estructura (Tipo I y Tipo II) se transforman en especies gaseosas de comportamiento reversible. Sin embargo, con periodos largos de tiempo de sostenimiento, 2 h, a 700°C, se encontró la pérdida irreversible del agua, por encima del 15% de la intensidad de las bandas del agua. En la Figura 38, se evaluó la gema 111\*, tipo II con grado medio de impurezas y agrietamiento, en 500, 800 y 900°C, los resultados revelan la disminución de los picos asignados al H<sub>2</sub>O, aun cuando el tiempo de sostenimiento a dichas temperaturas es de 1 h.

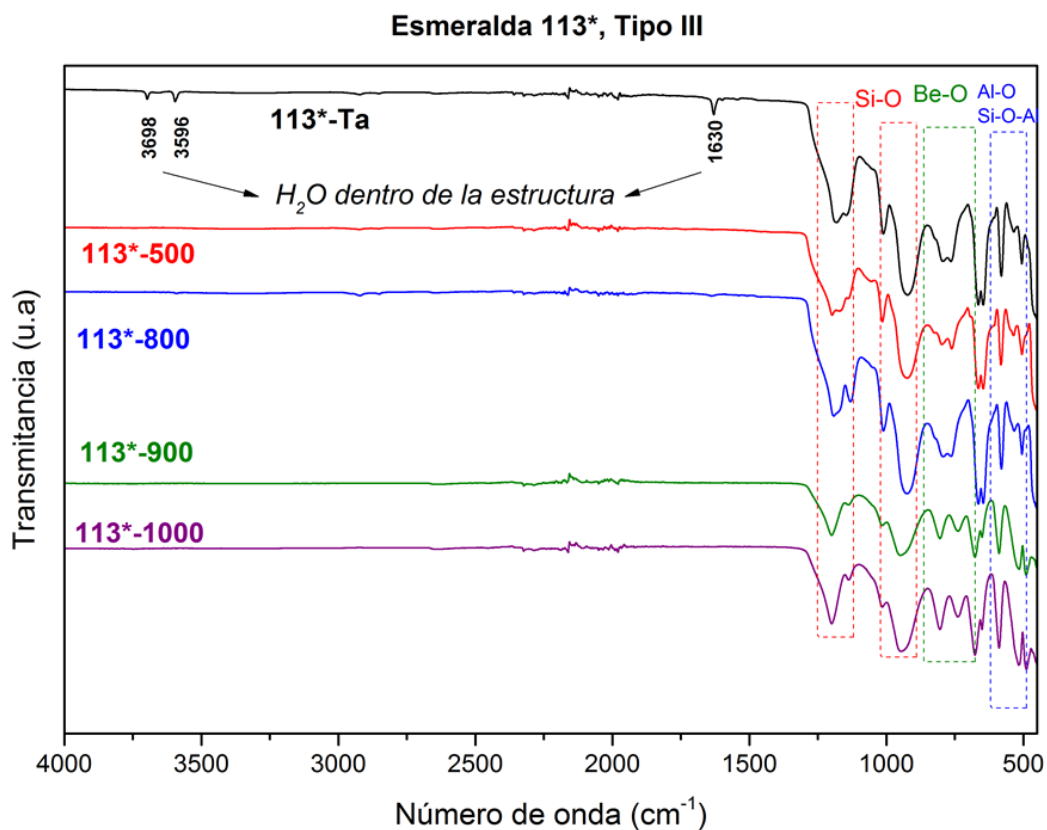
**Figura 38. Espectros ATR-FTIR para la piedra 111\*, tipo II a temperatura ambiente y sometida a 500, 800 y 900°C.**



Las muestras de la gema 113\*, tipo III con mayor agrietamiento y grado de impurezas, evaluadas y representadas en la Figura 39, presentan una tendencia similar a lo observado en los otros tipos, sin embargo, el agua contenida en su interior se elimina a temperaturas más bajas, en 500°C no hay señal de ningún tipo de agua en el material. Este comportamiento podría relacionarse con el agrietamiento de este tipo de muestras, que permitiría una evaporación total del líquido a menor temperatura. La desaparición de las moléculas de agua de los canales estructurales durante el calentamiento puede explicarse por la transformación del enlace del agua (Tipo I y II) y partiendo de un estado no

enlazado. La presencia de sodio puede hacer más lento el proceso de deshidratación. [66]

**Figura 39. Espectros ATR-FTIR para la piedra 113\*, tipo III sometida a 500, 800, 900 y 1000°C.**



A partir de 500°C los dos tipos de moléculas de agua comienzan a removerse de los canales estructurales. En este caso, el primer tipo de moléculas (1600 y 3655 cm<sup>-1</sup>) probablemente, son eliminadas más rápidamente por la menor presencia de elementos alcalinos en comparación a las del segundo tipo (3596 y 3698 cm<sup>-1</sup>) [66]. Para los demás espectros, la señal del agua tipo I es mayor que la tipo II. Por tal razón, la mayoría de esmeraldas estudiadas podrían contener menor contenido

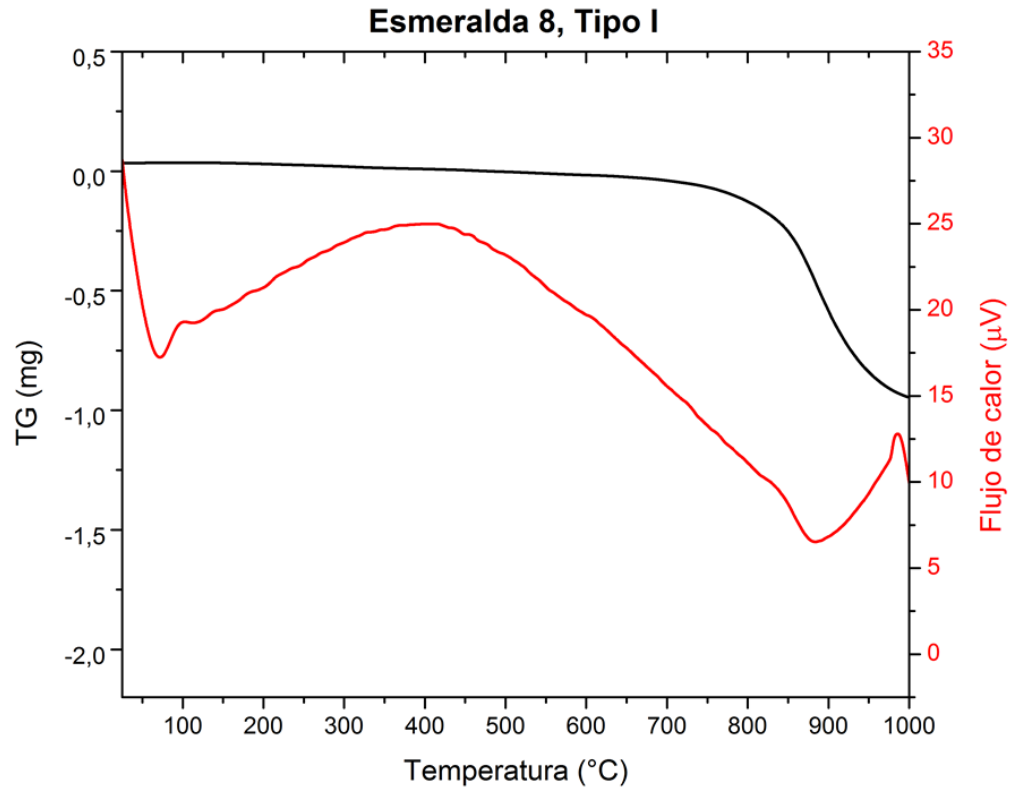
de álcalis y por ende una eliminación más rápida del agua. Por lo anterior, la muestra de la Figura 39 presenta las señales de las moléculas de agua con una buena intensidad en 500°C.

Se puede concluir que la relación entre las intensidades de las bandas de absorción de agua en los espectros FTIR se asocia de manera importante a las condiciones de formación de los depósitos.

## **5.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG) Y CALORIMÉTRICO DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC).**

El comportamiento térmico de las esmeraldas sin importar el tipo fue muy similar. La Figura 37 representa los resultados obtenidos en la esmeralda 8, tipo I, lo cual brinda información de la estabilidad de los complejos en los canales estructurales y de la temperatura de eliminación de agua en la estructura cristalina. [76]

**Figura 40 Curva TG-DSC para la piedra 8, tipo I calentada hasta 1000°C.**



En todos los casos, la remoción de los componentes volátiles comenzó a los 200°C, que fue causado por la eliminación de agua de las microgrietas y en las más altas temperaturas resultado del colapso de inclusiones fluidas primarias y secundarias. En la curva DSC (color rojo) se refleja dicha evaporación con la aparición de un pico exotérmico entre 300 y 400°C.

En 700°C, una mayor inflexión de la curva TG indica la pérdida de peso debido a la eliminación de especies volátiles. Cerca de los 850°C, la pendiente de la curva TG decrece como consecuencia de la mayor pérdida de especies volátiles. En estas temperaturas, lo que se encuentra dentro de los canales estructurales incluyendo las moléculas de agua se eliminan totalmente. Cerca de 900°C se forma un pico endotérmico en la curva DSC asociado al cambio de fase

(irreversible) que ocurre en el H<sub>2</sub>O estructural. Lo anterior pudo ser comprobado con los resultados de espectroscopia infrarroja que permitió clarificar el comportamiento del agua mientras la esmeralda fue calentada.

## **5.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (FEM-SEM)**

Las imágenes de la Figura 41, muestran algunas micrografías SEM de varias gemas utilizadas en este estudio, es posible observar diversas inclusiones superficiales sobre las zonas agrietadas o dentro de las pequeñas secciones descubiertas (cavidades y poros).

Dentro de los elementos encontrados por FE-SEM es posible identificar Fe, Mn y cristales de NaCl, comunes en este tipo de formaciones colombianas originadas por la combinación de procesos hidrotérmicos y tectónicos. Además se observan piedras con grandes inclusiones de carbono, característico en este tipo de depósitos ubicados sobre la cordillera oriental. Finalmente, pequeñas cantidades de elementos alcalinos (Ca y K) pudieron ser observadas, además de otros elementos como puede observarse en los espectros de las inclusiones de la figura 42.

