

VANADIO: UN NUEVO ELEMENTO ESTRATÉGICO?

Enrique J. Baran

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Resumen

Se presentan los aspectos más importantes de la química del vanadio, comenzando con una breve introducción histórica y con un análisis de los depósitos de vanadio en nuestro país así como de su presencia en sistemas biológicos. A continuación se discute la obtención y principales propiedades del metal, presentando luego sus compuestos más importantes, incluyendo sus complejos de coordinación y compuestos organometálicos. Luego se analizan sus aplicaciones y usos más importantes, enfatizando especialmente su utilización en las nuevas baterías redox y discutiendo la eventual importancia que el elemento pueda tener en su desarrollo e implementación a amplia escala en un futuro próximo

Palabras clave: Vanadio; descubrimiento; minerales de vanadio en Argentina; vanadio en sistemas biológicos; obtención y propiedades del metal; compuestos más importantes; complejos de vanadio; usos y aplicaciones; baterías redox a base de vanadio.

Abstract

Vanadium: A new strategic element? The most important aspects of the chemistry of vanadium are presented, beginning with a brief historical introduction and with an analysis of the vanadium deposits in our country and with its presence in biological systems. Also, the preparation and principal properties of the metal and of its most important compounds, including coordination complexes and organometallic compounds are discussed. Finally, the applications and most important uses of the element are analyzed, with particular emphasis on the new vanadium redox flow batteries, discussing the eventual importance that the element may be attain in its development and use in a wider scale during the near future.

Key words: Vanadium; discovery; vanadium minerals in Argentina; vanadium in biological systems; isolation and properties of the metal; most important compounds; uses and applications; vanadium redox flow batteries.

Introducción

La búsqueda de nuevas formas, no convencionales, de generación de energía, ha traído aparejada también la búsqueda de nuevas formas y maneras de almacenamiento de esa energía. Entre estas metodologías ha aparecido una sumamente interesante y relevante, conocida como batería redox de flujo de vanadio (“vanadium redox flux battery”) y que presenta aspectos y características que las hacen sumamente promisorias como baterías de almacenamiento.

Este tipo de baterías, que usualmente tienen dimensiones importantes, requieren el uso de grandes volúmenes de soluciones de complejos de vanadio. Este hecho ha vuelto a despertar un fuerte interés en torno al vanadio, a sus depósitos minerales y a sus propiedades químicas y comienzan a generar la idea, de que si esta tecnología prosperara en la magnitud requerida por las economías modernas, el vanadio podría llegar a transformarse en un nuevo elemento estratégico a nivel mundial.

Por otro lado, las aplicaciones más usuales del vanadio, esto es su utilización en aleaciones, en especial en la preparación de ferrovanadio, y la de algunos de sus compuestos en la catálisis industrial, también se han ido incrementando en años recientes. A estas aplicaciones ya bien conocidas y establecidas, se ha agregado más recientemente un creciente interés en el desarrollo de algunos fármacos basados en este elemento.

Todos estos hechos confluyen a crear un nuevo y mayor interés en torno a este elemento y a varios de sus compuestos y en este artículo presentaremos algunos de los aspectos más importantes de su química, sus propiedades generales y sus aplicaciones.

1. Aspectos generales de la Química del vanadio

1.1. Datos básicos

El vanadio es un metal de la primera serie de transición, ubicado en el grupo 5 de la Tabla Periódica de los Elementos. Su número atómico es $Z = 23$ y su estructura electrónica $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$. Posee dos isótopos naturales estables (^{50}V (con un abundancia de 0,25%) y ^{51}V (con una abundancia de 99,75%). Su peso atómico es de 50,9414. Su radio metálico es de 1,34 Å y su densidad es 6,11 g/cm³, su punto de fusión es de 1919 °C y el de ebullición 3400 °C [1,2].

1.2. Breve historia de su descubrimiento

El descubrimiento del vanadio encierra algunos aspectos muy llamativos e interesantes. En primer lugar porque, junto al platino, es uno de los dos únicos elementos químicos que fueran descubiertos en América [3]. Este descubrimiento fue realizado entre 1800 y 1801 por Andrés Manuel del Río (1764-1849) un joven mineralogista español que había sido convocado como Profesor de Mineralogía al Colegio de Minería de México unos pocos años antes y que analizó en su laboratorio un mineral recogido en la mina del Cardonal (Zimapán), en el actual Estado de Hidalgo, al que denominó zimpanio o plomo pardo de Zimpán. De este mineral extrajo una sustancia a la que llamó pancromio (del griego, pan y cromos, muchos colores) por la variedad de colores que presentaban sus compuestos y que después renombró eritronio (del griego, eritro, rojo) por el color rojo que adquirían sus sales alcalinas al exponerlas al calor o tratarlas con ácidos. Cuando Alexander von Humboldt visitó México (1803-1804), del Río (que había sido compañero de estudios del ilustre viajero, en la Academia de Minas de Freiberg, en Alemania) le mostró estos resultados, diciéndole que sospechaba haber descubierto un nuevo elemento. Asimismo, le entregó una muestra del mineral para que la llevara consigo a Europa a efectos de efectuar con él nuevos estudios.

Por otra parte, e independientemente de la muestra de mineral que había entregado a von Humboldt, del Río envió otra muestra al laboratorio del renombrado químico francés Hippolyte Collet-Descotil, en Paris. Este analizó la misma en 1805 y llegó a la conclusión de que el mineral era un compuesto de cromo (metal descubierto recientemente (1797), por Vauquelin (1763-1829), razón por la cual del Río dejó de lado definitivamente la idea de haber descubierto un nuevo elemento.

Pasaron casi treinta años hasta que, en 1830, Nils Gabriel Sefström (1787-1845), un químico sueco, discípulo de Berzelius, que daba clases en la Escuela de Minas de Falun, empezó a investigar un polvo negro asociado a minerales de hierro de una mina en Taberg, encontrando que esta sustancia tenía algunas propiedades en común con el cromo y con el uranio pero que era diferente de ellos, percatándose bien pronto que estaba en presencia de un elemento nuevo, y fascinado por las llamativas y vistosas coloraciones de las soluciones de algunos de sus compuestos lo llamó vanadio, por Vanadis la diosa nórdica de la belleza (equivalente a la Freia germánica, esposa de Odin).

Finalmente, en 1831 Friedrich Wöhler (1800-1882), el famoso químico alemán descubridor de la síntesis de la urea, demostró ante la Academia de Ciencias de Suecia que el vanadio de Sefström era idéntico al eritronio de del Río. Y finalmente resultó claro que la especie encontrada y estudiada por del Río en México era el $Pb_5(VO_4)_3Cl$, que más adelante se llamó vanadinita y que es uno de los minerales en los que habitualmente se encuentra el vanadio [3].

Las contribuciones iniciales más importantes a la química y al mejor conocimiento del nuevo elemento se debieron al químico inglés Henry E. Roscoe (1833-1915) quien fue también el primero en lograr la obtención del metal puro.

1.3. El vanadio en la Naturaleza

En la corteza terrestre, el vanadio es el vigésimo segundo elemento en abundancia (0,013% p/p) y es, por lo tanto, más abundante que el zinc y el cobre. En las aguas de mar, la concentración media de vanadio, presente fundamentalmente como NaH_2VO_4 , es del orden de 30 nM, constituyéndose en el segundo elemento de transición más abundante en entornos marinos, superado únicamente por el molibdeno (ca.100 nM de molibdato(VI)) [4].

1.3.1. Minerales de vanadio

Se conocen más de sesenta minerales conteniendo vanadio [1], entre los más importantes debemos mencionar la carnotita, $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la patronita, el polisulfuro de composición VS_4 , la ya mencionada vanadinita, $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, la roescolita, una roca del grupo de las micas de composición $\text{K}(\text{V}^{\text{III}}, \text{Al}, \text{Mg})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, la mottramita, $\text{PbCu}(\text{VO}_4)(\text{OH})$, la descloizita, $(\text{Pb}, \text{Zn})_3(\text{VO}_4)_2$ y la tyuyamunita, $\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{V}_2\text{O}_8) \cdot (5-8)\text{H}_2\text{O}$, entre otros [1].

