

Cristalización artificial de rubíes

M^a Victoria López-Acevedo Cornejo

Se denomina “rubí” a la variedad noble del corindón, de color rojo sangre. Es la más valiosa de todas las piedras preciosas naturales y la más emblemática de todas las gemas artificiales. Ha sido objeto de los más variados intentos de síntesis, protagonizando el primer éxito comercial en este campo, cuando en 1902, Verneuil publicó el método de fusión por llama, que lleva su nombre, para la producción de rubíes. Además de sus cualidades gemológicas posee otra importante propiedad, que hace aumentar aún más su valor, y es que se trata del material láser por excelencia, capaz de producir este efecto, que tiene múltiples aplicaciones en infinidad de campos.

Los primeros rubíes artificiales

En 1716, un editor francés, M. Claude Jombert, publicó una obra titulada “*Secrets concernant les arts et metiers*”, en la que había tratado de reunir los conocimientos de la época relacionados con la obtención y manipulación de todo tipo de materiales. En dicha obra hay un capítulo que contiene “los secretos y curiosidades del vidrio y las piedras preciosas”, donde figuran numerosas recetas para simular rubíes, a base de diferentes pastas obtenidas al fundir polvos de cuarzo, jaspe, vidrio, etc., mezclados con otros minerales, como cinabrio o minio, capaces de proporcionar el color rojo. Estos materiales se clasifican como “imitaciones”: son de aspecto similar al de la piedra preciosa que simulan pero sin tener su composición química, estructura o propiedades físicas.

Sin embargo, las réplicas “sintéticas” de las gemas naturales poseen, esencialmente, sus mismas características químicas, físicas y estructurales. En este terreno, fueron los mineralogistas franceses del siglo XIX quienes sistematizaron y establecieron, por primera vez, los procedimientos de síntesis para la mayoría de las gemas naturales, interesándose de manera muy especial por la cristalización de corindones y rubíes. Las memorias de

estas investigaciones fueron presentadas en diferentes sesiones de “*L’Académie des Sciences*” y publicadas en los “*Comptes Rendus*” correspondientes, a lo largo del siglo. Entre ellas destacan las de Marc Antoine Gaudin, Jacques Joseph Ebelman, Edmond Frémy y Auguste Verneuil.

La memoria presentada por Gaudin, en 1837, incluye la primera referencia clara sobre la obtención artificial del corindón, que realiza a base de fundir alumbre con un soplete oxhídrico. Este procedimiento le sitúa, además, como uno de los precursores en la utilización de la fusión como técnica de síntesis.

Contemporáneo suyo, J. J. Ebelman, describió en 1849 un segundo método, basado en la preparación de disoluciones de óxidos y silicatos metálicos en diversas sustancias, a elevadas temperaturas, que posteriormente cristalizan al dejarlas evaporar lentamente en el interior de un horno. Es decir, investigó los productos que pueden jugar, a altas temperaturas, el mismo papel que el agua a temperaturas más moderadas: capaz de disolver muchos sólidos que también cristalizan, a medida que ésta se va evaporando. Así obtuvo cristales perfectos de once minerales, el rubí entre ellos, utilizando para este último una mezcla de alúmina, óxido de cromo y

bórax. Estas mezclas las introdujo en crisoles tapizados con láminas de platino. Gracias a estos valiosos contenedores, los productos cristalizados se han conservado hasta el día de hoy.

El método de Ebelman tuvo, gracias a su simplicidad, una gran acogida y sirvió como punto de partida para el desarrollo de la segunda técnica más importante en la síntesis de gemas, comúnmente conocida por la palabra inglesa "flux". Dicha técnica fue descrita en 1877, casi en los mismos términos que la conocemos hoy, por E. Frémy y un conocido vidriero de la época, M. Feil. Su aportación más importante consistió en utilizar hornos industriales de gran poder calorífico y capacidad, con posibilidades de producir y mantener temperaturas elevadas durante largo tiempo, así como de trabajar con grandes cantidades de material; además de probar nuevos disolventes y colorantes, entre los que destacan el minio y el cromato potásico, respectivamente. En sus descripciones, hablan de mezclas de 30 Kg que calientan sin interrupción durante veinte días, para obtener grandes cantidades de rubíes, de pequeño tamaño.