**Figura 41. Micrografías SEM de diferentes inclusiones presentes en las esmeraldas naturales empleadas en el estudio.**

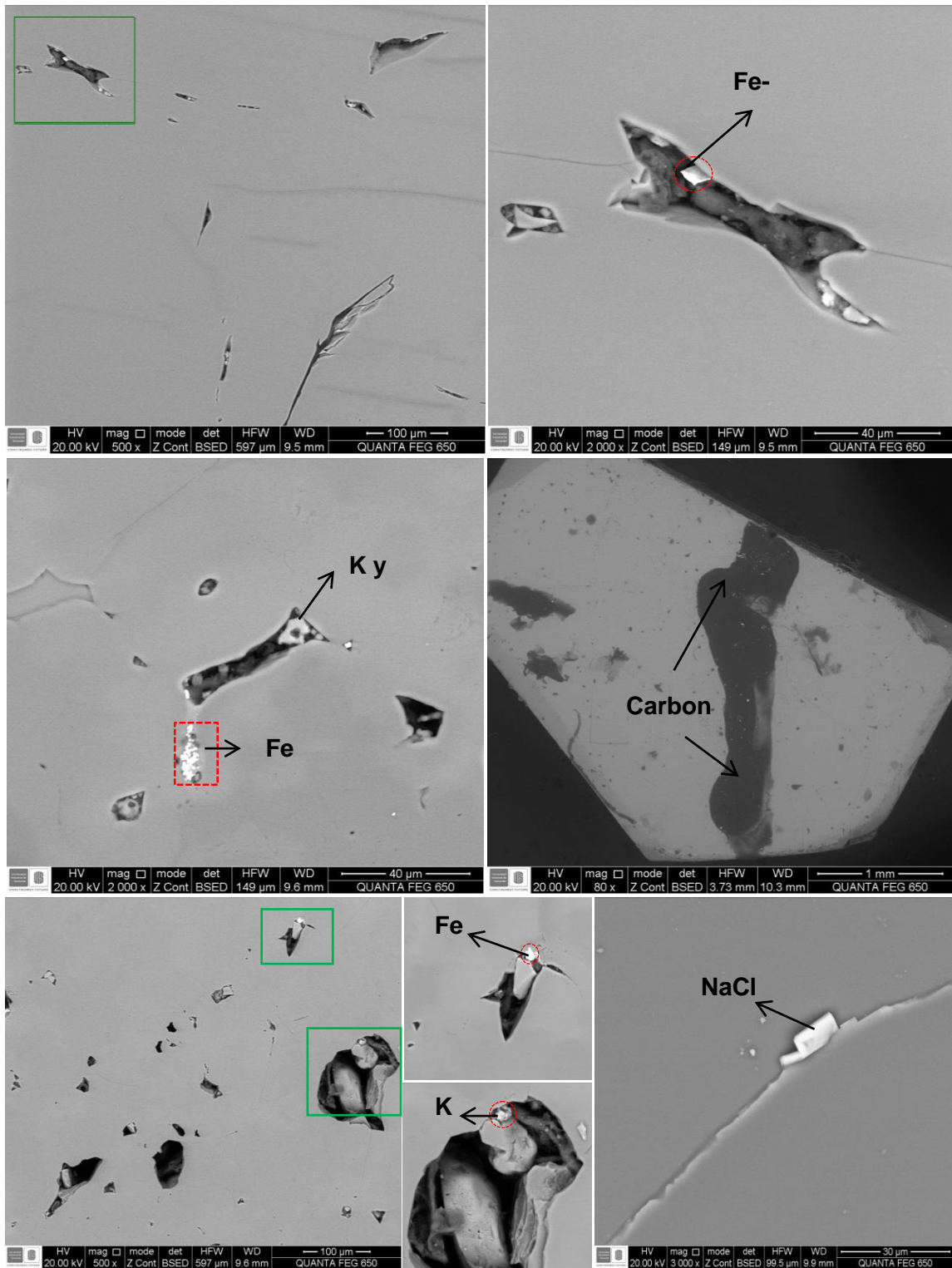
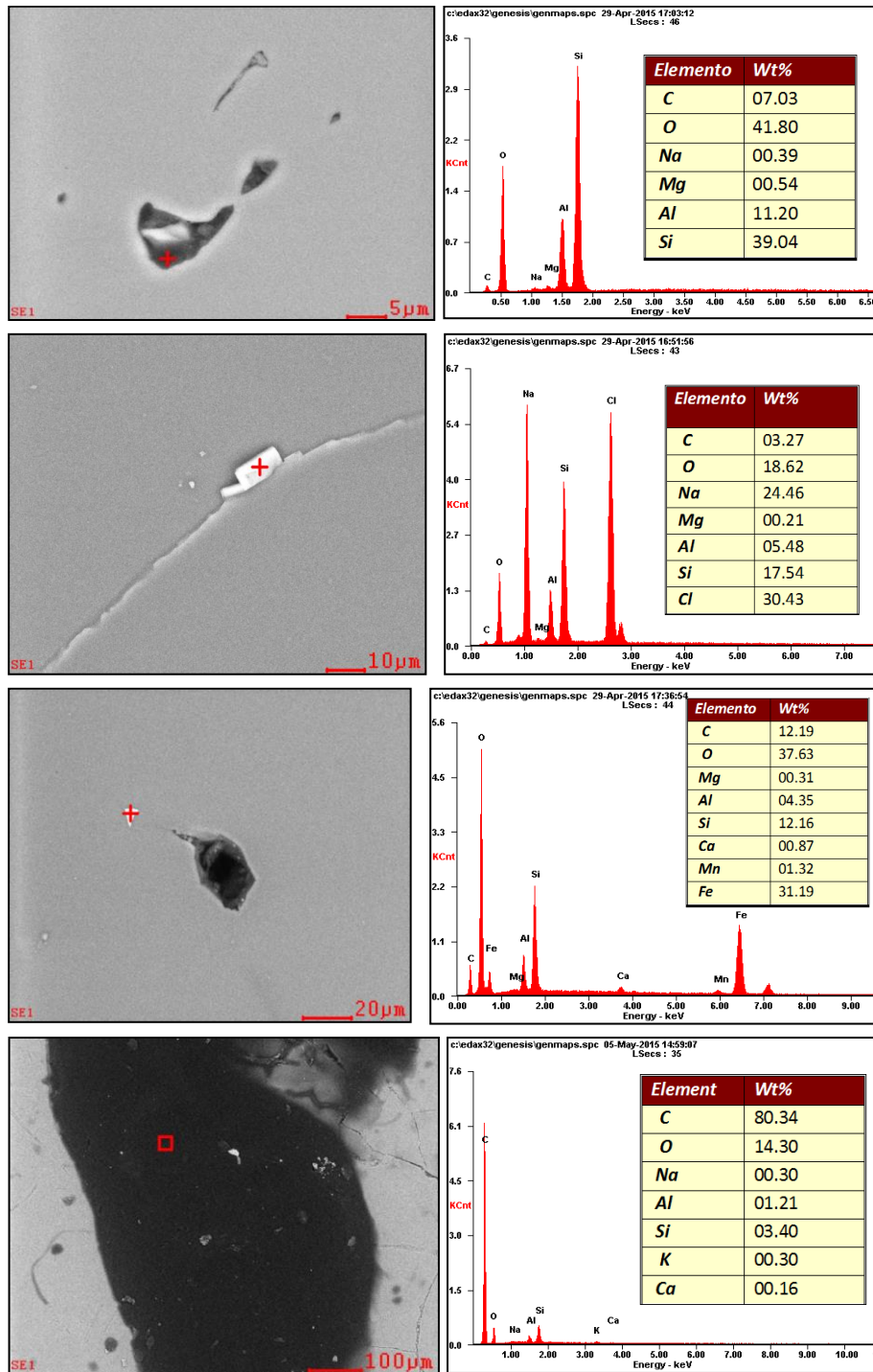


Figura 42 Espectros EDX de diferentes inclusiones presentes en las esmeraldas naturales empleadas en el estudio.



## 5.7 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS (MICRODUREZA KNOOP).

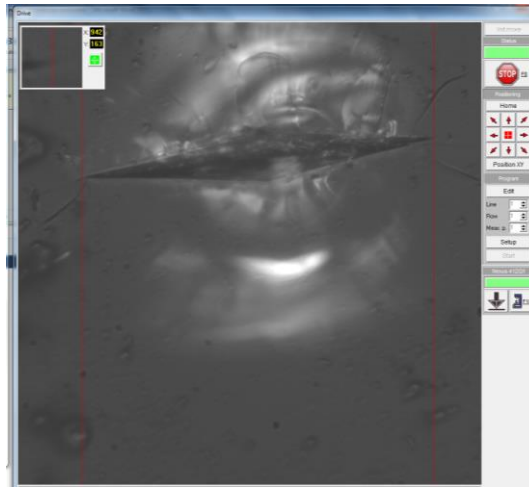
En la Tabla 21 se resumen los resultados de microdureza obtenidos en diferentes piedras tratadas térmicamente y en la figura 43 una muestra del efecto del ensayo en la gema. Sin importar el tipo de piedra, fue posible encontrar una tendencia en la mayoría de muestras evaluadas. En primer lugar, cuando las piedras se llevan a temperaturas comprendidas entre 300 y 350°C existe una leve disminución de los valores de microdureza (de 1000 hasta casi 850 Kgf/mm<sup>2</sup>), lo cual puede estar asociado al alivio de tensiones en la piedra e inicio de la eliminación de inclusiones líquidas. Sin embargo a partir de 500°C, los valores de dureza comienzan a incrementarse conforme aumenta la temperatura, hasta alcanzar valores máximos cercanos a 1200 Kgf/mm<sup>2</sup>, este fenómeno de endurecimiento puede asignarse a la eliminación irreversible del agua contenida en el interior de la esmeralda, como ya se vio en todos los análisis estructurales anteriores, de este modo, además de los cambios físicos reflejados en el cambio del color, se podría pensar en una modificación de las propiedades mecánicas (fragilización de las piedras) inducida por las altas temperaturas.

**Tabla 21 Valores de microdureza obtenidos**

Muestra	N° de medidas	Dureza Promedio (Kgf/mm <sup>2</sup> )	Desviación Estándar (Kgf/mm <sup>2</sup> )
5-TA	3	958	55,60
5-350°C	3	930	45,08
111-TA	3	1000	45,03
111-500°C	2	1259	8,485
111-800°C	3	1296	131,72
113-TA	3	1010	22,91
113-800°C	3	933	26,28
113-900°C	2	1111	26,16
113-1000°C	3	1025	121,96

Si el molde con la esmeralda estuviese en el momento de hacer la colada del metal a esta temperatura, podría facilitarse la fractura de la gema al contraerse el metal por la solidificación.

**Figura 43. Ejemplo de ensayo de microdureza a la muestra 5 TA – Temperatura Ambiente**




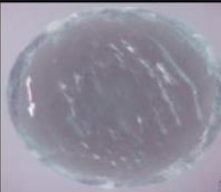



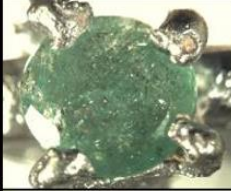


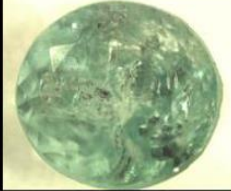

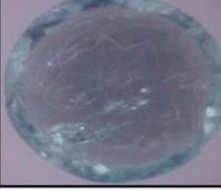
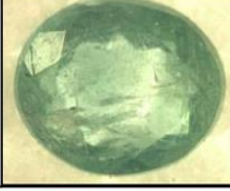
### **5.8 VERIFICACIÓN DE LA INTEGRIDAD DE LAS ESMERALDAS LUEGO DE LA EXPOSICIÓN AL PROCESO DE MICROFUNDICIÓN CON EL MÉTODO DE GEMAS PRE-ENGASTADAS.**

Los resultados de los ensayos cuantitativos y cualitativos de las propiedades físicas, químicas, térmicas y microestructurales de las esmeraldas de distinto tipo a diferentes temperaturas, permitieron establecer condiciones preliminares para algunas de las variables.

Las siguientes fundiciones fueron realizadas con gemas de 3 mm de diámetro, con temperatura máxima de sostenibilidad y del molde en el momento de la colada de 300 °C. Con aleaciones Zn30Al y Ag50Cu, con temperatura del cilindro de 300 °C al momento de la colada.

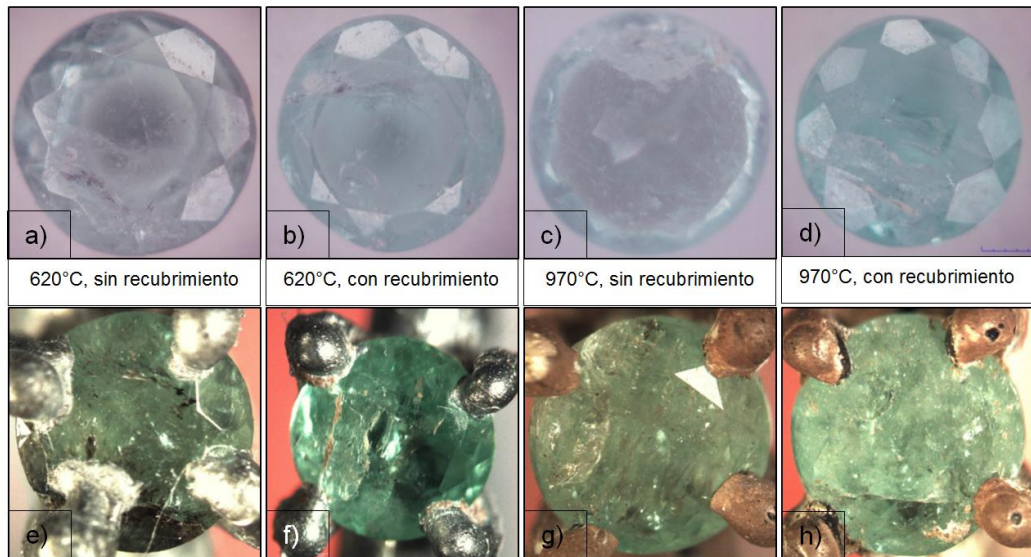
D. Rivera y A. Arenas [77] realizaron coladas con esmeraldas Tipo I, tabla 22, donde se concluye que hubo deterioro en todas las gemas, aumento de la cantidad y tamaño de grietas, acentuado para las gemas sin recubrimiento, suspensión de Circonita / Alcohol (60%/40%).