También muchos petróleos y asfaltos suelen contener diverso tipo de complejos de vanadio, generalmente de tipo porfirínico. En este contexto es bien conocido el hecho de que algunos petróleos venezolanos son particularmente ricos en este elemento [5].

Los principales productores de vanadio son China, Rusia y Sud África y la producción de estos países da cuenta de aproximadamente el 93% de la producción mundial [6]. Canadá, Japón, los EEUU de NA, así como Alemania y otros países europeos, trabajan actualmente también en forma muy activa en la recuperación de vanadio a partir de petróleos [6].

Varios de los minerales reportados más arriba, así como algunos otros han sido descriptos en diferentes locaciones mineras de nuestro país [7]. A continuación, y a modo de ejemplos, se citan las más importantes:

- La presencia de vanadinita, $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, ha sido reportada en la Mina Venus, distrito El Guaico (provincia de Córdoba), junto con formaciones de brackebuschita, $\text{Pb}_2\text{Mn}(\text{VO}_4)_2(\text{OH})$, en las canteras de Mal Paso y el Sauce, departamento Colón, de la misma provincia; en las Minas Nelly, Fortuna y Sala del distrito las Aguadas, departamento de San Martín (provincia de San Luis), en la Mina Santa Elena, departamento de San Rafael (provincia de Mendoza) y en Mina Gonzalito, departamento San Antonio (provincia de Río Negro). En

varios de estos depósitos también se ha reportado la presencia de descloizita, $\text{PbZn}(\text{VO}_4)(\text{OH})$.

- Depósitos de tyuyamunita, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{-}8\text{H}_2\text{O}$, y meta tyuyamunita, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, han sido reportados en las provincias de Salta (Yacimientos Don Bosco, Don Otto y San Carlos), La Rioja (Cerro Urcushún, Guandacol y Urcal), Córdoba (Rodolfo, Cosquín,), Mendoza (varios yacimientos en Pampa Amarilla, departamento de Malargüe) y Chubut (Sierra Cuadrada, Mártires, Paso de Indios). En varios de estos depósitos también se ha encontrado carnotita, $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

- Por su parte, hay una gran variedad de depósitos de mottramita, $\text{PbCu}(\text{VO}_4)(\text{OH})$, (Mina Concepción, Mina Nelly, departamento San Martín, San Luis, Mina Cruz del Sur, Valcheta, Río Negro, Mina Río Agrio, Picunches, Neuquén, Mina Blanquita, Los Menucos, Río Negro).

- Son más escasos los depósitos de roscoelita, $\text{KV}_2\text{LiAlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ y volborthita, $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. El primero ha sido descrito en la Sierra de Maz, en la provincia de La Rioja y el segundo en Palo Quemado, Chihuido del Medio, departamento Añelo, provincia del Neuquén.

Asimismo, y a partir de mediados del siglo pasado, y por un período relativamente breve, hubo algunas tareas de extracción de minerales de vanadio. Así, se trabajó en el distrito plumbo-argentífero El Guaico (Córdoba), en una planta instalada en Dos Pozos. También se trabajó en la mina “Santa Elena” (Mendoza) y más adelante en la “Nelly” (San Luis) y en las cercanías de la mina “Gonzalito” (Departamento de San Antonio, Río Negro). Por tratamiento de los minerales extraídos, llegó a obtenerse tanto pentóxido de vanadio como vanadato de amonio [8].

1.3.2. Vanadio en sistemas biológicos

El vanadio se encuentra presente en prácticamente todas las formas de vida, desde las bacterias hasta el hombre, aunque usualmente en cantidad de traza o ultramicrotraza, lo que muchas veces ha dificultado su identificación y cuantificación [4,9].

En plantas el vanadio ocurre usualmente en concentraciones de unos pocos mg/Kg de masa seca, aunque algunas plantas acuáticas a veces presentan concentraciones mayores [10]. En el caso de los hongos las especies del género *Amanita* muestran una sorprendentemente elevada capacidad de acumulación del elemento, habiéndose reportado concentraciones de hasta 325 mg/Kg de masa seca para la especie *Amanita muscaria* [10]. Este hongo además presenta un interés adicional por cuanto del mismo se ha logrado aislar y caracterizar un complejo de vanadio(IV), corrientemente denominado amavadina [10,11,12]. La

estructura de este complejo se muestra en la Fig. 1. Los ligandos involucrados son dos moléculas del ácido N-hidroxi-imino- α,α' -dipropiónico que genera enlaces a través de dos grupos $\eta^2\text{-N,O}$ y cuatro grupos carboxilato monodentados. Esta interacción metal-ligando da origen a un complejo conteniendo un centro de vanadio(IV) no-oxo, de coordinación ocho y geometría dodecaédrica [10,12]. No está todavía totalmente clara la función biológica de este complejo, habiéndose sugerido que podría tratarse de una oxidasa primitiva o de un sistema involucrado en el transporte de electrones [10].

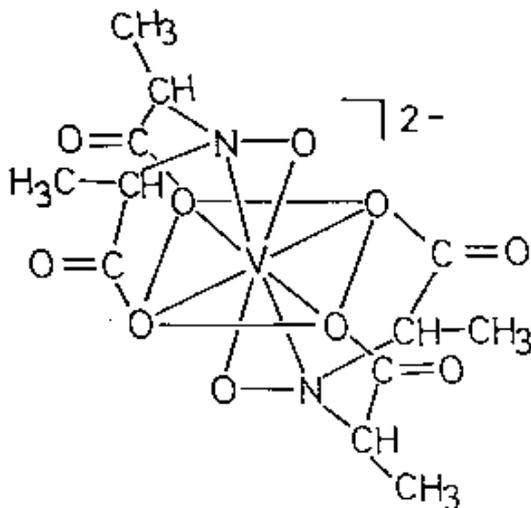
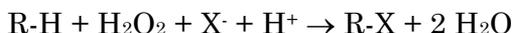


Fig.1. Estructura esquemática de la amavadina.

Otro descubrimiento interesante, y relativamente reciente, es la presencia de haloperoxidasas dependientes de vanadio en diversas especies de algas marinas, las que constituyen el primer ejemplo de enzimas claramente dependientes de este elemento [10]. Las haloperoxidasas están ampliamente distribuidas en la Naturaleza y son capaces de catalizar una gran variedad de reacciones de acuerdo al siguiente esquema general [10,11]:



Históricamente, las haloperoxidasas se han nombrado en base al anión haluro (X^-) más electronegativo, que son capaces de oxidar [10,11], esto es:

- cloroperoxidasas: Cl^- , Br^- , I^-
- bromoperoxidasas: Br^- , I^-
- iodoperoxidasas: I^-

Las características del sitio activo han sido determinadas por cristalografía de rayos X en haloperoxidasas de diferentes orígenes [10]. Como se muestra en la Fig. 2 el vanadio, que está como V(V) , está en un entorno trigonal-bipiramidal, unido a un átomo de N de un residuo de histidina en una de las

posiciones axiales mientras que la otra posición axial está ocupada por una molécula de agua o un grupo OH⁻ (dependiendo del valor del pH del medio). Las posiciones axiales están ocupadas por tres átomos de oxígeno [13].

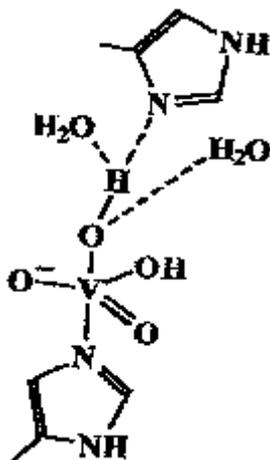


Fig.2. Representación esquemática del sitio activo de las haloperoxidasas dependientes de vanadio.

Muy interesante es también la presencia de concentraciones relativamente elevadas de vanadio en ciertas especies marinas llamadas ascidias y que pertenecen a la familia de los tunicados. Estos curiosos animales constituyen una rama zoológica intermedia entre los invertebrados y los vertebrados primitivos. Su nombre proviene del hecho de que estos animales están envueltos en una especie de manto celulósico, llamado túnica [10,11]. En algunos casos, estos tunicados llegan a acumular una concentración de vanadio 10^5 o 10^6 veces mayor que la presente en el entorno marino en el cual viven [10,11]. El vanadio aparece incorporado en la sangre de estos animales, contenido en células especiales llamadas vanadocitos y el complejo de vanadio presente en ellas fue llamado originalmente hemovanadina, pues se pensó, incorrectamente, que este sistema actuaría en el transporte de oxígeno de manera análoga a la hemocianina, hemeritrina o hemoglobina. Actualmente se sabe que el complejo ni tiene esa función ni contiene grupo hemo. En realidad, su función aun sigue siendo un misterio aunque se ha sugerido que la hemovanadina podría participar de algún sistema redox, basado en la cupla V(IV)/V(III) [11].