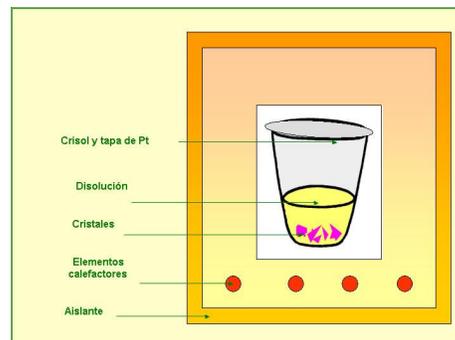
Verneuil fue ayudante de Frémy durante los últimos años de la vida de éste, participando con él en sus trabajos acerca de las condiciones de cristalización de la alúmina. Los resultados de esta colaboración fueron un éxito, ya que lograron cristalizar rubíes de tamaño y calidad suficientes como para ser tallados y utilizados en relojes o joyas. En 1891, Verneuil puso a punto otro método diferente para producir rubíes sintéticos, la técnica de "fusión por llama", que lleva su nombre y que publicó en 1902. Esta fecha marca el comienzo de la síntesis de gemas a escala comercial, de hecho, la técnica de "Verneuil", con algunas modificaciones, es la más importante con la que se cuenta actualmente para la producción de materiales gemológicos sintéticos. El procedimiento para los rubíes consiste en fundir polvo de alúmina con algún colorante incorporado, a través de la llama de un soplete oxhídrico. Las gotitas fundidas se dejan caer y cristalizar sobre una semilla de corindón, que tiene la misión de dirigir el crecimiento. La temperatura del proceso está determinada por el punto de fusión de la alúmina. En 1960, se utilizó un "rubí Verneuil" para la fabricación del primer "láser".

La técnica del "flux", por otra parte, continuó perfeccionándose hasta que también en 1960, experimentó el impulso definitivo, motivado sin duda por la necesidad de obtener rubíes sintéticos para la fabricación de rayos láser, al ser descrita en términos comerciales por una prestigiosa empresa de San Francisco. La principal diferencia entre este método y el propuesto por Ebelman inicialmente, consiste en que induce la cristalización al disminuir progresivamente la temperatura de la disolución, en lugar de dejar que ésta se evapore.

La criolita: un poderoso disolvente

Si se analizan las características de ambas técnicas y las condiciones en que se desarrollan los rubíes y otras gemas en cada una de ellas, se comprueba que, desde un punto de vista económico, la de "Verneuil" ocupa el primer puesto ya que permite obtener gran variedad de materiales, adaptados a los requerimientos de la industria y a muy bajo coste. Mientras que la del "flux" se revela como la más apropiada para simular las condiciones naturales de cristalización, donde estos materiales se producen a partir de disoluciones y nunca a partir de un fundido.

Recordemos que la técnica del "flux" se basa en disolver el material que se pretende cristalizar, alúmina en este caso, en un compuesto fundido que actúe como disolvente. Para ello, la mezcla de alúmina y disolvente se introduce en un crisol de platino, y éste en el interior de un horno que funcionará a temperaturas elevadas



Esquema del horno utilizado en la cristalización de rubíes por la técnica del "flux".

Este método plantea un importante problema y es que el proceso de cristalización que tiene lugar al disminuir la temperatura de la disolución, no se puede

observar directamente. Una vez iniciado el experimento solo cabe esperar que la suerte se encargue de proporcionar unos resultados satisfactorios. Además, en el caso concreto de la cristalización de gemas, la bibliografía no es lo suficientemente explícita ya que las empresas dedicadas a ello, ocultan celosamente los detalles relativos a los métodos que emplean.