**Tabla 22 . Registro fotográfico de las esmeraldas Tipo I sometidas a proceso de microfundición con pre-engaste [77]**

TIPO	NUMERO Esmeralda	ANTES DE LA COLADA		DESPUES DE LA COLADA	ALEACIÓN
		CARA PLANA	PUNTA		
I	99 CON RECUBRIMIENTO				Al-Zn (604°C)
	98 SIN RECUBRIMIENTO				
	97 CON RECUBRIMIENTO				Ag-Cu (970°C)
	68 SIN RECUBRIMIENTO				

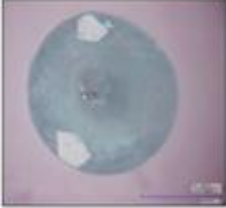
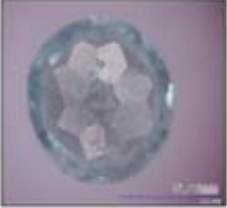

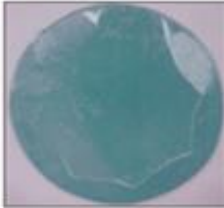
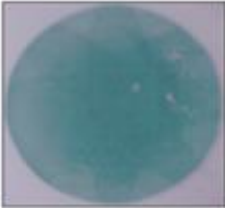
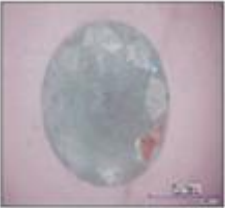


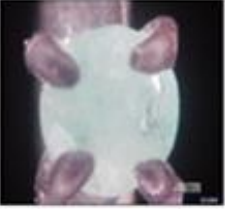
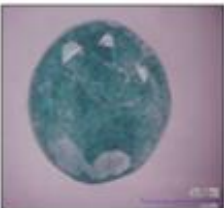

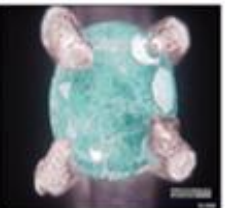
G. Caballero y L. Torres [78] utilizaron esmeraldas tipo II, muestras 70, 72, 69, 71 como se observan en la tabla 23, imágenes a, b, c, y d respectivamente; en la parte superior antes del tratamiento y en la inferior, después de la colada. De las imágenes se concluye que hubo pérdida de color, de brillo y hasta rotura, esto último en las esmeraldas usadas para pre-engaste en aleación Ag-Cu.

**Tabla 23 Registro fotográfico de las esmeraldas Tipo II sometidas a proceso de microfundición con pre-engaste [78]**



Mientras que A. Pinzón y J. Rojas [79] aplicaron las mismas condiciones para esmeraldas tipo III, tabla 24. Donde A corresponde a la vista anterior, B a la vista posterior, ambas sin tratamiento y C luego de la colada. De donde se concluye que las grietas, cambios de coloración, principalmente en los sitios de contacto con el metal, son más drásticos con la aleación Ag/Cu, son debidos a que el área de contacto entre esmeralda metal es extensa, ocasionando que la esmeralda absorba mayor cantidad de calor del metal líquido. Todas las gemas fueron afectadas.

**Tabla 24 . Registro fotográfico de las esmeraldas Tipo III sometidas a proceso de microfundición con pre-engaste [79]**

MUESTRA	IMAGENES			ALEACIÓN
86	 <p style="text-align: center;">A</p>	 <p style="text-align: center;">B</p>	 <p style="text-align: center;">C</p>	Zn/Al
78	 <p style="text-align: center;">A</p>	 <p style="text-align: center;">B</p>	 <p style="text-align: center;">C</p>	Zn/Al
77	 <p style="text-align: center;">A</p>	 <p style="text-align: center;">B</p>	 <p style="text-align: center;">C</p>	Ag/Cu
87	 <p style="text-align: center;">A</p>	 <p style="text-align: center;">B</p>	 <p style="text-align: center;">C</p>	Ag/Cu


De la fase *preparatoria* se concluyó que es necesario modificar las variables críticas: Temperatura máxima de tratamiento térmico, tiempo y temperaturas de estabilización, velocidad de calentamiento, tipos de gemas a utilizar, tamaño y geometría de las mismas, tipo de engaste, conformación del sistema de llenado, gemas por pieza, características de las gemas.

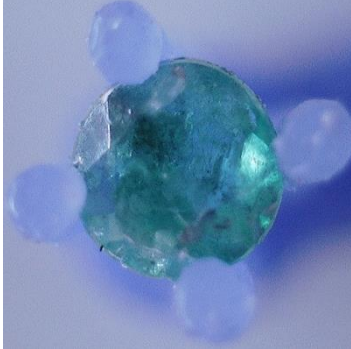

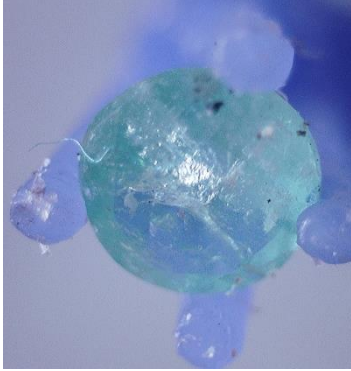
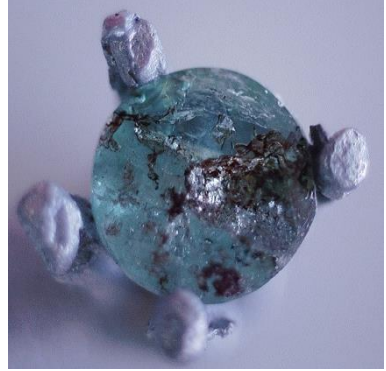
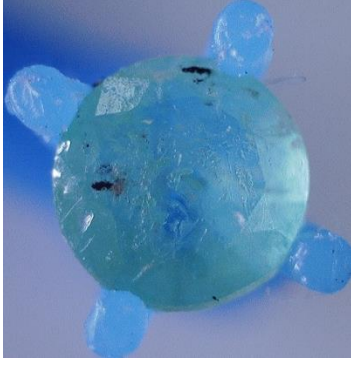
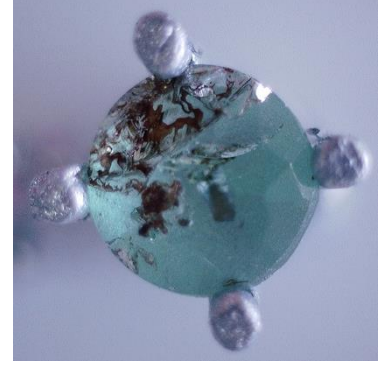
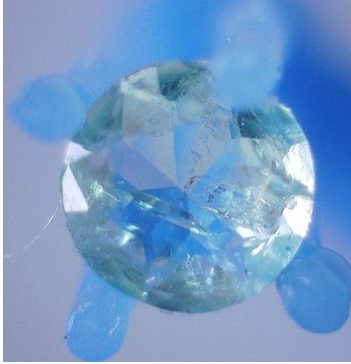

De los resultados obtenidos en la etapa de *adecuación*, luego del proceso de fundición a temperaturas de 780°C y 450°C con las dos aleaciones seleccionadas (78%Ag-Cu y Zamak, respectivamente), se puede observar que la mayoría de piedras empleadas en el estudio no presentaron algún tipo de daño físico ni estructural por la exposición al metal fundido, incluso en las condiciones más extremas del proceso (780°C) en la aleación Ag-Cu. Sin importar la forma y dimensiones de las esmeraldas pre-engastadas, se conservaron las diferentes tonalidades y características principales de las piedras, ver Tabla 25. Sin embargo, se observó un cambio importante sólo en dos piedras redondas de 2,5 mm, con los dos tipos de aleación. En estas dos situaciones, las piedras 119 y 121 mostraron un oscurecimiento localizado luego de la colada. Es posible que dicho comportamiento, se deba principalmente a la presencia de inclusiones orgánicas, que al someterse al tratamiento térmico previo de los revestimientos a 325°C y 200°C durante un tiempo tan prolongado (31 h) se hayan oxidado, lo cual es evidente en la coloración café oscura que exhiben.

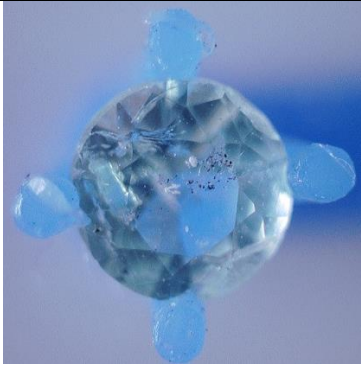
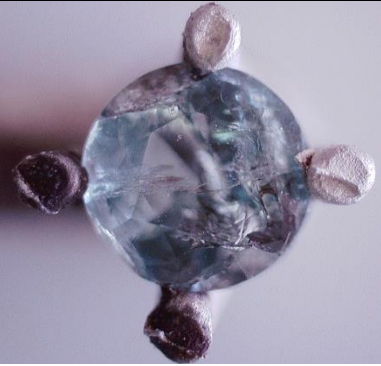
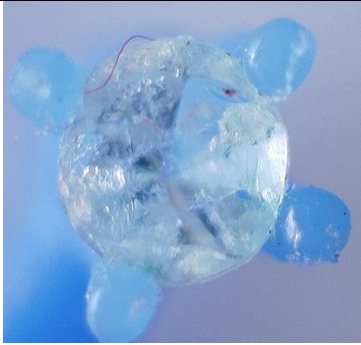
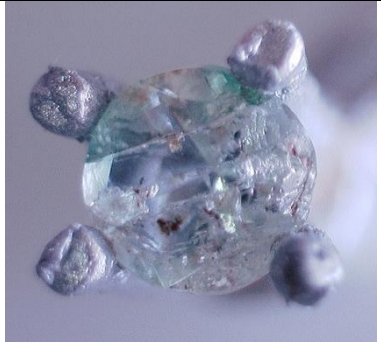
**Tabla 25 Características principales de las piedras de estudio, antes y después de la colada de las diferentes aleaciones**

CARACTERÍSTICAS	ANTES DE LA FUNDICIÓN	DESPÚES DE LA FUNDICIÓN
<p><b>PIEDRA 98</b>            Tipo: III            Dimensiones: 2,5 mm  <b>ALEACIÓN</b>            Nombre: Ag-Cu            T colada: 780°C</p>		

CARACTERÍSTICAS	ANTES DE LA FUNDICIÓN	DESPÚES DE LA FUNDICIÓN
<p><b>PIEDRA 99</b>            Tipo: III            Dimensiones: 2,5 mm  <b>ALEACIÓN</b>            Nombre: Zamak            T colada: 400°C</p>		
<p><b>PIEDRA 100</b>            Tipo: II            Dimensiones: 2,5 mm  <b>ALEACIÓN</b>            Nombre: Ag-Cu            T colada: 780°C</p>		
<p><b>PIEDRA 107</b>            Tipo: I            Dimensiones: 2,5 mm  <b>ALEACIÓN</b>            Nombre: Ag-Cu            T: 780°C</p>		
<p><b>PIEDRA 111</b>            Tipo: I            Dimensiones:  <b>ALEACIÓN</b>            Nombre: Zamak            T colada: 400°C</p>		

CARACTERÍSTICAS	ANTES DE LA FUNDICIÓN	DESPÚES DE LA FUNDICIÓN
<p><b>PIEDRA 131</b>            Tipo: I            Dimensiones: 1,5 mm  <b>ALEACIÓN</b>            Nombre: Ag-Cu            T colada: 780°C</p>		
<p><b>PIEDRA 133</b>            Tipo: III            Dimensiones: 1,5 mm  <b>ALEACIÓN</b>            Nombre: Zamak            T colada: 400°C</p>		
<p><b>PIEDRA 134</b>            Tipo: III            Dimensiones: 1,5 mm  <b>ALEACIÓN</b>            Nombre: Ag-Cu            T colada: 780°C</p>		
<p><b>PIEDRA 139</b>            Tipo: II            Dimensiones: 1,5 mm  <b>ALEACIÓN</b>            Nombre: Zamak            T colada: 400°C</p>		

CARACTERÍSTICAS	ANTES DE LA FUNDICIÓN	DESPÚES DE LA FUNDICIÓN
<p><b>PIEDRA 140</b>            Tipo: II            Dimensiones: 1,5 mm  <b>ALEACIÓN</b>            Nombre: Ag-Cu            T colada: 780°C</p>		
<p><b>PIEDRA 119</b>            Tipo: III            Dimensiones: 2,5 mm  <b>ALEACIÓN</b>            Nombre: Zamak            T colada: 400°C</p>		
<p><b>PIEDRA 121</b>            Tipo: II            Dimensiones: 2,5 mm  <b>ALEACIÓN</b>            Nombre: Zamak            T colada: 400°C</p>		
<p><b>PIEDRA 123</b>            Tipo: I            Dimensiones: 2,5 mm  <b>ALEACIÓN</b>            Nombre: Ag-Cu            T colada: 780°C</p>		

CARACTERÍSTICAS	ANTES DE LA FUNDICIÓN	DESPÚES DE LA FUNDICIÓN
<p><b>PIEDRA 125</b></p> <p>Tipo: II</p> <p>Dimensiones: 2,5 mm</p> <p><b>ALEACIÓN</b></p> <p>Nombre: Ag-Cu</p> <p>T colada: 780°C</p>		
<p><b>PIEDRA 126</b></p> <p>Tipo: III</p> <p>Dimensiones: 2,5 mm</p> <p><b>ALEACIÓN</b></p> <p>Nombre: Zamak</p> <p>T colada: 400°C</p>		

De todo lo anterior, es posible concluir que el tratamiento térmico prolongado a la temperatura en donde las piedras no sufren cambios físicos por el calentamiento (325°C), permitió disminuir en gran medida la condición crítica de choque térmico sobre los revestimientos con los árboles que contenían las piedras pre-engastadas en los prototipos elaborados en cera luego de la colada. Además, el hecho de que a 780°C tampoco se presentará daño en las gemas, puede estar relacionado con el reducido tiempo de exposición de la piedra con el metal fundido, que se solidifica rápidamente, evitándose de esta manera, la eliminación irreversible de las inclusiones fluidas, principalmente las moléculas de H<sub>2</sub>O. Como se mencionó anteriormente en la caracterización de las piedras a diferentes temperaturas, el cambio de las tonalidades fuertes y traslúcidas a colores opacos y blancuzcos, se debe no sólo a que las gemas son sometidas a temperaturas superiores a la temperatura de formación (300-350°C) de la esmeralda, sino también se encuentra muy asociado al tiempo de sostenimiento a dichas

condiciones de calentamiento, fue evidente que una hora de exposición a temperaturas superiores a 350°C hace irreversible la eliminación de agua e inclusiones.