En el caso de los seres humanos se ha observado que en el plasma existe una concentración promedio de vanadio del orden de 200 nM mientras que la misma es algo mayor en los tejidos. La mayor acumulación del elemento se da habitualmente en los huesos, pero también en el hígado y el riñón. La esencialidad del elemento ha sido motivo de largas y apasionantes controversias,

pero actualmente su esencialidad está prácticamente confirmada [14,15]. De todas formas, los requerimientos dietarios parecen ser extremadamente bajos, probablemente en torno a los 10 µg diarios [14].

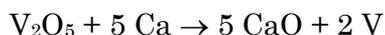
1.4. Vanadio metálico y sus compuestos inorgánicos

Muy pocos de los minerales de vanadio arriba descriptos resultan aptos para la extracción del elemento. Los dos más adecuados son la vanadinita y la carnotita, también utilizada para la simultánea obtención de uranio. En la actualidad una importante cantidad de vanadio se obtiene procesando residuos generados de la producción de hierro y titanio [1,2]. En los procedimientos comerciales habituales la vanadinita o los residuos de vanadio son transformados en vanadato de sodio por tratamiento con NaCl. Este vanadato es extraído con agua y al ser acidificado precipita una masa rojiza de polivanadatos. Esta masa, fundida a unos 700 °C, genera V₂O₅ de grado técnico. También puede ser disuelta en una solución de Na₂CO₃ a partir de la cual y por agregado de iones NH₄⁺, se logra la precipitación de NH₄VO₃ el cual puede ser convertido en un V₂O₅ de mejor calidad, por descomposición térmica.

1.4.1. Vanadio metálico

El metal puro es muy difícil de obtener, principalmente porque se combina fácilmente con carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno [1]. Sin embargo, se han desarrollado varios procesos que permiten su obtención. Algunos de ellos consisten en la reducción metalotérmica de su tetracloruro, VCl₄, mediante Na, Ca o Mg o bien por medio de H₂ gaseoso [1,2]. También el VCl₃ puede ser reducido al metal mediante Mg o H₂ [1].

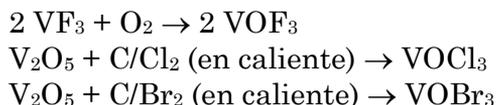
Otro procedimiento usual consiste en la reducción del pentóxido por medio de calcio, trabajando en recipientes cerrados y a presión, en presencia de trazas de I₂ y agregado de CaCl₂ que facilita la fijación del CaO formado [2]:



El metal impuro puede ser refinado por vía electrolítica, utilizando una mezcla fundida de NaCl/LiCl/VCl₂ aunque el producto de mayor pureza suele ser obtenido, en pequeñas cantidades, por el método de van Arkel y de Boer, utilizando la descomposición térmica del VI₂ [2].

1.4.2. Haluros y oxohaluros de vanadio

El vanadio forma una importante serie de haluros y oxohaluros en los estados de oxidación entre +2 y +5. Para este último estado de oxidación se conoce un único pentahaluro, el VF_5 , que puede obtenerse por reacción directa de los elementos a unos $320\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo se conocen varios oxohaluros, en ese estado de oxidación elevado [2]:



El VCl_4 se obtiene por reacción directa de los elementos a unos $500\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que el VF_4 se prepara tratando el tetracloruro con HF, en un freón como solvente. Los trihaluros VBr_3 y VI_3 se pueden obtener por reacción entre los elementos pero el VCl_3 se prepara por reacción del metal con una corriente de HCl gaseoso. El tratamiento prolongado de este tricloruro con HF anhidro genera VF_3 [2].

Cuando se calienta VCl_3 en atmósfera de N_2 , el trihaluro se desproporciona:



El tetracloruro se volatiliza dejando al dicloruro como residuo. El VBr_3 y el VI_3 liberan halógeno por calentamiento generando VBr_2 y VI_2 , respectivamente. El VF_2 se obtiene por tratamiento del VCl_2 con HF anhidro a temperatura elevada [2].

1.4.3. Óxidos y oxoaniones

El V_2O_5 puede obtenerse calentando el metal en presencia de un exceso de O_2 y también por descomposición térmica del metavanadato de amonio:



El pentóxido puede transformarse en óxidos de valencia menor, eligiendo el reductor adecuado. Así, su tratamiento con SO_2 en caliente genera VO_2 , que cristaliza en la red del rutilo. Su tratamiento con H_2 en caliente produce V_2O_3 , que adopta la red del corindón y el tratamiento de este último óxido con V metálico a presión reducida origina VO, que cristaliza en la red de NaCl [2].

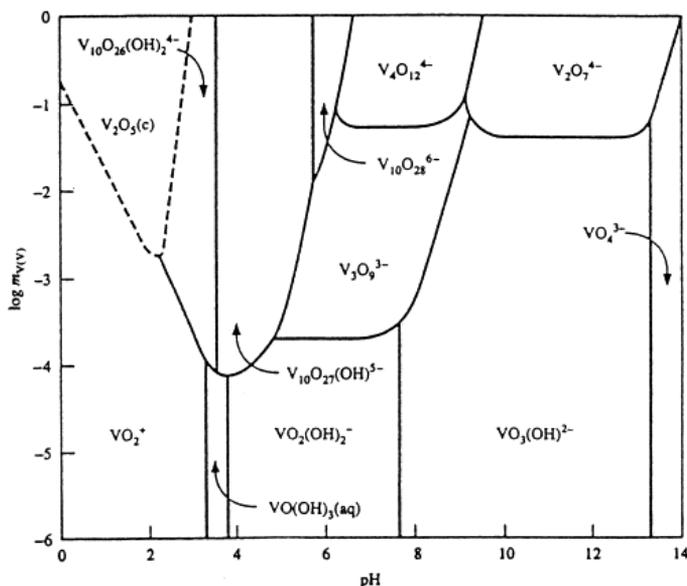


Fig.3. Diagrama que muestra los equilibrios entre diversas especies de vanadatos y polivanadatos en función del pH y de la concentración de vanadio.

El V_2O_5 se disuelve fácilmente en soluciones concentradas de NaOH, dando soluciones incoloras en las que en la región fuertemente alcalina, $pH > 13$, la especie predominante es el anión ortovanadato, VO_4^{3-} . A medida que se disminuye el pH comienza a ocurrir una serie muy compleja de reacciones que inicialmente generan especies dinucleares que luego aumentan en complejidad, dependiendo del pH y de la concentración de vanadio, complejidad que queda claramente reflejada en el diagrama de la Fig. 3 [16].

En la región de pH entre 2 y 6 la especie predominante es el anión decavanadato, $V_{10}O_{28}^{6-}$, que puede existir en varios estados de protonación. Esta es la especie de vanadio más fuertemente condensada conocida y está conformada por diez octaedros VO_6 agrupados en la forma mostrada en la Fig.4. Se conocen numerosas sales de este polioxoanión las que, incluso, han sido caracterizadas estructuralmente.

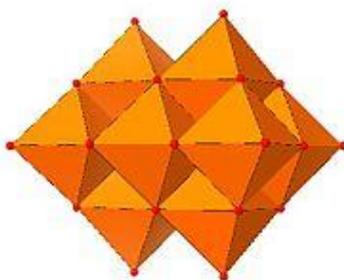


Fig.4. Estructura esquemática del anión $V_{10}O_{28}^{6-}$

Una de las especies protonadas del decavanadato, el $V_{10}O_{24}(OH)_4^{2-}$, es sumamente inestable y genera rápidamente la especie catiónica VO_2^+ . Por otra parte, los metavanadatos generados en la zona de pH intermedia, pueden adoptar diversas estructuras que van desde cadenas infinitas generadas por compartición de vértices entre tetraedros VO_4 , o cadenas de poliedros piramidales VO_5 , así como estructuras cíclicas tetra o pentanucleares de tipo $V_4O_{12}^{4-}$ o $V_5O_{15}^{5-}$.