En este sentido, la elección del disolvente puede resultar crucial. Para comprender su importancia, podemos acudir a las disoluciones acuosas que inspiraron a Ebelman para desarrollar su método, por ejemplo, pensemos en un recipiente de agua azucarada. De la temperatura del agua depende la cantidad de azúcar que se puede disolver: si la temperatura es elevada se disuelve más cantidad y si disminuye, el agua admitirá menos. Suponiendo que el agua esté “saturada” de azúcar, es decir, que contiene “toda” la que puede, al bajar la temperatura pasará a estar “sobresaturada”, es decir, con más azúcar de la que es capaz de admitir. Esta cantidad sobrante, formará pequeños cristaltos que se depositarán en el fondo del recipiente. Si la temperatura continúa descendiendo habrá más azúcar sobrante que podrá originar nuevos cristaltos o bien, hacer aumentar de volumen a los primeros que se formaron. Además, ambos compuestos interaccionan modificando sus respectivas constantes, la disolución no hierve a 100° C ni se congela a 0° C, como haría el agua sola, y el azúcar cristaliza a temperaturas muy inferiores a la de su “punto de caramelización”.

Este comportamiento y estas constantes se conocen con todo detalle para el azúcar y el agua, por lo que sería fácil, tanto predecir los resultados de un determinado experimento como prepararlo con el fin de obtener unos resultados precisos. Sin embargo, esto no es así para todas las disoluciones y mucho menos para las que se utilizan en la técnica del “flux”, de las que salvo algunas excepciones, se desconoce casi todo. Una de estas excepciones corresponde a la formada por alúmina en criolita fundida, clave del proceso “Hall-Heroult” para la preparación comercial del aluminio metal. Efectivamente, el interés comercial que despierta este compuesto, como resultado de su importante papel en el citado

proceso, constituye sin duda, una de las razones que justifican el elevado número de trabajos dedicados a su estudio. Entre ellos, destaca el diagrama de equilibrio alúmina-criolita, realizado en 1960, por un científico norteamericano, Perry A. Foster, que permite trabajar con esta disolución, en los mismos términos que se han visto para el modelo del agua azucarada: la alúmina equivale al azúcar y cristaliza en forma de corindón (rubí si es rojo) y la criolita asume el papel del agua

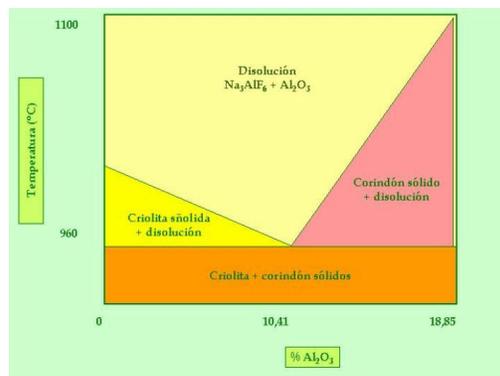
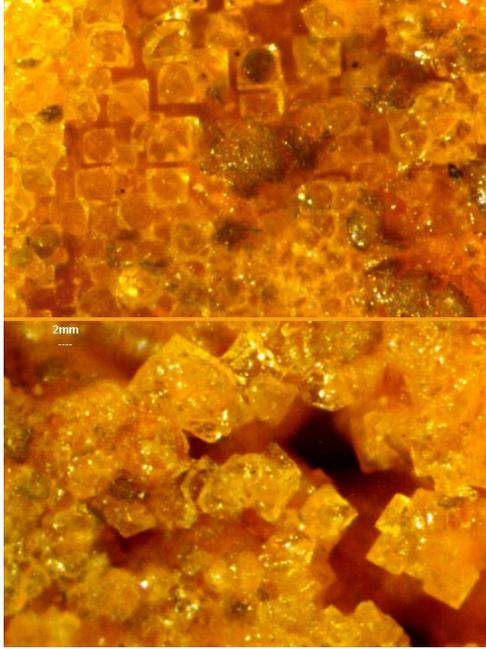


Diagrama de “Foster”. Permite predecir el comportamiento de la disolución de alúmina en criolita.

El proceso de cristalización

El dato de partida para preparar los experimentos de cristalización del rubí, está contenido en el citado diagrama de Foster, y se refiere a la concentración crítica que determina el que la disolución llegue a estar “sobresaturada” en alúmina, en algún momento del proceso. De acuerdo con este valor, fijado en un 10,45 % de alúmina, se pueden establecer dos grupos de experimentos, según que la concentración de ésta sea inferior o superior a dicho valor. El siguiente dato a considerar es la temperatura que determina la estabilidad de cada fase y que, junto con la concentración, nos va a permitir especular acerca de los resultados que se pueden obtener.