## **5.9 COMPORTAMIENTO DE LAS VARIABLES DETERMINANTES EN LA TOLERANCIA DE LAS ESMERALDAS COLOMBIANAS AL MÉTODO DE GEMAS PRE-ENGASTADAS PARA EL PROCESO DE MICROFUNDICIÓN**

**5.9.1 Tipo de gema.** Los resultados indican que mientras se conserven los demás parámetros del proceso, en especial los referentes a temperatura, es posible aplicar el método a esmeraldas tipo I, II o III. No es un factor determinante en el resultado.

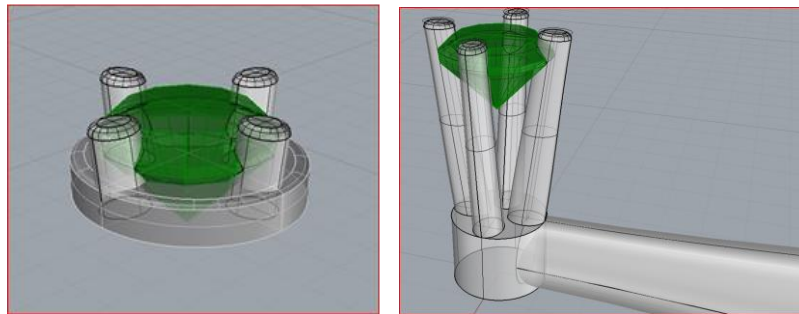
**5.9.2 Tamaño de la gema.** Todas las redondas de 3 mm sufrieron daño en la etapa preparatoria, pero no se debería atribuir exclusivamente al tamaño. Luego del ajuste de las condiciones del proceso, 2 de las gemas redondas de 2,5 mm sufrieron afectación, mientras que las de 1,5 mm no presentaron cambios. Puede concluirse que la transferencia de calor afecta en menor grado las esmeraldas de menor tamaño de este material cerámico, al estar expuesta a una menor diferencia de temperatura.

**5.9.3 Geometría de la gema.** En este trabajo sólo se analizaron esmeraldas cuadradas y redondas. Si los sistemas de fijación no se ubican en los vértices o aristas de las gemas, no hay afectación debida a la forma, al menos hasta gemas cuadradas de 2,5, de lado. Para tamaños mayores o formas distintas debería hacerse ensayos adicionales para llegar a conclusiones definitivas al respecto.

**5.9.4 Tipo de sujeción o engaste.** Se demostró que en el sistemas en garras el área de contacto entre la gema y el metal es menor que en otros utilizados normalmente. En este caso específico, solamente toca el metal el filetín en una longitud máxima de 0,4mm. Debe procurarse que la gema esté rodeada de revestimiento refractario en la mayor parte de su superficie. No deben utilizarse engaste como el de la Figura 44 de la izquierda, que a pesar de ser en uñas, la parte inferior de la gema está en contacto con el metal. Las uñas deben ser lo más cortas y delgadas que requiera la gema para ser sujeta adecuadamente, como se demostró en la fase preparatoria.

El sistema utilizado de fijación en uñas o garras, con forma oval transversalmente y cónica longitudinalmente, presenta beneficios como: *i)* la disminución del área de contacto entre el metal fundido y la gema, *ii)* disminución del efecto de contracción por solidificación, *iii)* permite un mayor área de contacto entre la gema y el revestimiento, garantizando la inmovilidad de la gema en todo el proceso, *iv)* una adecuada sujeción de gema en el engaste y *v)* ofrece versatilidad para diseñar sistemas de agarre diferentes que conserven los principios que hicieron posible su uso para este proceso.

**Figura 44 Sistema de sujeción usado en la etapa preparatoria (izquierda) y en la fase de adecuación (derecha)**



**5.9.5 Sistema de llenado.** En general, si la pieza es adecuadamente llenada en la colada sin gemas engastadas, lo será al ser usado el sistema de pre-engaste; aunque en piezas con varias gemas podría afectarse la fluidez del metal debido a la disipación de calor provocado por estas. En el estudio se verificó que los alimentadores cónicos proporcionan un adecuado llenado, disminuyendo la cantidad de metal requerida.

**5.9.6 Revestimiento.** Puede utilizarse revestimientos comerciales con el tratamiento térmico adecuado; sin embargo es recomendable que se propenda por desarrollar revestimientos para los que la temperatura de transformación sea inferior a 325°C.

**5.9.7 Temperatura máxima de tratamiento térmico para el revestimiento.** No exceder los 325°C, En la etapa de adecuación se hicieron a 350°C y seguramente, fue un factor que facilitó la afectación de las gemas utilizadas en esas condiciones.

**5.9.8 Tiempo de sostenibilidad de la temperatura.** Se demostró que tiempos de sostenibilidad prolongados de hasta 14 h no afectan a la gema, sin exceder la temperatura máxima tolerada por la esmeralda.

**5.9.9 Velocidad de calentamiento / enfriamiento.** Se utilizaron velocidades de 3 y 5 °C/min con excelentes resultados, esta no debe excederse para asegurar la integridad, tanto del revestimiento refractario, como de la esmeralda. Ambos materiales cerámicos son susceptibles a daño por choque térmico.

**5.9.10 Aleación.** En la investigación fueron buenos los resultados con aleación con temperatura de fusión de 780 °C, dado el mínimo contacto entre el metal y la esmeralda, esta condición reduce la transferencia de calor.

**5.9.11 Temperatura del molde.** No debe ser superior a 325°C.

## 6. CONCLUSIONES

Se estableció que 325°C es la temperatura máxima de exposición de las esmeraldas colombianas, en donde no se producen daños y las propiedades de la gema permanecen constantes. Entre 350 y 400° C comienzan a ser detectables los cambios de color (oscurecimiento y apariencia opaca) debido a la evaporación de las inclusiones líquidas de las piedras.

El análisis térmogravimétrico y calorimétrico de barrido diferencial indicó que la remoción de los componentes volátiles inicia a los 200°C, consistiendo en la eliminación de agua de las microgrietas y a mayores temperaturas resultado es el colapso de las inclusiones fluidas presentes en la estructura, las cuales al aumentar su volumen ocasionan los cambios físicos detectados, de color y agrietamiento.

Los análisis de DRX indicaron que no hay variación significativa en las constantes de celda de la estructura hexagonal ni en su composición, al someter la esmeralda colombiana a temperaturas de hasta 1000 °C.

Los resultados estructurales de análisis complementarios (Raman y ATR-FTIR) revelaron la causa del daño en las esmeraldas al ser sometidas a temperaturas elevadas. Estos cambios físicos observados principalmente en las tonalidades de las gemas expuestas a temperaturas superiores a 500°C son ocasionados por los procesos de eliminación irreversible del agua en los canales estructurales.

El calentamiento y posterior eliminación del agua en los canales estructurales ocasionan expansión en la estructura de la gema lo que deriva en el agrietamiento y/o cambio de color, a mayor temperatura más evidentes son las variaciones macroscópicas.

Al reducir el área de contacto entre la gema y el metal en solidificación, no incidió la temperatura de colada de la aleación. En este caso, fue utilizada aleación Cu / Ag con eutéctico a 780°C. Es posible que el proceso desarrollado permita colada de aleaciones con mayor punto de fusión, teniendo en cuenta que debe tener tiempos cortos de solidificación.

## 7. RECOMENDACIONES

Para la producción de nuevos diseños de piezas de joyería con esmeralda pre-  
engastada, es recomendable tenerse en cuenta los sistemas de sujeción y de  
llenado, resultados de este trabajo de investigación.

Para industrializar el proceso es necesario ajustar condiciones como tamaños de  
cilindro, cantidades de cilindro en tratamiento térmico simultáneo, tiempos de  
sostenibilidad del ciclo de tratamiento térmico.

Es fundamental determinar la viabilidad de usar otro tipo de aleaciones preciosa  
comerciales, con temperaturas superiores a 780°C, lo que produciría un aumento  
en la competitividad para los mercados que solicitan este tipo de materiales.

Debe procurarse el desarrollo de revestimientos apropiados a las condiciones del  
proceso que presentó resultados favorables.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. GROAT, L.A., GIULIANI, G., MARSHALL, D.D., D. TURNER, Emerald deposits and occurrences: A review. Enero de 2.014. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169136808000218>
- [2]. MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. *Boletín estadístico de minas y energía 2.002 – 2.007*. Bogotá. Editorial Scripto Ltda.
- [3]. MAYA M., BUENAVENTURA J. y SALINAS R. MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. *Estado del conocimiento de la exploración de esmeraldas en Colombia*. Bogotá. Mayo de 2.004
- [4]. SCHUSTER, Hubert. *Problems, causes and their solutions in stone-in-place casting process: latest developments*. Santa Fe Symposium. 2.000
- [5]. CROTON P., KIRK B., COOKSON M., Stone in wax setting: general casting advice on stone in wax casting. Marzo de 2.014. Disponible en: [http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone\\_wax\\_setting.html](http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone_wax_setting.html)
- [6]. TEAGUE Tyler, Casting Metal Directly onto Stones. Marzo de 2.014. Disponible en: <http://www.jettresearch.com/sites/default/files/casting%20stones%20in%20place%202001.pdf>
- [7]. UNITED PMR, Casting with gemstones set in wax. Abril de 2.014. Disponible en: [http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone\\_place\\_casting.html](http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone_place_casting.html)
- [8]. Casting Gemstones Set in Wax with White Gold. Febrero de 2.014. Disponible en: [http://www.unitedpmr.com/casting\\_gemstones\\_set\\_in\\_wax\\_with\\_white\\_gold.php](http://www.unitedpmr.com/casting_gemstones_set_in_wax_with_white_gold.php)
- [9]. KIRK Bryony. 20 Things You Always Wanted To Know About Stonecasting. Febrero de 2.014. Disponible en: [http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone\\_place\\_casting.html](http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone_place_casting.html)

- [10]. CENTRO DE DESARROLLO PRODUCTIVO DE JOYERÍA, Tallas de piedras de Joyería, 2.002
- [11]. Tallas de diamante, Junio de 2.014. Disponible en: <http://www.joyerias.com/images/diferentes-tallas-diamante.jpg>
- [12]. WADE Suzanne, Stone-in-Place Casting: Has this casting technique revolutionized coloured stone pavé setting?, Junio de 2.014. Disponible en: [http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone\\_place\\_casting.html](http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone_place_casting.html)
- [13]. SHANAHAN J., Developments in stone-in-place casting. Abril de 2.014. Disponible en: <http://www.mjsa.org>
- [14]. DAZA, J. C., *Guía Técnica de Operaciones – Microfundición*. Banco Interamericano de Desarrollo – Centro de Desarrollo Productivo de Joyería. 2.006
- [15]. STULLER. The basics of jewelry: terminology and design guide. Octubre 2.012. Disponible en: [http://www.stuller.com/apps/images/kbpdfs/MKTGMEDIA344\\_sm.pdf](http://www.stuller.com/apps/images/kbpdfs/MKTGMEDIA344_sm.pdf)
- [16]. FACCENDA Valerio, INGO G., Advances in investment and burnout furnace design. Gold bulletin 31. 2000
- [17]. UNITED PMR, Casting Cubic Zirconia in place with United deoxidized sterling silver alloys. Junio de 2.014. Disponible en: [http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone\\_place\\_casting.html](http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone_place_casting.html)
- [18]. MENON Ajit, Casting with stones already set into waxes. Abril de 2.014. Disponible en: [http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone\\_place\\_casting.html](http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone_place_casting.html)
- [19]. MENON Ajit, Casting Gemstones in place. Enero de 2.014. Disponible en: [http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone\\_place\\_casting.html](http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone_place_casting.html)
- [20]. SCHUSTER Hubert, Stone casting process with invisible setting, Enero de 2.014. Disponible en: [http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone\\_place\\_casting.html](http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone_place_casting.html)
- [21]. REICH Martin. Ciclosilicatos - Piedras preciosas: berilo y Turmalina. Universidad de Chile. 2008