1.4.4. Otros compuestos binarios de vanadio

Calentando fuertemente óxidos de vanadio con carbón se obtiene el carburo VC. Este compuesto, de color negro, es extremadamente duro y químicamente resistente, mostrando además un elevado punto de fusión (2830 °C) [1]. También se conoce un nitruro de composición VN que puede ser obtenido tratando una mezcla de V_2O_3 y carbón con N_2 a 1250 °C, o por reacción directa del metal con N_2 o NH_3 a 900-1300 °C. Entre los sulfuros, el más estable parece ser el V_2S_3 , que puede obtenerse haciendo pasar CS_2 sobre V_2O_5 a 700 °C. Su reducción con H_2 a 1000 °C genera VS. Asimismo se conoce un tetrasulfuro que puede obtenerse por reacción del V_2S_3 con un exceso de azufre a 400 °C y posterior remoción del exceso de azufre con CS_2 . Este sulfuro sería el análogo sintético al mineral patronita [1,2].

1.4.5. Complejos de coordinación del vanadio

El vanadio forma complejos de coordinación en los estados de oxidación entre -1 y +5. En su estado de oxidación más elevado, cuando el anión vanadato es acidificado puede generarse la especie $[VO_2(H_2O)_4]^+$ en la que las moléculas de agua pueden ser reemplazadas por otros ligandos, como por ejemplo en las especies $[VO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$ o $[VO_2(EDTA)]^{3-}$. Asimismo, en este estado de oxidación, y disolviendo V_2O_5 en H_2O_2 , se puede producir una gran variedad de peroxocomplejos [17,18]. Estos incluyen complejos de tipo oxo-peroxo, como $K_3[VO(O_2)(C_2O_4)_2] \cdot 1/2H_2O$, $[VO(O_2)(phen)_2]ClO_4$; oxo-diperoxo, como $K_3[VO(O_2)_2CO_3]$, $NH_4[VO(O_2)_2(bipy)] \cdot 4H_2O$ o especies oxo-peroxo y oxo-diperoxo diméricas o triperoxo complejos como $(NH_4)_2[V(O_2)_3F]$.

La química del estado de oxidación V(IV) está fuertemente dominada por los complejos del catión oxidovanadio(IV), VO^{2+} [19]. Esta especie, así como el UO_2^{2+} están considerados como los dos oxocaciones más estables conocidos [20]. La sal $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ puede ser obtenida por reducción suave del V_2O_5 en medio sulfúrico (p.ej. mediante SO_2). Contiene el complejo $[VO(H_2O)_5]^{2+}$, es de color azul y constituye el reactivo de partida para la síntesis de muchos otros complejos contenido este oxocación. La coordinación típica de estos complejos es una pirámide de base cuadrada en la que el oxocación $V=O$ presenta un enlace sumamente corto (entre 1,57 y 1,68 Å), confirmando la presencia de una unión

química sumamente fuerte. El acetilacetato de oxidovanadio (IV), $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, presentado en la Fig. 5, constituye un ejemplo característico de este tipo de complejos [16].

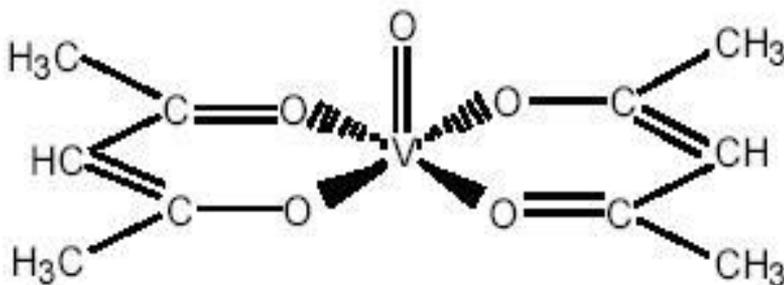


Fig.5. Estructura piramidal cuadrada del $[\text{VO}(\text{acac})_2]$

Por otro lado, en estos complejos también es frecuente la coordinación octaédrica distorsionada, en la que un sexto ligando se inserta en posición trans al grupo oxo.

Los complejos de V(III) pueden obtenerse partiendo de VCl_3 . Soluciones de $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, que presentan coloración azul verdosa, pueden obtenerse reduciendo $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ o soluciones ácidas de V_2O_5 con polvo de estaño. Hay que trabajar al abrigo del aire ya que el V(III) se reoxida fácilmente.

El V(III) también puede estabilizarse en forma de alumbres de estequiometría $\text{M}^{\text{I}}\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [21]. El $\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ puede obtenerse por reducción electrolítica de NH_4VO_3 en medio sulfúrico. Tanto en estos casos, como en la mayoría de sus complejos con diverso tipo de ligandos, el V(III) presenta coordinación octaédrica. Aparte de este tipo de complejos catiónicos, que no son demasiado frecuentes, también son habituales las especies aniónicas del tipo $[\text{VX}_6]^{3-}$ o neutras $[\text{VCl}_3\text{L}_3]$ [16].

En cuanto a las soluciones de $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, conteniendo V(II), las mismas pueden ser obtenidas por reducción de cualquiera de los estados de oxidación superiores utilizando el reductor de Jones ($\text{Zn}/\text{amalgamado}$) [2,16]. Estas soluciones presentan un característico color violeta. También en este caso la coordinación más habitual del V(II) es la octaédrica. Se conocen diversas sales y sulfatos conteniendo el acuo-complejo $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [16,22,23] por ejemplo las especies $\text{VSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6,7$) [22] o los sulfatos dobles $\text{M}_2[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ (con $\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) [23].

1.5. Compuestos organometálicos del vanadio

Los estados de oxidación más bajos del elemento usualmente están asociados a este tipo de compuestos, la que sin embargo ha recibido menos atención que la de otros metales de transición [16].

La reducción de VCl_3 con Na metálico en piridina y bajo una presión de CO de 200 atmósferas genera la sal del anión $[V(CO)_6]^-$, el que por acidificación y extracción con éter de petróleo, genera cristales volátiles de $V(CO)_6$. A diferencia de otros carbonilos metálicos conteniendo número impar de electrones, este no adquiere la configuración de gas noble por dimerización y formación de enlaces V-V. De hecho, es una especie monomérica e isomorfa con los carbonilos octaédricos del grupo 6 [16].

La reducción más intensa de $[V(CO)_6]^-$ con Na metálico en NH_3 líquido genera la especie $[V(CO)_6]^{3-}$, que contiene vanadio en su más bajo estado de oxidación conocido (-3) [16].

El vanadio forma también compuestos de tipo bis(ciclopentadienilo): $[(V(\eta^5-C_5H_5)_2Cl)_2]$, $[(V(\eta^5-C_5H_5)_2Cl)]$ y $[(V(\eta^5-C_5H_5)_2)]$. El último de ellos es un compuesto paramagnético de color violeta oscuro y muy sensible al aire, usualmente denominado vanadoceno [16], y cuya estructura se muestra en la Fig. 6.

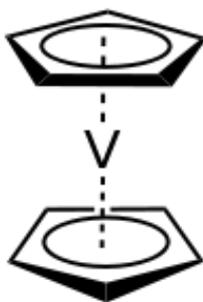


Fig.6. Estructura del vanadoceno, $[(V(\eta^5-C_5H_5)_2)]$.

2. Aplicaciones y usos del vanadio

Las dificultades en obtener el elemento puro y su alto costo siempre limitaron el uso del metal después de su descubrimiento, esto hace que el pentóxido sea en muchos casos el material elegido para muchas de sus aplicaciones.

2.1. Vanadio en aleaciones

Esta continúa siendo actualmente la aplicación más importante del vanadio y los aceros que lo contienen presentan gran dureza y resistencia a la corrosión. Así por ejemplo, durante 2014 en los EEUU de N.A. el 95% del vanadio consumido fue destinado a ese fin [6]. La utilización de aceros conteniendo vanadio se inició hacia fines del s. XIX, encontrándose que pequeñas cantidades vanadio pueden aumentar considerablemente la resistencia de los aceros. Uno de los pioneros en su utilización fue Henry Ford, quien en 1905 utilizó por primera vez este tipo de aleaciones en la construcción del Ford T, con las que logró reducir considerablemente el peso del vehículo y aumentar su resistencia de tensión.