En el intervalo 1004 a 960° C y con una concentración de alúmina inferior a 10,45 %, cristalizará **criolita exclusivamente**. A medida que transcurre el proceso, quedará sobrenadando un líquido residual, enriquecido en alúmina, que solidificará por debajo de los 960° C. En la figura se observa un agregado de cristales pseudocúbicos de criolita, que han crecido en estas condiciones.



Agregado de cristales de criolita. Su perfecta morfología indica que han crecido muy lentamente. El color amarillo se debe al cromo presente en las disoluciones.

Esta morfología tan perfecta, indica que la disminución de temperatura durante su cristalización se ha producido muy lentamente. En general, cuanto más despacio transcurre el proceso más posibilidades tienen los cristales de desarrollarse bien.

Teniendo en cuenta que la única diferencia entre corindones y rubíes es su color, se impone añadir en los experimentos algún elemento, como el cromo que, en cantidades ínfimas, sea capaz de proporcionarlo. Dicho elemento es responsable además, del intenso color amarillo que adquieren los cristales de criolita y de los matices verdes que se observan en otras cristalizaciones.

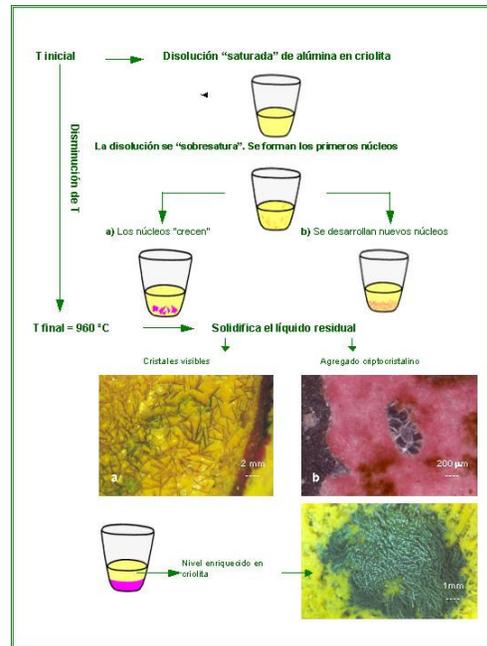
En el intervalo 1100 a 960° C y con una concentración de alúmina superior a 10,45 %, cristalizarán rubíes exclusivamente. En estas condiciones existe otro valor crítico: a 1100° C la criolita es capaz de disolver como máximo un 18,85 % de alúmina. De esta manera, se pueden esperar diferentes resultados, según sea dicho intervalo de concentraciones.

Si la concentración de alúmina está comprendida entre 10,45 y 18,85 %, se producirá una primera generación de núcleos cristalinos cuando la temperatura haya descendido lo suficiente como para que la disolución se “sobresature” en

alúmina. Una vez que éstos se han producido, podrán darse dos situaciones diferentes, a medida que la temperatura siga bajando:

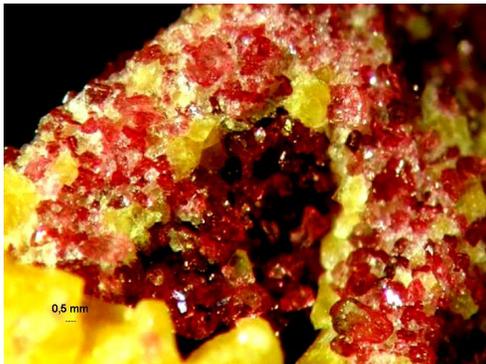
- 1.- que aumenten de volumen progresivamente, llegando a desarrollar cristales visibles.
- 2.- o bien que tengan lugar episodios continuos de nucleación, sin que haya un aumento de volumen. Estos núcleos descenderán por gravedad al fondo del crisol, donde se constituirá un agregado criptocristalino.