- [22]. JASINEVICIUS Renata, Characterization of vibrational and electronic features in the Raman spectra of gem minerals, The University of Arizona. 2009.
- [23]. BROWN Gordon, MILLS Bradford. American Mineralogist. Stanford University, Department of Geology, Vol. 71, pag. 547-556, 1986
- [24]. UNIVERSIDAD DE COLORADO. Berilo. Enero de 2014. Disponible en: [ruby.colorado.edu/~smyth/G5200/17Beryl.ppt](http://ruby.colorado.edu/~smyth/G5200/17Beryl.ppt)
- [25]. INSTITUTO GEMOLÓGICO ESPAÑOL. Curso básico de gemología - Diciembre de 2013, Disponible en [http://www.ige.org/epages/ige\\_org.sf/?ObjectPath=/Shops/ige\\_org/Products/CBI-Cap7](http://www.ige.org/epages/ige_org.sf/?ObjectPath=/Shops/ige_org/Products/CBI-Cap7)
- [26]. GIULIANI, G., CHEILLETZ, A., RUEDA, F., FÉRAUD, G & FRANCE-LANORD, C. The genesis of Colombian emerald deposits: an unique example of beryllium mineralization developed in a black shale environment. Rotterdam. 1995
- [27]. SABOT, B., CHEILLETZ, A., DE DONATO, P., BANKS, D., LEVRESSE, G. & BARRÈS, O. Afghan emeralds face Colombian cousins. Emeralds: pourquoi les gisements afganis peuvent rivaliser avec ceux de Colombia? Chronique de la Recherche Minière. 2000
- [28]. G. GIULIANI, C. FRANCE-LANORD, J. L. ZIMMERMANN, A. CHEILLETZ, C. ARBOLEDA, B. CHAROY, P. COGET, F. FONTAN, D. GIARD, International Geology Review. N° 39. 1997
- [29]. CHEILLETZ y col. Fluidized hydrothermal breccias dilatant faults during thrusting: the Colombian emerald deposits, 1994
- [30]. CHEILLETZ A., GIULIANI G. *Mineralium Deposita*, Vol. 31. Pg. 349-364. 1996
- [31]. BRANQUET Y., LAUMONIER B., CHEILLETZ A., Y GIULIANI G. *Geology*, Vol. 27, 7, Pg. 597-600. 1999
- [32]. OTTAWAY T. L., WICKS F.J., BRYNDZIA L. T., KYSER T. *Nature*. Vol. 369, Pg. 192-203. 1994

- [33]. ESCOBAR R., MARIANO A.N. Nuclide spectra XVI, Pg. 1025-1081. 1981
- [34]. GROAT L.A., GIULIANI G., MARSHALL D.D., TURNER D. *Ore Geology Reviews*, Vol 34, Pg. 87. 2008.
- [35]. CALLIGARO T., DRAN J., POIROT J., QUERRÉ G., SALOMON J., ZWAAN J. PIXE/PIGE characterisation of emeralds using an external micro-beam. Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, Published by Elsevier Science B.V. 2000
- [36]. ROSSMAN G.R. *American Mineralogist* Vol. 60. Pg. 435-440. 1975.
- [37]. AINES R.D., ROSSMAN G.R., *American Mineralogist.*, Vol. 69. Pg 319. 1984
- [38]. BROWN, G.E., MILLS, B.A. *American Mineralogist*, Vol. 71, Pg. 547-556. 1986
- [39]. TAYLOR, R.P., FALLICK, A.E., BREAKS, F.W., *Canadian Mineralogist*. Vol. 30. Pg. 877-893. 1992.
- [40]. BERSANI D., AZZI G., LAMBRUSCHI E., BARONE G., MAZZOLENI P., RANERI S., LONGOBARDO U., LOTTICI P. P.. *Journal of Raman Spectroscopy*. Vol 45. Pg. 1293. 2014.
- [41]. AURISICCHIO C., GRUBESSI O., ZECCHINI P. *The Canadian Mineralogist*. Vol. 32. Pg. 55. 1994.
- [42]. HUONG L.T.T., HÄGER T., HOFMEISTER W. *Gems & Gemology*, Vol. 46, Pg. 36-41. 2010.
- [43]. ZWAAN J.C. *Scripta Geologica*, Vol. 131, Pg. 1-211. 2006.
- [44]. ANDRÉS-GAYÓN ROSALES, JUAN IGNACIO autor de La esmeralda, estudio gemológico. Disponible en: <http://es.wikipedia.org/wiki/Esmeralda>.
- [45]. Beryl. Disponible en: <http://www.mindat.org/min-819.html>.
- [46]. FRITSCH E, ROSSMAN G. *Gems & gemology*. Vol. 23. Pg. 126-137. 1987.
- [47]. NASSAU K. *Optics & Laser Physics*. Pg. 496. 2001
- [48]. HOOVER D. B.; The gem diamondmaster and the termal properties of gems. *GEMS AND GEMOLOGY*, pg 81. 1983
- [49]. MILLER, R., Mercer R. The high temperatura behavior of beryl melts and glasses. *Mineralogical magazine*, vol 35 P 250-276, 1965

- [50]. CIBJO. The emerald guide, Febrero de 2.013. Disponible en: [http://www.cibjo.org/index.php?option=com\\_content&view=article&id=569:the-emerald-guide&catid=44:resources&Itemid=269](http://www.cibjo.org/index.php?option=com_content&view=article&id=569:the-emerald-guide&catid=44:resources&Itemid=269)
- [51]. GIULIANI, G., CHEILLETZ, A., DUBESSY, J., RODRÍGUEZ, C., H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub>-bearing fluids in emeralds from the Vega San Juan Mine, Gachalá district, Colombia. 1991.
- [52]. BANKS, D.A., GIULIANI, G., YARDLEY, B., CHEILLETZ, A., Emerald mineralization in Colombia: fluid chemistry and the role of brine mixing. *Mineralium Deposita*, 35: 699-713. 2000.
- [53]. ROMERO, F. HERNÁNDEZ, O. Características mineralógicas e inclusiones fluidas de las esmeraldas del Municipio de San Antonio de Yacopí, Cundinamarca, Colombia. *Geología Colombiana*, Vol. 24. Pg. 149 – 158. 1999.
- [54]. GIULIANI, G., CHEILLETZ, A. & RODRÍGUEZ, C. New metallogenic data on the emerald deposits of Colombia. *Résumé 8th IAGOD Symposium*, Ottawa, Canada, pg. 185-186. 1990
- [55]. BLANCO, O.F. & VARGAS, M.N. Caracterización química de las esmeraldas colombianas por el método de microsonda y la relación con su mineralización. Tesis no publicada. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Facultad de Ciencias. 1993.
- [56]. McCLURE S., MOSES T., TANNOUS M., KOIVULA J.; Classifying emerald clarity enhancement at the GIA gem trade laboratory; *GEMS & GEMOLOGY*, Winter 1999
- [57]. *ASTM Standard: C1326 – 13: Standard Test Method for Knoop Indentation Hardness of Advanced Ceramics.*
- [58]. Diagrama del Sistema CIELAB. Julio de 2.015. Disponible en: [//www.forummalujemy.pl/forum/viewtopic.php?f=12&t=200&start=40](http://www.forummalujemy.pl/forum/viewtopic.php?f=12&t=200&start=40)
- [59]. Mould materials for non-ferrous metal casting. Mayo de 2.015. Disponible en [http://www.srs-ltd.co.uk/products\\_services/foundry.html](http://www.srs-ltd.co.uk/products_services/foundry.html)

- [60]. ARTIOLI G., RINALDI R., STAHL K., ZANAZZI P. F., *American Mineralogist*, Volume 78, Pg 762. 1993.
- [61]. CHAROY B., de DONATO P., BARRES O., PINTO-COELHO C., *American Mineralogist*, Volume 81, Pg 395. 1996.
- [62]. ADAMS D. M., GARDNER I. R., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. Vol. 14, Pg. 1502. 1974.
- [63]. KIM C., BELL M. I., Mc KEOWN D. A., *Physica B: Condensed Matter*. Vol. 205, Pg. 193. 1995
- [64]. MOROZ I., ROTH M., BOUDELLE M., PANCZER G., *Journal of Raman Spectroscopy*. Vol 31. Pg. 485. 2000.
- [65]. HAGEMANN H., LUCKEN A., BILL H., GYSLER-SANZ J., STALDER H.A., *Physics and Chemistry of Minerals*. Vol 17. Pg 395. 1990.
- [66]. LODZINSKI M., SITARZ M., STEC K., KOZANECKI M., FOJUD Z., JURGA S. *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1006, Pg. 744. 2005.
- [67]. KURT N.. *Optics & Laser Physics* Pg. 496. 2001
- [68]. BARILO S.N., BYCHKOV G.L., KURNEVICH L.A., LEONUK N.I., MIKHAILOV V.P., SHIRYAEV S.V., KOYAVA V.T., SMIRNOVA T.V. *Journal of Crystal Growth* Vol. 199. Pg. 716. 1999.
- [69]. KUPRIYANOVA I.I., *Geology of Ore Deposits*. Vol. 44, Pg. 276. 2002.
- [70]. SONTEVSKA V., JOVANOVSKI G., MAKRESKI P., *Journal of Molecular Structure*. Vol 834. Pg. 318. 2007.
- [71]. CALLIGARO T., *Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France*, Cap. II-2, 2005.
- [72]. KOLESOV B.A., GEIGER C.A., *Physics and Chemistry of Minerals*. Vol. 27. Pg. 557. 2000
- [73]. MASHKOVTSSEV R.I., STOYANOV E.S., TOMAS V.G., *Zh. Strukt. Khim*. Vol. 45. Pg. 59. 2004
- [74]. WOOD D.L., NASSAU K. *American Mineralogist*. Vol. 53. Pg. 777. 1968

- [75]. UHER P., CHUDIK P., BAÍK P. Journal of GEOsciences. Vol. 55, Pg. 69. 2010
- [76]. BIDNYA A. S., BAKSHEEV I. A., POPOV M. P., ANOSOVA M. O. Moscow University Geology Bulletin, Vol. 66, Pg. 108. 2011
- [77]. RIVERA D., ARENAS A., Evaluación de la aplicación de un revestimiento refractario magnesita-yeso en el proceso de microfundición para la obtención de joyas pre-engastadas con esmeraldas colombianas. Universidad Industrial de Santander. 2015
- [78]. CABALLERO G., TORRES L. Evaluación de la viabilidad técnica de la implementación de un revestimiento refractario de yeso y material mullítico para el proceso de gemas pre-engastadas con esmeraldas colombianas. Universidad Industrial de Santander. 2015
- [79]. PINZÓN A. F., ROJAS J. A. Desarrollo de un revestimiento refractario a partir de arena sílice natural para el proceso de microfundición con pre-engaste de esmeraldas colombianas. Universidad Industrial de Santander. 2015

## BIBLIOGRAFÍA

ADAMS D. M., GARDNER I. R., Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. Vol. 14, Pg. 1502. 1974.

AINES R.D., ROSSMAN G.R., American Mineralogist., Vol. 69. Pg 319. 1984

ARTIOLI G., RINALDI R., STAH K., ZANAZZI P. F., American Mineralogist, Volume 78, Pg 762. 1993.

*ASTM Standard: C1326 – 13: Standard Test Method for Knoop Indentation Hardness of Advanced Ceramics.*

AURISICCHIO C., GRUBESSI O., ZECCHINI P. The Canadian Mineralogist. Vol. 32. Pg. 55. 1994.

BANKS, D.A., GIULIANI, G., YARDLEY, B., CHEILLETZ, A., Emerald mineralization in Colombia: fluid chemistry and the role of brine mixing. Mineralium Deposita, 35: 699-713. 2000.

BARILO S.N., BYCHKOV G.L., KURNEVICH L.A., LEONUK N.I., MIKHAILOV V.P., SHIRYAEV S.V., KOYAVA V.T., SMIRNOVA T.V. Journal of Crystal Growth Vol. 199. Pg. 716. 1999.

BERSANI D., AZZI G., LAMBRUSCHI E., BARONE G., MAZZOLENI P., RANERI S., LONGOBARDO U., LOTTICI P. P.. Journal of Raman Spectroscopy. Vol 45. Pg. 1293. 2014.