La aleación de vanadio básicamente utilizada en las aplicaciones metalúrgicas es la denominada ferrovanadio. Comercialmente la misma es producida por reducción de minerales de vanadio, escorias conteniendo este elemento o el llamado V_2O_5 grado técnico, en presencia de hierro, óxidos o minerales de hierro, mediante carbono, aluminio o ferrosilicio. De esta forma se obtienen aleaciones que contienen variable cantidad de vanadio (usualmente entre 35 y 80%) y la elección del reductor más adecuado está generalmente relacionado con el tipo de aleación a preparar [24]. En el proceso metalúrgico subsiguiente de preparación de acero, se trata hierro fundido y carbono con la cantidad adecuada de ferrovanadio, obteniéndose el acero al vanadio deseado.

La resistencia que el vanadio imparte a los aceros está relacionada con la formación del carburo de vanadio cuyas partículas se distribuyen en el acero restringiendo el movimiento de las uniones entre granos durante el tratamiento térmico. Esto produce un granulado muy fino que hace que el acero sea más resistente a la tensión y al impacto [24].

Habitualmente se preparan dos tipos de acero al vanadio, los que contienen entre 0,15 y 0,25% de V (vanadium high-carbon steel) y los que contienen cantidades superiores, entre 1 y 5% (high-speed tool steels). Estos aceros tienen una gran variedad de usos y aplicaciones en la industria y tecnología modernas, utilizándose no solo en la industria automotriz y aeronáutica, sino también en la construcción de herramientas de diverso tipo, partes de motores y máquinas, locomotoras, cuadros de bicicleta, armamento, etc.

Entre las aleaciones no-ferrosas de vanadio una de las más importantes es la de titanio que contiene 6% en peso de Al y 4% en peso de V, que ha sido muy utilizada en la construcción de aviones supersónicos. También se han preparado aleaciones de V/Cu y V/Al que han encontrado algunas aplicaciones muy especiales e interesantes [24].

2.2. Aleaciones de vanadio en la tecnología nuclear

Este tipo de aleaciones constituye un grupo muy peculiar de materiales y se basa en el hecho de que algunas de ellas presentan una notable resistencia estructural, aún a altas temperaturas, junto a una muy baja sección eficaz de captura para neutrones [25,26].

La aleación de referencia en este campo ha pasado a ser el sistema V-Cr-Ti conteniendo 4-5% de Cr y 4-5% de Ti. En los últimos años se ha avanzado notablemente en el conocimiento de este material, habiéndose logrado la fabricación de láminas gruesas y delgadas y varillas, así como hilos, alambres y tubos de diversos tamaños y espesores [26]. Por sus características físico-químicas generales, estas nuevas aleaciones aparecen también como adecuadas para su eventual aplicación en reactores de fusión [26].

2.3. Vanadio en la catálisis industrial

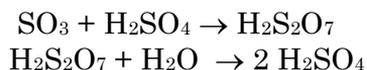
Una de las aplicaciones más importantes de compuestos de vanadio es su utilización como catalizadores en diferentes procesos industriales relevantes. En la Tabla I se resumen algunos de los procesos, de importancia industrial, catalizados por compuestos de vanadio.

Tabla I. Ejemplos de procesos industriales importantes catalizados por compuestos de vanadio.

1.	Producción de ácido sulfúrico
2.	Manufactura de anhídrido ftálico
3.	Manufactura de anhídrido maleico
4.	Oxidación de de ciclohexanol a ácido adípico
5.	Oxidación de etileno a acetaldehído
6.	Oxidación de antraceno a antraquinona
7.	Oxidación de furfural a ácido fumárico
8.	Oxidación de hidroquinonas a quinonas
9.	Polimerización de olefinas
10.	Epoxidación de ciclohexene
11.	Reacciones de halogenación

El ácido sulfúrico es uno de los más importantes productos químicos industriales [16,27], usado intensivamente en todos los países del mundo. La reacción fundamental de su producción consiste en la generación de SO_3 por oxidación catalítica de SO_2 . El dióxido se obtiene ya sea quemando azufre puro o bien por tostación de piritas y otros sulfuros minerales (p.ej. Cu, Zn o Ni), durante la producción de esos metales. En algunos casos se utiliza también el SH_2 para la generación del SO_2 .

La reacción: $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ es fuertemente exotérmica y reversible y requiere la participación de un catalizador. Inicialmente, se utilizó a esos fines platino metálico pero en la actualidad se emplea casi exclusivamente V_2O_5 soportado sobre sílice, utilizando convertidores catalíticos de varias etapas que operan a temperaturas entre 420 y 600 °C [16]. El SO_3 así obtenido se recoge y fija sobre H_2SO_4 concentrado, agregándose posteriormente la cantidad adecuada de agua para obtener el ácido deseado:



El anhídrido ftálico es un importante intermediario en la síntesis de plásticos y de algunos colorantes. Actualmente se lo prepara por oxidación de oxileno, utilizando V_2O_5 como catalizador y trabajando a 300-400 °C. Durante esta reacción es usual obtener también una cierta cantidad de anhídrido maleico. Este último, que también es un compuesto importante en la industria de los plásticos, habitualmente se prepara mejor por oxidación de n-butano, en este caso utilizando como catalizador fosfatos de vanadio.

En general, cuando en estos procesos se habla de fosfatos de vanadio, hay que tener en cuenta que se trata de sistemas químicos relativamente complejos y que suelen contener más de una especie. En estos sistemas se han caracterizado compuestos muy diversos, como por ejemplo, VOPO_4 , $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ o $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, entre otros [28].

El ácido adípico (ácido hexanodioico) es el ácido dicarboxílico más importante utilizado a escala industrial, fundamentalmente por ser precursor para la síntesis de nylon. Habitualmente se lo obtiene por oxidación de ciclohexanol con HNO_3 utilizando como catalizador una mezcla de NH_4VO_3 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [29].

En la obtención de acetaldehído por oxidación de etileno tradicionalmente su utilizaba como catalizador homogéneo una mezcla de sales de Pd y Cu (el llamado Proceso Wacker), posteriormente se ensayaron otros catalizadores, p.ej. $\text{Pd}/\text{V}_2\text{O}_5$ o V_2O_5 soportado en sílice. El acetaldehído, CH_3CHO es un precursor importante para la síntesis de derivados de la piridina, el pentaeritriol y el crotonaldehído. También permite la obtención de diacetato de etilideno, un precursor del acetato de vinilo, utilizado para la producción de acetato de polivinilo.

Por su parte la antraquinona constituye la base para la síntesis de muchos colorantes y en forma de uno de sus derivados, la 2-etil-9,10-antraquinona, es utilizada para la producción industrial de H_2O_2 . Habitualmente es obtenida por oxidación del antraceno, proceso en el cual puede utilizarse V_2O_5 soportado en sílice como catalizador [30]. También para la

oxidación de hidroquinonas a quinonas, se emplea como catalizador el pentóxido de vanadio.

El ácido fumárico, trans-1,2-etilenedicarboxílico, es ampliamente utilizado como aditivo alimentario. Se lo obtiene habitualmente por oxidación de furfural mediante clorato, en una reacción catalizada por fosfatos de vanadio.

Una gran variedad de complejos de vanadio, en varios de sus estados de oxidación característicos, pueden ser utilizados como catalizadores en la polimerización de olefinas [31]. Por su parte, en la epoxidación de ciclohexene mediante hidroperóxidos orgánicos se puede utilizar, entre otros catalizadores, el acetilacetato de oxidovanadio(IV), VO(acac)₂ [32].

Por otra parte, diversos peroxo-complejos de vanadio, o bien directamente el sistema NH₄VO₃/H₂O₂ han sido utilizados para realizar reacciones de halogenación de muy variadas moléculas orgánicas, imitando de alguna manera la reacción que realizan las haloperoxidasas dependientes de vanadio, mencionadas en la Sección 1.3.2. [4, 33].