A medida que el proceso avance, en ambos casos quedará sobrenadando un líquido enriquecido en criolita, que solidificará a 960° C. En este punto, se podrían formar, además de la criolita, otras fases susceptibles de cristalizar con los elementos componentes de dicho líquido, como por ejemplo el corindón a partir de la alúmina residual, o la “eskolaita”, mineral de color verde en el que se concentra todo el cromo sobrante. En el siguiente esquema se resume el proceso descrito y se muestran algunos resultados que confirman la validez de estas predicciones.



Esquema del proceso de cristalización por la técnica del “flux”. El resultado final es la formación de un residuo sólido en el que se distinguen dos niveles, uno inferior enriquecido en rubí y otro superior enriquecido en criolita. El primero puede ser de dos tipos, con cristales visibles como los de la foto “a”, o formando un agregado criptocristalino, como el de la foto “b”. En esta última se observa una geoda de criolita, desarrollada dentro de una vacuola. En el nivel superior emergen, entre los granos de criolita amarilla, unas placas de corindón recubiertas por un mineral verde llamado “eskolaita”.

En el caso de trabajar con una **concentración de alúmina superior a 18,85 %**, quedarán partículas de ésta sin disolver, que descenderán por gravedad al fondo del crisol. Si estas partículas no disueltas tuvieran la estructura del corindón, podrían actuar como gérmenes para dirigir la cristalización del rubí desde el primer momento. La alúmina comercial no sirve para este propósito ya que apenas está cristalizada, pero si en su lugar se utiliza un exceso de polvo de corindón natural, podrían desarrollarse rubíes como los que se muestran en la figura.



Pequeños rubíes cristalizados sobre partículas de polvo de corindón natural.

El papel de las semillas

Otro dato que se desprende del diagrama de Foster es que solo puede cristalizar, como máximo, un 8,4 % de la alúmina presente en las disoluciones. Esto significa que si se está trabajando con 30 g de mezcla, solo se obtendrán 2,52 g de rubíes que formarán, como ya hemos visto, agregados de numerosísimos individuos muy pequeños. Para tener ejemplares mayores harían falta disoluciones más voluminosas, que habría que introducir en grandes crisoles de platino de valor "incalculable".

Fórmulas y constantes citadas en este artículo

Alúmina.- Al_2O_3
 Criolita.- Na_3AlF_6
 Rubí, corindón.- Al_2O_3 (mineral)
 Cuarzo.- Si_2O
 Jaspe.- Si_2O (criptocristalino)
 Cinabrio.- HgS
 Minio.- Pb_3O_4

Una solución más económica sería utilizar semillas de tamaño mayor: en lugar de un exceso de polvo de corindón se pueden introducir grandes cristales de corindón vulgar. Éstos se disolverán superficialmente hasta "saturar" la disolución, y su interior no disuelto actuará como germen. Al bajar la temperatura, el porcentaje de alúmina sobrante irá cristalizando nuevamente sobre dicho germen, envolviéndolo de manera que, finalmente, adquirirá la presencia de un rubí espectacular. Seleccionando buenos ejemplares de partida, retocando su forma, reciclando algunos que ya han sido recrecidos, empleando nuevos elementos cromóforos, ralentizando el proceso, etc., se abre un campo nuevo y lleno de posibilidades. En la figura 6 se muestran algunos cristales que han sido "tratados" por este procedimiento.



Alumbres.- $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ y $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
 Óxidos de Cr.- CrO_3 y Cr_2O_3
 Borax.- $Na_2B_4O_7(OH)_4$
 Cromato potásico.- $KCrO_4$
 Eskolaíta.- Cr_2O_3 (mineral)

Punto de fusión de la alúmina $\approx 2015 \pm 15$ °C
 Punto de fusión de la criolita = 1004 °C



M^a Victoria López-Acevedo Cornejo es profesora titular en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad Complutense de Madrid, donde en la actualidad, imparte las asignaturas de *Estructura y propiedades de la materia cristalina* e *Introducción a la gemología*. Casi toda su actividad investigadora la ha realizado en materia de crecimiento cristalino.

La autora desea agradecer a la DGICYT la financiación de este trabajo, realizada a través de los proyectos: PB96-0619 y BTE2000-0572- nº 9137.

Este trabajo fue publicado en la revista "Historia Natural", nº 5. Febrero 2004