BIDNYA A. S., BAKSHEEV I. A., POPOV M. P., ANOSOVA M. O. Moscow University Geology Bulletin, Vol. 66, Pg. 108. 2011

BLANCO, O.F. & VARGAS, M.N. Caracterización química de las esmeraldas colombianas por el método de microsonda y la relación con su mineralización. Tesis no publicada. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Facultad de Ciencias. 1993.

BRANQUET Y., LAUMONIER B., CHEILLETZ A., Y GIULIANI G. *Geology*, Vol. 27, 7, Pg. 597-600. 1999

BROWN G., MILLS B. Stanford University, Department of Geology, American Mineralogist, Volume 71, pages 547-556, 1986

CABALLERO G., TORRES L. Evaluación de la viabilidad técnica de la implementación de un revestimiento refractario de yeso y material mullítico para el proceso de gemas pre-engastadas con esmeraldas colombianas. Universidad Industrial de Santander. 2015

CALLIGARO T., Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, Cap. II-2, 2005.

CALLIGARO T., DRAN J., POIROT J., QUERRÉ G., SALOMON J., ZWAAN J. PIXE/PIGE characterisation of emeralds using an external micro-beam. Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, Published by Elsevier Science B.V. 2000

Casting Gemstones Set in Wax with White Gold. Febrero de 2.014. Disponible en [http://www.unitedpmr.com/casting\\_gemstones\\_set\\_in\\_wax\\_with\\_white\\_gold.php](http://www.unitedpmr.com/casting_gemstones_set_in_wax_with_white_gold.php)

CENTRO DE DESARROLLO PRODUCTIVO DE JOYERÍA, Tallas de piedras de Joyería, 2.002

CHAROY B., de DONATO P., BARRES O., PINTO-COELHO C., *American Mineralogist*, Volume 81, Pg 395. 1996.

CHEILLETZ A., GIULIANI G. *Mineralium Deposita*, Vol. 31. Pg. 349-364. 1996

CHEILLETZ y col. Fluidized hydrothermal breccias in dilatant faults during thrusting: the Colombian emerald deposits, 1994

CIBJO. The emerald guide, Febrero de 2.013. Disponible en [http://www.cibjo.org/index.php?option=com\\_content&view=article&id=569:the-emerald-guide&catid=44:resources&Itemid=269](http://www.cibjo.org/index.php?option=com_content&view=article&id=569:the-emerald-guide&catid=44:resources&Itemid=269)

CROTON P., KIRK B., COOKSON M., Stone in wax setting: general casting advice on stone in wax casting. Marzo de 2.014. Disponible en [http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone\\_wax\\_setting.html](http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone_wax_setting.html)

DAZA, J. C., *Guía Técnica de Operaciones – Microfundición*. Banco Interamericano de Desarrollo – Centro de Desarrollo Productivo de Joyería. 2.006

Diagrama del Sistema CIELAB. Julio de 2.015. Disponible en: [//www.forummalujemy.pl/forum/viewtopic.php?f=12&t=200&start=40](http://www.forummalujemy.pl/forum/viewtopic.php?f=12&t=200&start=40)

ESCOBAR R., MARIANO A.N. Nuclide spectra XVI, Pg. 1025-1081. 1981

FACCENDA Valerio, INGO G., Advances in investment and burnout furnace design. Gold bulletin 31. 2000

FRITSCH E, ROSSMAN G. Gems & gemology. Vol. 23. Pg. 126-137. 1987.

GIULIANI, G. C. FRANCE-LANORD, J. L. ZIMMERMANN, A. CHEILLETZ, C. ARBOLEDA, B. CHAROY, P. COGET, F. FONTAN, D. GIARD, International Geology Review. N° 39. 1997

GIULIANI, G., CHEILLETZ, A. & RODRÍGUEZ, C. New metallogenic data on the emerald deposits of Colombia. Résumé 8th IAGOD Symposium, Ottawa, Canada, pg. 185-186. 1990

GIULIANI, G., CHEILLETZ, A., DUBESSY, J., RODRÍGUEZ, C., H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub>-bearing fluids in emeralds from the Vega San Juan Mine, Gachalá district, Colombia. 1991.

GIULIANI, G., CHEILLETZ, A., RUEDA, F., FÉRAUD, G & FRANCE-LANORD, C. The genesis of Colombian emerald deposits: an unique example of beryllium mineralization developed in a black shale environment. Rotterdam. 1995

GROAT L.A., GIULIANI G., MARSHALL D.D., TURNER D. Ore Geology Reviews, Vol 34, Pg. 87. 2008.

GROAT, L.A., GIULIANI, G., MARSHALL, D.D., D. TURNER, Emerald deposits and occurrences: A review. Enero de 2.014. Disponible en <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169136808000218>

HAGEMANN H., LUCKEN A., BILL H., GYSLER-SANZ J., STALDER H.A.,  
Physics and Chemistry of Minerals. Vol 17. Pg 395. 1990.

HOOVER D. B.; The gem diamondmaster and the termal properties of gems.  
GEMS AND GEMOLOGY, pg 81. 1983

HUONG L.T.T., HÄGER T., HOFMEISTER W. *Gems & Gemology*, Vol. 46, Pg.  
36–41. 2010.

INSTITUTO GEMOLÓGICO ESPAÑOL. La esmeralda. Diciembre de 2.013.  
disponible en <http://www.ige.org/gemologia/curso-basico-gemologia-online/capitulo-7-la-esmeralda/>

JASINEVICIUS Renata, Characterization of vibrational and electronic features in  
the Raman spectra of gem minerals, The University of Arizona. 2009.

KIM C., BELL M. I., Mc KEOWN D. A., *Physica B: Condensed Matter*. Vol. 205,  
Pg. 193. 1995

KIRK Bryony. 20 Things You Always Wanted To Know About Stonecasting.  
Febrero de 2.014. Disponible en [http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone\\_place\\_casting.html](http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone_place_casting.html)

KOLESOV B.A., GEIGER C.A., *Physics and Chemistry of Minerals*. Vol. 27. Pg.  
557. 2000

KUPRIYANOVA I.I., *Geology of Ore Deposits*. Vol. 44, Pg. 276. 2002.

KURT N.. *Optics & Laser Physics* Pg. 496. 2001

LODZINSKI M., SITARZ M., STEC K., KOZANECKI M., FOJUD Z., JURGA S. Journal of Molecular Structure, Vol. 1006, Pg. 744. 2005.

MASHKOVTSSEV R.I., STOYANOV E.S., TOMAS V.G., Zh. Strukt. Khim. Vol. 45. Pg. 59. 2004

MAYA M., BUENAVENTURA J. y SALINAS R. MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. *Estado del conocimiento de la exploración de esmeraldas en Colombia*. Bogotá. Mayo de 2.004

McCLURE S., MOSES T., TANNOUS M., KOIVULA J.; Classifying emerald clarity enhancement at the GIA gem trade laboratory; GEMS & GEMOLOGY, Winter 1999

MENON Ajit, Casting Gemstones in place. Enero de 2.014. Disponible en [http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone\\_place\\_casting.html](http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone_place_casting.html)

MENON Ajit, Casting with stones already set into waxes. Abril de 2.014. Disponible en [http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone\\_place\\_casting.html](http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone_place_casting.html)

MILLER, R., Mercer R. The high temperatura behavior of beryl melts and glasses. Mineralogical magazine, vol 35 P 250-276, 1965

MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. *Boletín estadístico de minas y energía 2.002 – 2.007*. Bogotá. Editorial Scripto Ltda.

MOROZ I., ROTH M., BOUELLE M., PANCZER G., Journal of Raman Spectroscopy. Vol 31. Pg. 485. 2000.

Mould materials for non-ferrous metal casting. Mayo de 2.015. Disponible en [http://www.srs-ltd.co.uk/products\\_services/foundry.html](http://www.srs-ltd.co.uk/products_services/foundry.html)

NASSAU K. *Optics & Laser Physics*. Pg. 496. 2001

OTTAWAY T. L., WICKS F.J., BRYNDZIA L. T., KYSER T. *Nature*. Vol. 369, Pg. 192-203. 1994

PINZÓN A. F., ROJAS J. A. Desarrollo de un revestimiento refractario a partir de arena sílice natural para el proceso de microfundición con pre-engaste de esmeraldas colombianas. Universidad Industrial de Santander. 2.015

REICH Martin. Ciclosilicatos - Piedras preciosas: berilo y Turmalina. Universidad de Chile. 2008

RIVERA D., ARENAS A., Evaluación de la aplicación de un revestimiento refractario magnesita-yeso en el proceso de microfundición para la obtención de joyas pre-engastadas con esmeraldas colombianas. Universidad Industrial de Santander. 2015

ROMERO, F. HERNÁNDEZ, O. Características mineralógicas e inclusiones fluidas de las esmeraldas del Municipio de San Antonio de Yacopí, Cundinamarca, Colombia. *Geología Colombiana*, Vol. 24. Pg. 149 – 158. 1999.

ROSSMAN G.R. *American Mineralogist* Vol. 60. Pg. 435-440. 1975.

SABOT, B., CHEILLETZ, A., DE DONATO, P., BANKS, D., LEVRESSE, G. & BARRÈS, O. Afghan emeralds face Colombian cousins. *Emeralds: pourquoi les gisements afganis peuvent rivaliser avec ceux de Colombia? Chronique de la Recherche Minière*. 2000

SCHUSTER Hubert, Stone casting process with invisible setting, Enero de 2.014. Disponible en [http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone\\_place\\_casting.html](http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone_place_casting.html)

SCHUSTER, Hubert. *Problems, causes and their solutions in stone-in-place casting process: latest developments*. Santa Fe Symposium. 2.000

SHANAHAN J., Developments in stone-in-place casting. Abril de 2.014. Disponible en <http://www.mjsa.org>

SONTEVSKA V., JOVANOVSKI G., MAKRESKI P., Journal of Molecular Structure. Vol 834. Pg. 318. 2007.

STULLER. The basics of jewelry: terminology and design guide. Octubre 2.012. Disponible en [http://www.stuller.com/apps/images/kbpdfs/MKTGMEDIA344\\_sm.pdf](http://www.stuller.com/apps/images/kbpdfs/MKTGMEDIA344_sm.pdf)

Tallas de diamante, Junio de 2.014. Disponible en <http://www.joyerias.com/images/diferentes-tallas-diamante.jpg>

TAYLOR, R.P., FALLICK, A.E., BREAKS, F.W., *Canadian Mineralogist*. Vol. 30. Pg. 877–893. 1992.

TEAGUE Tyler, Casting Metal Directly onto Stones. Marzo de 2.014. Disponible en <http://www.jettresearch.com/sites/default/files/casting%20stones%20in%20place%202001.pdf>

UHER P., CHUDIK P., BAÍK P. Journal of GEOsciences. Vol. 55, Pg. 69. 2010

UNITED PMR, Casting Cubic Zirconia in place with United deoxidized sterling silver alloys. Junio de 2.014. Disponible en [http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone\\_place\\_casting.html](http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone_place_casting.html)

UNITED PMR, Casting with gemstones set in wax. Abril de 2.014. Disponible en [http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone\\_place\\_casting.html](http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone_place_casting.html)

UNIVERSIDAD DE COLORADO. Berilo. Enero de 2.014. disponible en [ruby.colorado.edu/~smyth/G5200/17Beryl.ppt](http://ruby.colorado.edu/~smyth/G5200/17Beryl.ppt)

WADE Suzanne, Stone-in-Place Casting: Has this casting technique revolutionized coloured stone pavé setting?, Junio de 2.014. Disponible en [http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone\\_place\\_casting.html](http://www.srs-ltd.co.uk/technical/stone_place_casting.html)