2.4. Vanadio en cerámicas, vidrios y pigmentos

Comparado con otros metales de transición (p. ej. Cr, Fe, Cu), el vanadio ha sido utilizado relativamente poco como colorante en vidrios. Esto seguramente se debe a que en su estado de oxidación más estable al aire y a altas temperaturas, vanadio(V), es incoloro o ligeramente amarillento. E, incluso, en presencia de álcalis es casi siempre incoloro [34]. De todas formas, la utilización de vanadio no debería restringirse a este aspecto, ya que, por ejemplo se ha encontrado que la adición de pequeñas cantidades de V₂O₅ a vidrios de borosilicato puede aparejar cambios físicos y estructurales interesantes en estos vidrios [35]. Esto sugiere que la presencia de vanadio en vidrios podría ser aprovechada para generar nuevos materiales con novedosas propiedades físicas y químicas.

Como en el caso de otros metales de transición [36] el vanadio también ha sido utilizado en la preparación de pigmentos para la industria cerámica. Entre ellos, los pigmentos basados en ZrSiO₄ representan un grupo moderno de pigmentos cerámicos de alta calidad, y que poseen una excelente estabilidad térmica, química y de color haciéndolos muy útiles para la coloración de una gran variedad de productos cerámicos. Entre ellos, los pigmentos azules de composición Zr_{1-x}V_xSiO₄ son bien conocidos [37,38].

Pigmentos de color amarillo o amarillo anaranjado pueden obtenerse dopando ZrO₂ o SnO₂ con vanadio(V) y utilizando diversos tratamientos térmicos y eventual agregado de algunos aditivos (p.ej. In₂O₃, Ga₂O₃ o Y₂O₃) [39,40]. Pigmentos amarillos también pueden obtenerse dopando cordierita sintética,

$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, con vanadio(V) [41], aunque tal vez más conocidos sean los pigmentos amarillos basados en BiVO_4 y varias de sus variantes, obtenidas por procesos sustitucionales, agregando diversos aditivos [42,43].

Recientemente también se ha descrito un pigmento rosado originado en un proceso sustitucional sobre perovskita, esto es $\text{Ca}(\text{V}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ [44], que abre nuevas e interesantes perspectivas para el desarrollo de otros pigmentos basados en V y derivados de este importante tipo estructural.

2.5. Vanadio en Medicina y Farmacología

En años recientes ha habido un notable interés en torno a la posible actividad farmacológica de complejos de vanadio. Inicialmente toda la actividad se centró en torno a la utilización de algunos compuestos inorgánicos sencillos para el tratamiento de la diabetes, pasándose gradualmente a la investigación de complejos de vanadio con ligandos orgánicos. Un compuesto clave en estos desarrollos fue el bis(maltolato)oxidovanadio(IV) uno de cuyos análogos (el etil-derivado) ha entrado ya en fase IIa de estudios clínicos. Los ligandos orgánicos ayudan a modular la biodisponibilidad, el transporte y el mecanismo de ataque de los compuestos de vanadio. Sin embargo, usualmente la especie activa en estos procesos suele ser el oxidovanadio(IV), VO^{2+} , o el vanadato, H_2VO_4^- , generados por bio especiación. Los modos de acción suelen adscribirse a la interacción de vanadato con fosfatasas y kinasas y a la modulación de los niveles de especies reactivas de oxígeno que interfieren con fosfatasas y/o ADN. Estos mecanismos de acción se infieren también del modo de acción de numerosos complejos de vanadio con actividad antitumoral, aunque algunos de ellos, como p. ej. los vanadocenos, pueden intercalar directamente con el ADN.

Más recientemente diversos complejos de vanadio han mostrado también su potencial medicinal en el tratamiento de enfermedades endémicas, en particular el mal de Chagas o la leishmaniasis así como en el tratamiento de infecciones virales como la fiebre del Dengue, el SARS y aún el HIV [45].

En lo que sigue se hará un breve resumen de los aspectos más importantes de esta temática.

Para el tratamiento de cuadros diabéticos, se encontró que muchos compuestos de vanadio tienen una efectiva actividad insulino-mimética. En las primeras experiencias realizadas con ratas en las que se inducía diabetes por administración de estreptozotocina (STZ) así como con otras espontáneamente diabéticas, demostraron una buena respuesta a tratamientos orales con soluciones acuosas de sulfato de vanadilo(IV) o de vanadatos (V). Estos estudios mostraron también que si bien, en algunos casos, no se obtenía la remisión total del cuadro, se aumentaba marcadamente la tolerancia a la glucosa y se disminuían los niveles de colesterol y triglicéridos en plasma [46]. Estos

primeros éxitos llevaron a la búsqueda y al diseño de nuevos compuestos que tuvieran otro tipo de ventajas, surgiendo bien pronto el bis(maltolato)oxidovanadio (IV) como un compuesto particularmente efectivo, de rápida acción y fácil administración. Uno de sus análogos, el ya mencionado bis(etilmaltolato)oxidovanadio(IV) (BEOV), cuya estructura se muestra en la Fig. 7, es el que finalmente se utilizó para iniciar las experiencias clínicas.

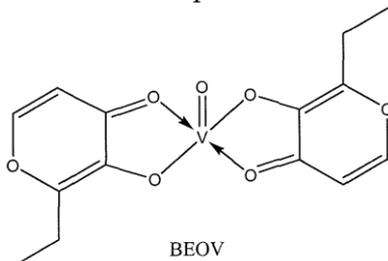


Fig.7. Estructura esquemática del bis(etilmaltolato)oxidovanadio(IV).

Otros complejos análogos, conteniendo como ligandos el alixinato, el kojato, la picolina o la dipicolina, también muestran comportamientos análogos en condiciones experimentales y aparecen como potencialmente útiles para el mismo tipo de aplicaciones [45,47].

Entre los complejos con actividad antitumoral, la actividad del dicloruro de vanadoceno (Fig. 8) fue ya reconocida en las últimas décadas del siglo pasado [45-47] y luego de diversos vaivenes, muy recientemente se ha vuelto a renovar el interés en el mismo debido al hallazgo de su actividad frente a diversos tumores no ensayados anteriormente [48].

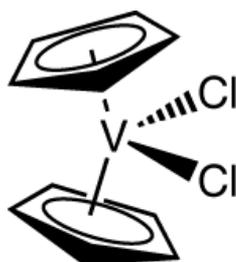


Fig. 8. Estructura esquemática del dicloruro de vanadoceno.

No obstante, uno de los complejos más interesantes y promisorios en este campo parece ser el llamado Metvan, bis(4,7-dimetil-1,10-fenantrolina)sulfato oxidovanadio(IV), $[\text{VO}(\text{SO}_4)(\text{Me}_2\text{-ophen})_2]$. A concentraciones muy bajas este complejo induce apoptosis en numerosas líneas celulares humanas, incluyendo varias líneas resistentes al *cis*-platino. El amplio espectro de actividad antitumoral, junto a sus excelentes características farmacodinámicas y su baja toxicidad llevan a que este complejo de V(IV) pueda ser considerado como el primer complejo de vanadio de alternativa a las quimioterapias basadas en el *cis*-platino [47,48].

También varios complejos de VO^{2+} ligados a flavonoides (p.ej. hesperidina, morina, quercitina, silibinina), así como complejos mixtos conteniendo oxodiacetato y ligandos nitrogenados bidentados como la o-fenantrolina, han mostrado poseer una interesante actividad antitumoral frente a diferentes líneas tumorales y aparecen como potencialmente promisorios en este campo [47,48]. Asimismo, debe mencionarse que un gran número de peroxo-complejos de vanadio(V) han demostrado también poseer remarcable actividad frente a diversas líneas tumorales [49].

Como se mencionara más arriba, en años recientes se ha investigado también una gran variedad de complejos de vanadio(IV) y vanadio(V) para el tratamiento del mal de Chagas, la leishmaniasis y la amebiasis [4,45,47]. Por otro lado, y así como ocurre con otros polioxometalatos [46] algunos polioxometalatos conteniendo vanadio han mostrado potente actividad antiviral [4]. En particular, un polioxowolframato sustituido por vanadio, el $(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{VVO})(\text{SbW}_9\text{O}_{32})^{11-}$, mostró actividad antiviral no solo frente al HIV-1 *in vitro*, sino también frente a los virus causantes del Dengue, la influenza y el SARS [47]. También complejos de oxidovanadio(IV) ligados a porfirinas o al cyclam han mostrado interesante actividad anti-HIV [47]. Asimismo, complejos de VVO^- y $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}^-$ con derivados de varias tiosemicarbazonas así como de derivados de la 8-hidroxiquinolina han mostrado buena actividad antibacteriana, por ejemplo frente a *Mycobacterium tuberculosis* [47].

2.6. Baterías redox de vanadio

La utilización de complejos de vanadio en baterías, aparece como la aplicación más novedosa y de más impacto actual entre todas las posibles aplicaciones del elemento. Pero antes de avanzar en la discusión de este aspecto conviene hacer algunas consideraciones generales de tipo básico.

En la actualidad, aproximadamente el 68% de la energía eléctrica consumida a nivel mundial es generada a partir de combustibles fósiles: carbón (42%), gas natural (21%), petróleos (5%), nuclear (14%), hidro (15%). Sólo el 3% restante es obtenido a través de tecnologías que utilizan energías renovables. Dado que el consumo de electricidad va en continuo aumento, esto implica también un importante incremento en la utilización de carbón, gas y petróleos [50].

Sin embargo, cada kWh de electricidad generado por combustión de carbón produce, en promedio, la emisión de 1000 g de CO_2 , un gas de invernadero considerado como uno de los causantes del calentamiento global. Sólo en los EEUU de NA se generan unos 1,5 billones de toneladas de CO_2 por año, y también las emisiones en países menos desarrollados van en continuo aumento anualmente. Por esta razón, muchos países han comenzado a aplicar regulaciones en la emisión de CO_2 y esta situación ha incrementado fuertemente

el interés en la generación de electricidad a partir de energías renovables [50]. Y, en este sentido, la energía solar [51] y la eólica [52] aparecen como dos fuentes sumamente promisorias [50].

Sin embargo, un problema importante de estas nuevas y potenciales fuentes de energía es su intermitencia, en días de escaso o nulo viento, las turbinas generadoras quedan inactivas y lo mismo ocurre con la captación de energía solar durante días total o parcialmente nublados [50]. Esta es la razón por la que, como se dijo en la Introducción de este trabajo, se ha iniciado una intensa y continuada búsqueda de nuevas y más eficientes formas de almacenamiento de estas energías, a fin de ayudar en la regulación del manejo de la energía y, eventualmente, superar los problemas de intermitencia. Esto es, las baterías permiten almacenar energía durante períodos de baja demanda eléctrica y aportarla en períodos de demandas pico, eliminando la necesidad de elevadas inversiones adicionales para responder a esas demandas.

Y, en este contexto, las baterías redox de flujo de vanadio aparecen como una de las mejores y más efectivas respuestas a esta problemática. Estas baterías son grandes sistemas de almacenamiento de electricidad, que almacenan energía química y generan electricidad a través de una reacción redox entre iones de vanadio disueltos en el electrolito.

En general, las baterías son sistemas de almacenamiento de energía química y generan electricidad a través de una reacción de óxido-reducción (redox), esto es, transforman materia a través de una transferencia de electrones. Las baterías redox de flujo de vanadio (BRV) difieren de las baterías convencionales en dos aspectos: 1) la reacción ocurre entre dos electrolitos y no entre un electrolito y un electrodo; 2) los electrolitos están almacenados en tanques externos y circulan a través de la pila (ver Fig. 9). La reacción electroquímica ocurre en el corazón de la BRV: las celdas. Estas celdas están armadas en la forma que se muestra en la Fig. 10 y se apilan formando la pila.

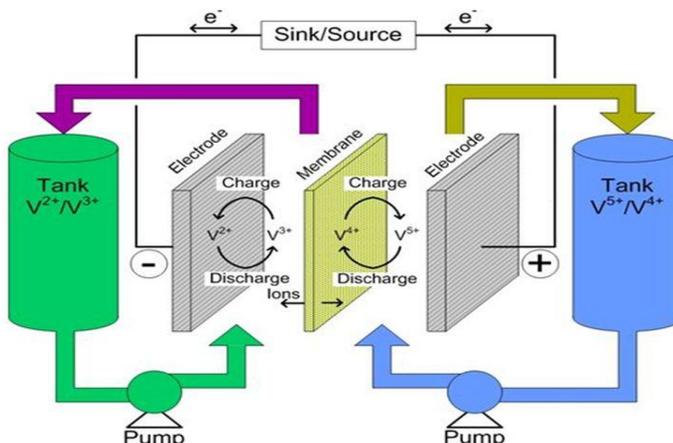


Fig.9. Esquema de la batería redox de flujo de vanadio (BRV).

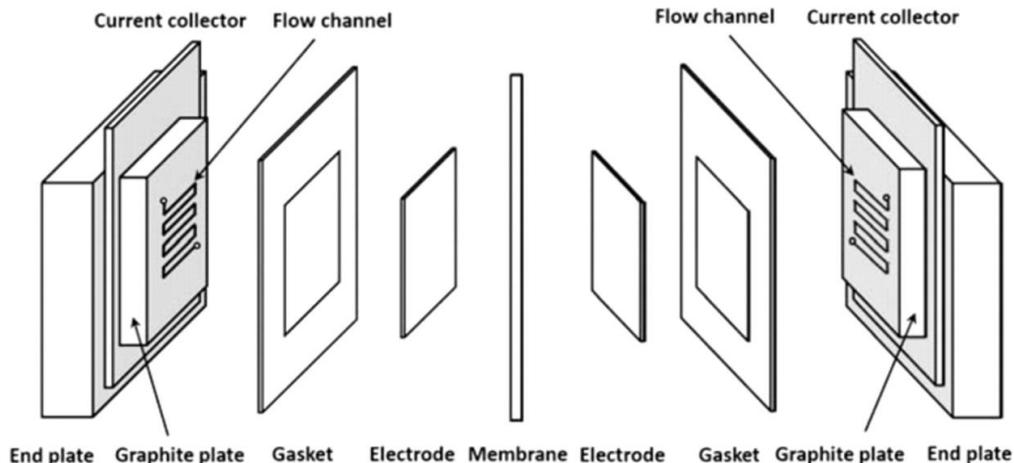


Fig. 10. Vista de los diferentes componentes de la pila de una BRV.

En las BRV se aprovecha el hecho de que el vanadio puede existir en cuatro estados de oxidación diferentes. Como puede verse de la Fig. 9, durante la descarga los electrones generados en el anolito son transferidos al catolito. El flujo de electrones se revierte durante la carga, y la reducción ocurre en el anolito mientras que la oxidación tiene lugar en el catolito. Es decir, podemos describir los procesos que ocurren, durante la descarga, de la siguiente manera:

- a) **lado catódico:** $\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ ($E^0 = 1,00 \text{ V}$)
 b) **lado anódico:** $\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+} + \text{e}^-$ ($E^0 = -0,26 \text{ V}$)

o sea, la reacción total de la celda es: $\text{VO}_2^+ + \text{V}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
 Esta reacción electroquímica genera pues un voltaje de celda de 1,26 V a 25 °C, y actividades unitarias (esto es, el voltaje estándar) [50].

En el proceso de carga ocurren, simplemente, las reacciones inversas y la energía eléctrica se transforma en energía química.

Como puede verse también en las Figuras 9 y 10, entre los compartimentos anódico y catódico hay una membrana (o separador) que permite el transporte selectivo de especies no activas (p. ej. H^+ , SO_4^{2-}) para mantener la neutralidad eléctrica y el balance electrolítico. Por otra parte, la potencia (kW) del sistema queda determinada por el tamaño de los electrodos y el número de celdas en el apilamiento, mientras que la capacidad de almacenamiento de energía (kWh) está determinada por el volumen y la concentración del electrolito [50].

En las BRV el anolito es una solución de V(II)/V(III) y el catolito es una solución de V(IV)/V(V). El electrolito soporte habitualmente utilizado para

ambos compartimentos es el H_2SO_4 . La concentración de vanadio y de SO_4^{2-} total es usualmente controlada para mantenerla debajo de 2 M y 5 M, respectivamente, debido a la estabilidad de las especies de vanadio y a la solubilidad del VOSO_4 (que es el electrolito de partida), la que disminuye con el incremento de la concentración de H_2SO_4 [50].