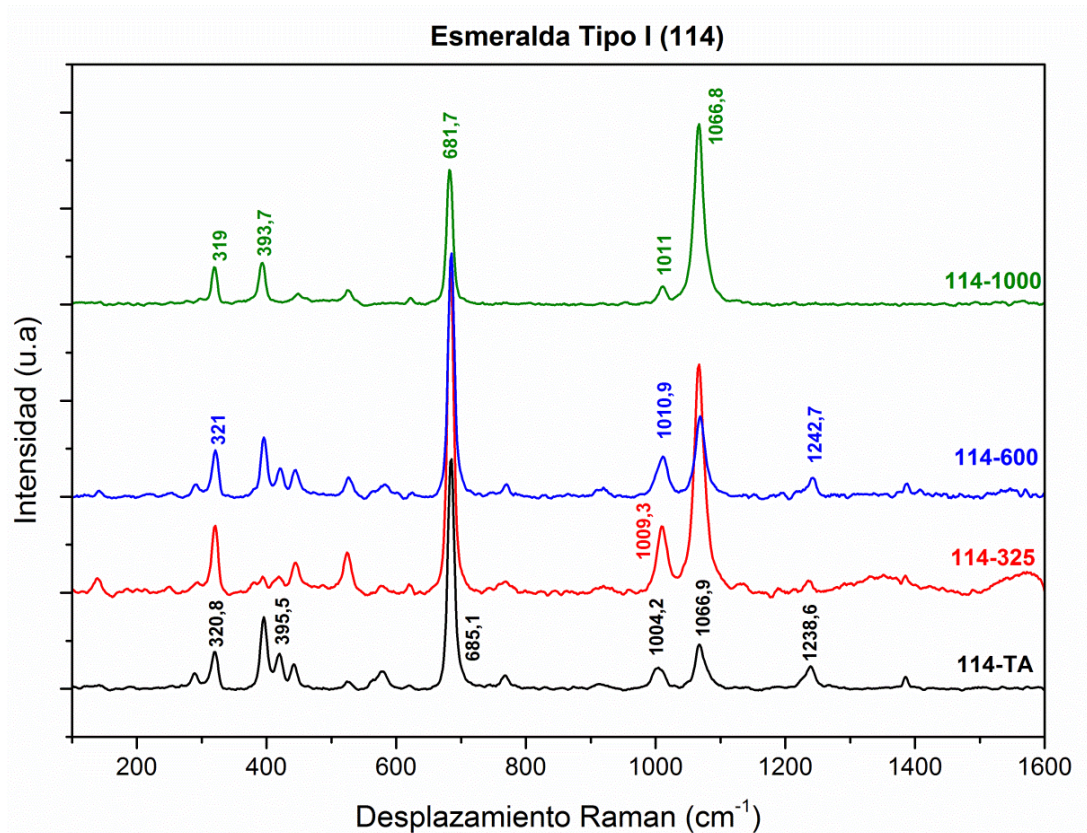
WOOD D.L., NASSAU K. American Mineralogist. Vol. 53. Pg. 777. 1968

ZWAAN J.C. *Scripta Geologica*, Vol. 131, Pg. 1-211. 2006.

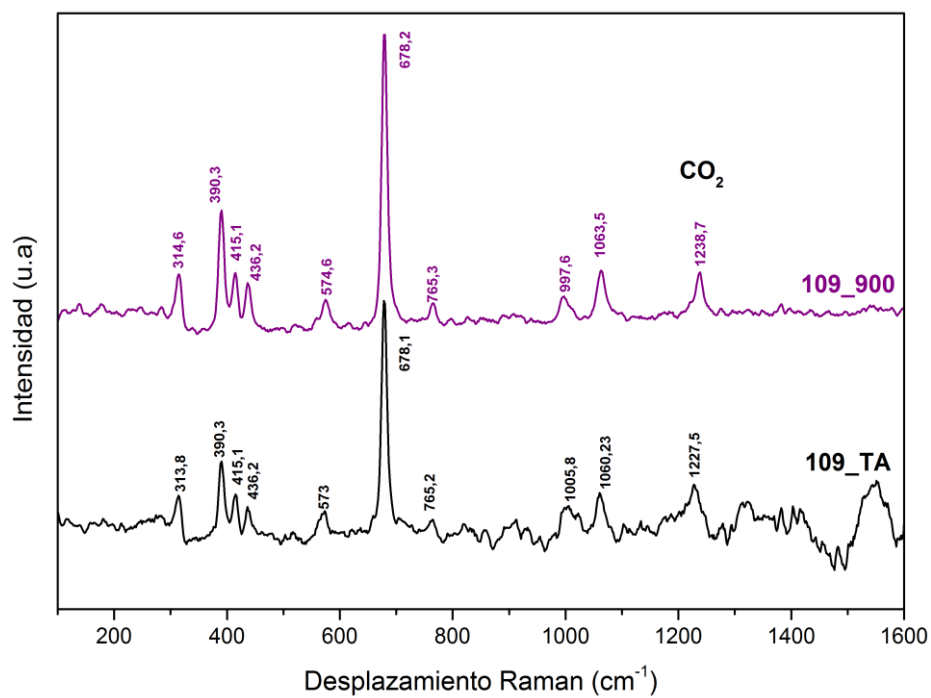
## ANEXOS

### ANEXO A. Espectros Raman de todas las muestras de esmeraldas evaluadas

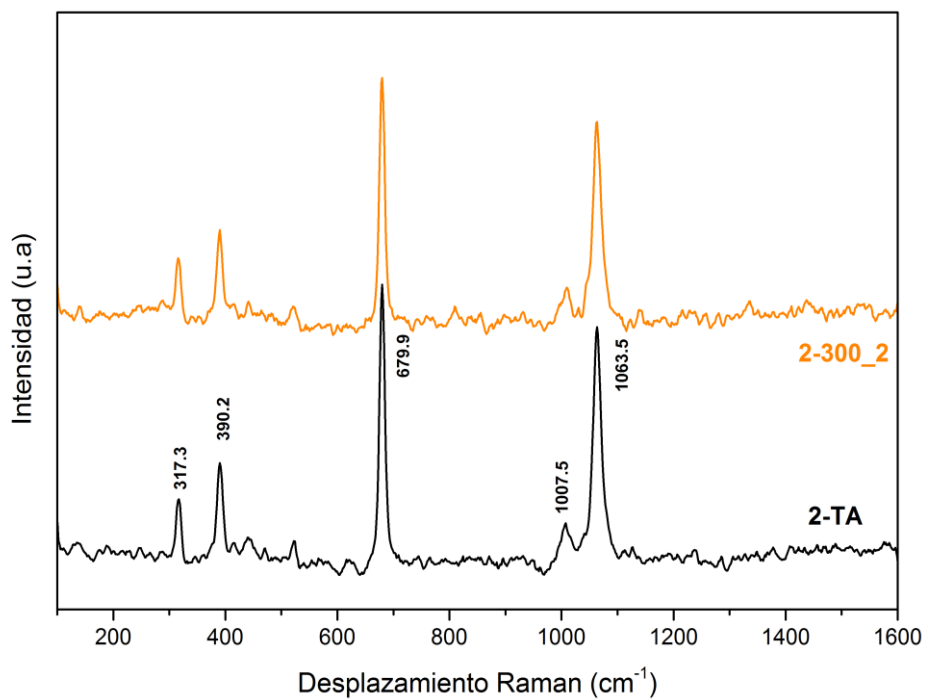
#### ESMERALDAS TIPO I

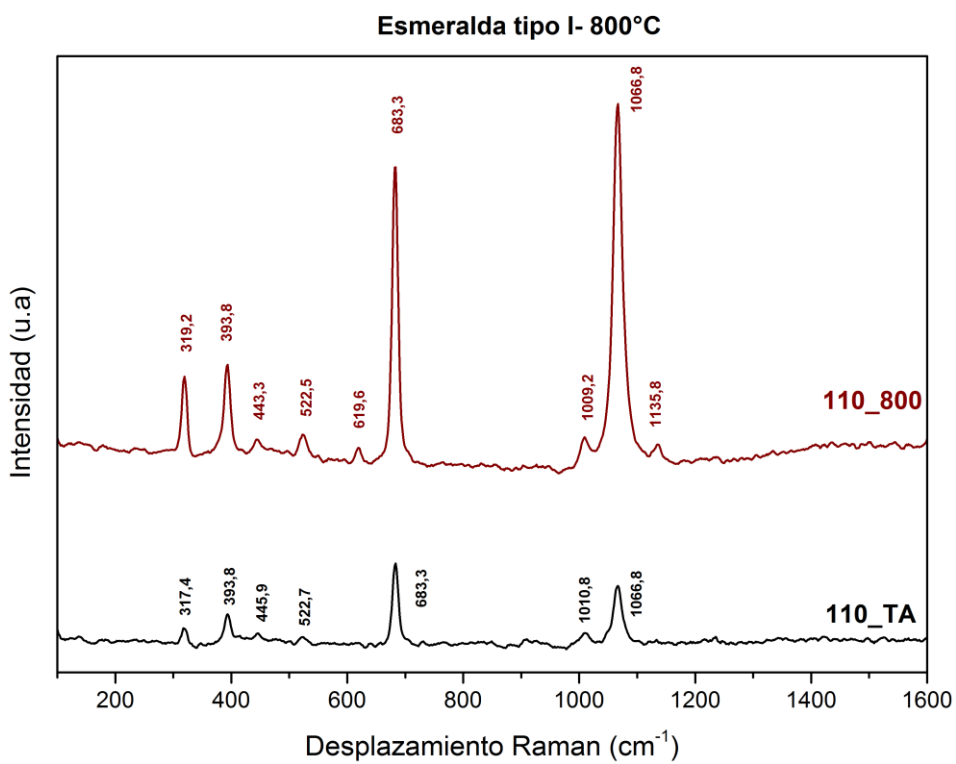
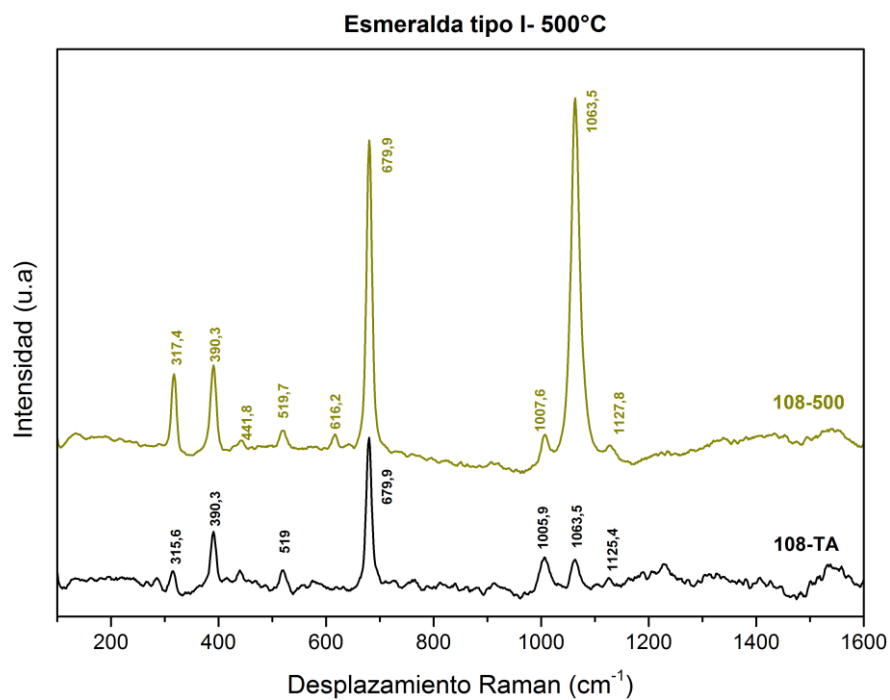


### Esmeralda tipo I-900°C

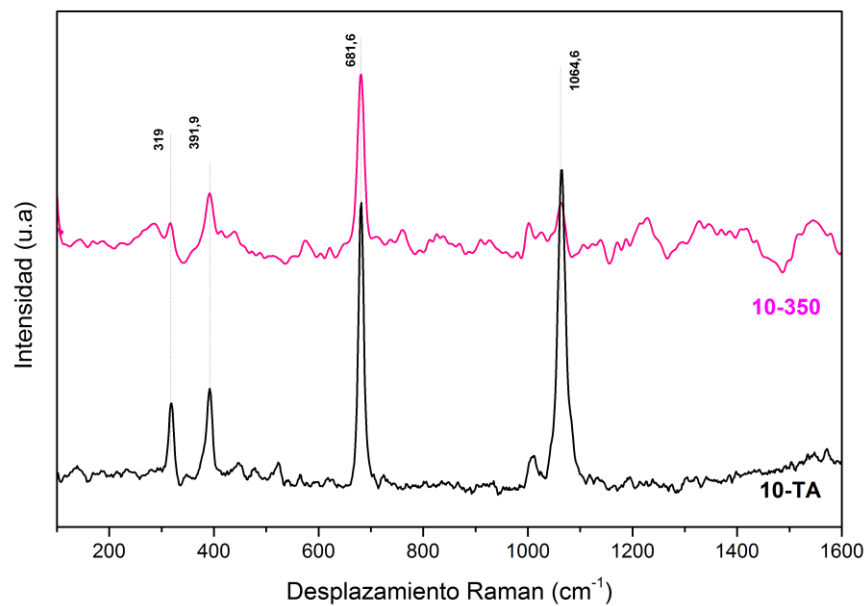


### Esmeralda Tipo I-300°C



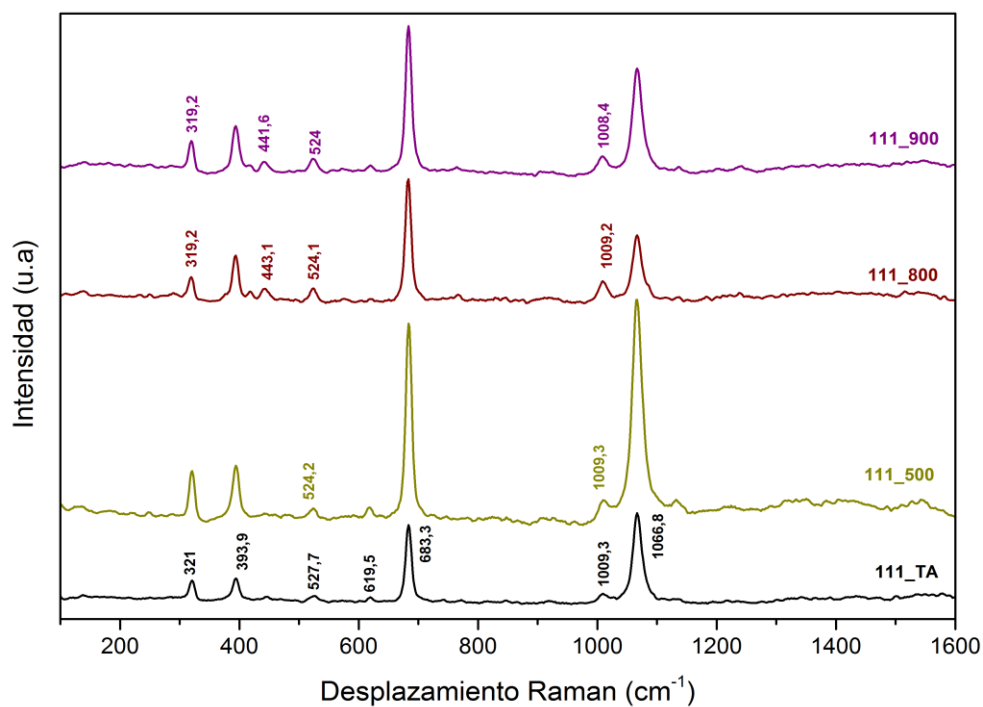


### Esmeralda tipo I-350°C

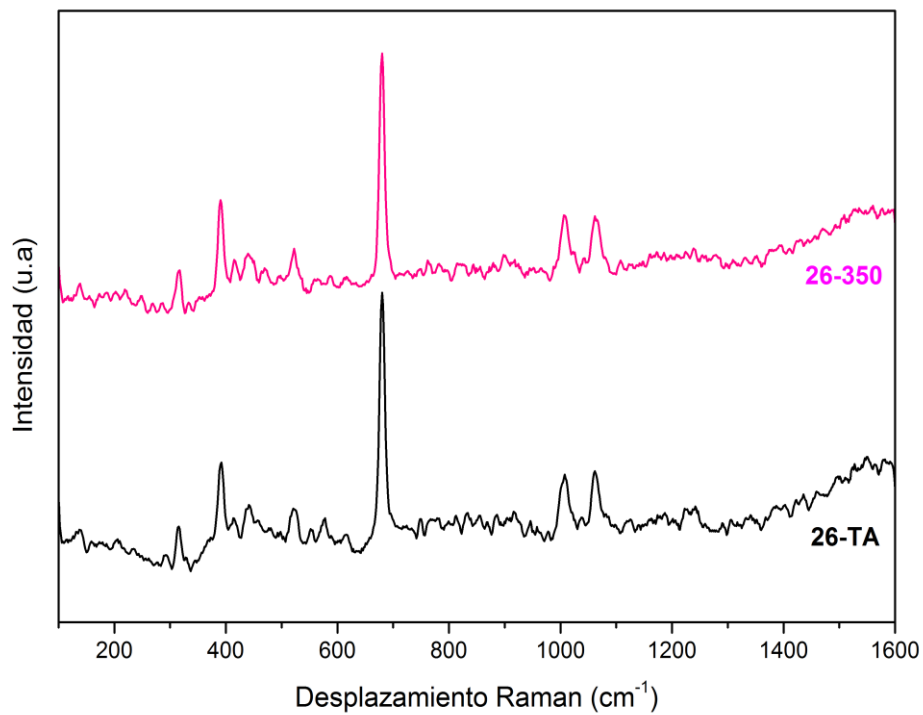


### ESMERALDAS TIPO II

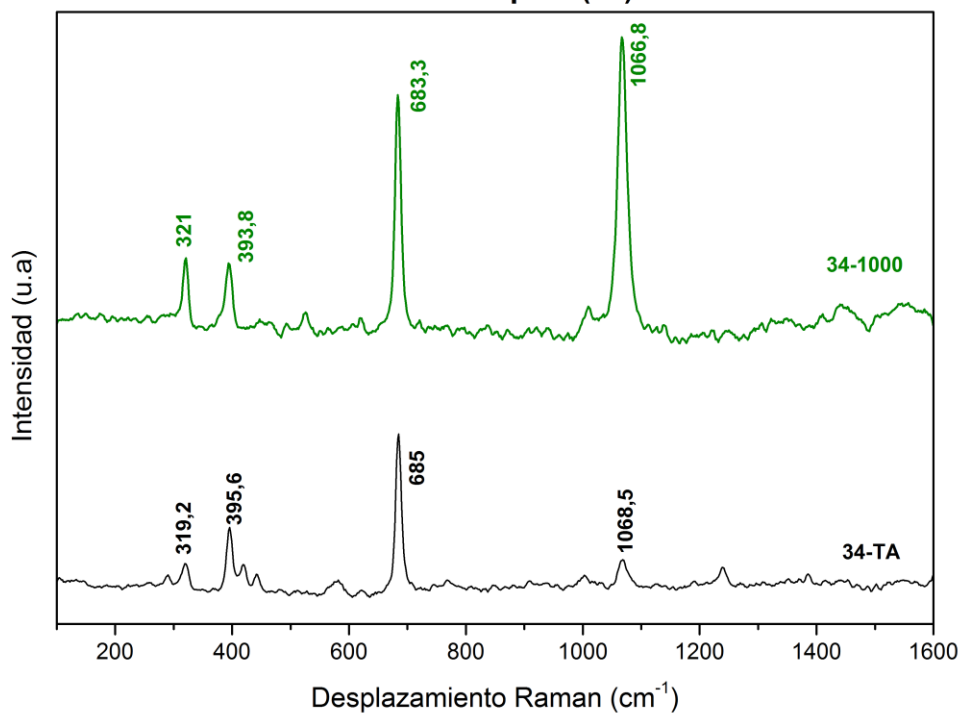
#### Esmeralda tipo II (111)

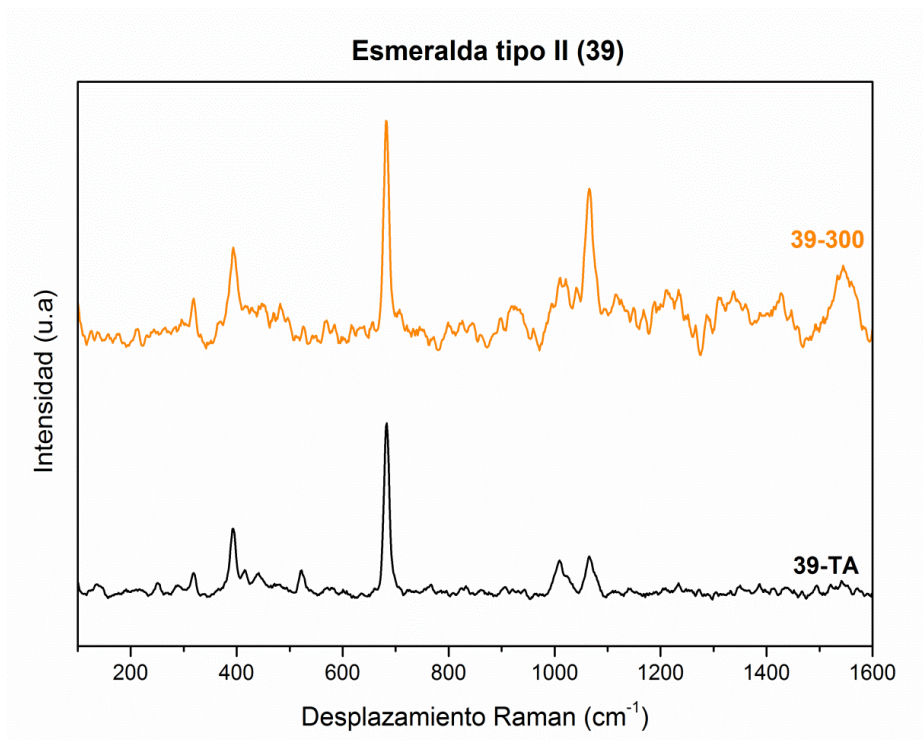


### Esmeralda tipo II (26)

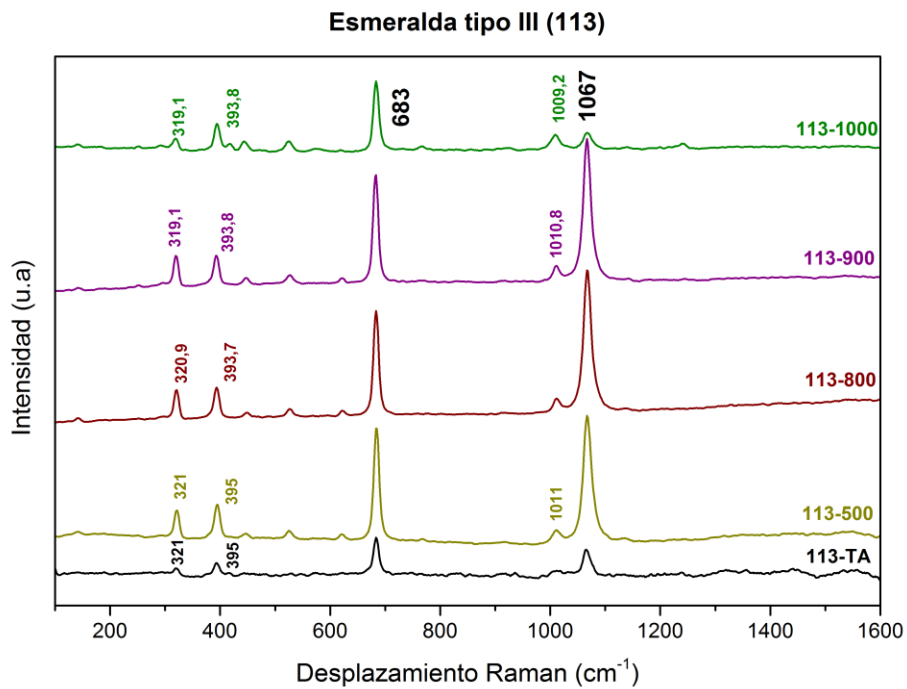


### Esmeralda tipo II (34)

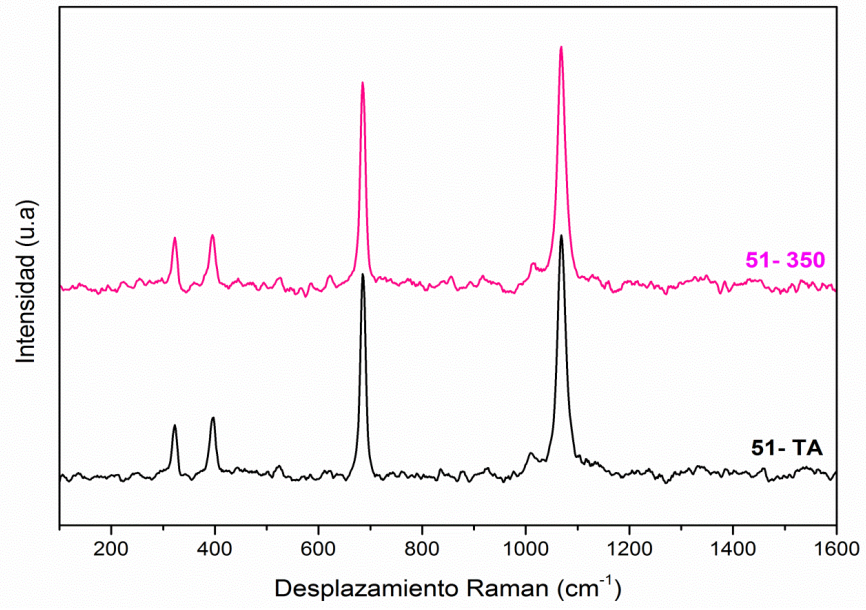




**ESMERALDAS TIPO III**



### Esmeralda tipo III (51)



**ANEXO B. Espectro ATR-FTIR de una muestra en polvo (azul) y sin pulverizar (rojo y negro).**