En solución sulfúrica de concentración menor a 4 M el V(IV) se encuentra como catión $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, de color azul. Por su parte el V(V), en medio fuertemente ácido está como ion dioxovanadio VO_2^+ , de color amarillo, en su forma hidratada $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ y en el complejo octaédrico así formado los dos átomos de oxígeno están en conformación cis. Por su parte, las especies de vanadio presentes en el anolito son los bien conocidos acu complejos $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3-}$, de color violeta y verde-azulado, respectivamente [50].

Como se mencionara anteriormente, la densidad energética de las BRV depende de la concentración de las especies de vanadio presentes: a mayor concentración mayor capacidad energética. Sin embargo, la concentración de vanadio está fuertemente limitada por cuestiones de solubilidad y la posible precipitación de especies sólidas a medida que aumenta la concentración. Así por ejemplo, a concentraciones de vanadio mayores a 2 M y utilizando H_2SO_4 como electrolito soporte, se produce la precipitación de V_2O_5 en la solución de V(V), a temperaturas superiores a los 40 °C y de VO en la solución de V(II)/V(III), aún a temperaturas menores [50]. Las baterías actualmente en funcionamiento pueden operar básicamente en el intervalo de temperaturas entre 10 y 40 °C. Durante los desarrollos recientes de estos sistemas también se ha encontrado que son muy importantes tanto el material y las características de los electrodos, como el material y la construcción de las membranas. Mayores detalles sobre estos aspectos pueden encontrarse en las referencias [50] y [54].

Si bien durante los últimos 30 años se ha experimentado y se han desarrollado diversas baterías redox de flujo [54,55], las de vanadio aparecen como las más promisorias, dado que tanto en el anolito como en el catolito se emplea el mismo elemento. Y, por otro lado, las reacciones redox de vanadio no generan ni gases ni vapores tóxicos, tienen un muy bajo riesgo de explosión y un impacto ambiental muy bajo. Otra ventaja importante de las BRV es su muy extendido período de vida, tanto calendario como de ciclado. Así por ejemplo, en un sistema experimental instalado años atrás en Japón se pudieron realizar exitosamente 200.000 ciclos de reacción y una batería experimental europea estuvo en operación durante más de diez años [54]. Adicionalmente, tanto el anolito como el catolito pueden ser fácilmente reciclados [54].

Otra característica de estas baterías es su limitado nivel de auto-descarga, por lo que resultan muy útiles para mantener cargas por períodos prolongados de tiempo, requiriendo mínimos mantenimientos y pueden además permanecer descargadas sin sufrir daño alguno.



Fig. 11. Ejemplo de una batería de flujo redox de vanadio, desarrollada por la firma japonesa Sumitomo Electrical Industries.

En la práctica, el tamaño de estas baterías suele ser bastante variable, dependiendo de su uso, origen de la fuente energética, localización geográfica, etc. En las Figs. 11, 12 y 13 se presentan ejemplos característicos, de sistemas que ya están en operación.

La batería mostrada en la Fig. 12 se desarrolló durante 2008 y comenzó a funcionar experimentalmente en Austria en el año 2014. Posteriormente, se desarrollaron algunos sistemas y modelos más compactos, como el mostrado en la Fig. 13, con una estructura modular. La firma que desarrolla estas baterías ha sellado recientemente acuerdos con empresas canadienses y estadounidenses, por el cuál próximamente estas baterías también comenzarán a producirse en Norteamérica, con la idea de acoplarlas a sistemas generadores de energía solar.



Fig. 12. Batería de flujo redox de vanadio, desarrollada por la empresa alemana Gildemeister, instalada actualmente en Austria.



Fig.13. Batería de flujo redox de vanadio, desarrollada recientemente por la empresa alemana Gildemeister, mostrando las dimensiones de este modelo compacto.

El primer sistema BRV fue fabricado en la Universidad de South New Wales, Australia en 1984, en el grupo de Maria Skyllas-Kazakos, seguido por un estudio de campo en una granja solar en Tailandia, en 1993. A partir de ese momento se han instalado ya varios sistemas de este tipo en varios países y fabricados por diferentes empresas. Algunas de esas instalaciones se listan en la Tabla II [54].

Uno de los problemas más importantes relacionados al uso más intensivo de estas baterías, sigue siendo su costo. A pesar de los múltiples y variados desarrollos, variantes y modificaciones que se han implementado en años recientes en torno a estos procesos este aspecto, relacionado a la problemática performance/precio, sigue persistiendo y es característico de un estado todavía inmaduro del desarrollo de esta tecnología [56].

Tabla II. Localización de baterías redox de flujo de vanadio comerciales y sus especificaciones y empresas productoras.

Empresa	Localización	Potencia	Año
Univ. New South Wales	Gypsum Solar Demonstration House, Thailand	5kW / 12 KWh	1993
Mitsubishi Chem., Japón	Kashima-Kita Electric Power, Japón	200 kW / 800 kWh	1996
Sumitomo Electric Ind., Japón	Hokkaido Electric Power Wind Farm, Japón	170 kW / 1 Mwh	2001
Sumitomo Electric Ind., Japón	Obayashi, Japón	DC 30 kW 68 h	2001
VRFB Power	Pacific Corp in Moab, Utah, USA	250 kW / 2Mwh	2004
Tapbury Management	Irlanda	2Mw x 6h	2006
Dalian Inst. Chem. Phys. & Rongke Power, China	China	260 kW / 5Mwh	2010
California Public Utilities Commission	USA	100kW / 300 kWh	2011
Prudent Energy	Zhangbei, Hebei, China	1 Mwh	2011
Cell Cube (Gildemeister)	Austria	300 kWh	2014
Sumitomo Electric Ind., Japón	Hokkaido Electric Power, Japón	60 Mwh	2014
Imergy, Silicon Valley, USA	- - -	250 kW / 1Mwh	2015
UniEnergy Technol., USA	Pullman, Washington, USA	1 Mw / 4 Mwh	2015

La problemática de los costos, ha sido analizada en diversos trabajos [54,56,57] y a continuación presentamos un breve resumen de los mismos. El

costo de la preparación del electrolito está básicamente asociado al precio internacional del vanadio (polvo de vanadio grado industrial), que actualmente fluctúa entre U\$ 10 y U\$ 20 por kg. Agregando el valor de los tanques que contienen el electrolito, el ácido sulfúrico y los tubos de conexión, tendríamos aproximadamente el 35-40% del costo total. Los materiales empleados y la construcción de la pila de celdas insumen otro 30% del costo (este aspecto es fuertemente dependiente del número y tamaño de celdas que se empleen). Entre los componentes de la celda el elemento de mayor costo es la membrana porosa, cuyo costo es usualmente de más del 20% del valor total de la pila. O sea el resto de los elementos de la misma suele insumir menos del 10% del costo total. El costo restante está asociado a los sistemas de bombeo, intercambiadores de calor y al armado e instalación del sistema. Todos los cálculos hasta ahora realizados dan un costo que varía entre U\$ 370 y U\$ 400 por kWh producido. Los gastos de operación y mantenimiento resultan prácticamente despreciables frente al costo total [54,57].

Este análisis muestra claramente que pueden bajarse sustancialmente los costos de diversas maneras, y a ello están apuntando todas las investigaciones más recientes. Por ejemplo, deben encontrarse membranas porosas mucho más económicas y eventualmente otro tipo de materiales de electrodo así como nuevas formas de preparación del electrolito. Asimismo, debe lograr bajarse la resistividad de las celdas, lo que aumentaría la densidad de potencia, reduciendo el costo por kW.

Un ejemplo interesante de una posible e importante mejora al sistema, lo constituyen los resultados de un reciente estudio básico en el que se propone la utilización de un soporte electrolítico mixto conformado por H_2SO_4 y HCl y en el que puede llegar a utilizarse una concentración de vanadio de 2,5 M, lo que representa aproximadamente un aumento del 70% en la capacidad energética de la batería. Además, el nuevo electrolito es estable en el intervalo de temperaturas entre -5 y 50 °C lo que elimina, potencialmente, la necesidad del control de temperatura del sistema, durante sus aplicaciones prácticas [58].

3. El vanadio como elemento estratégico

La utilización de vanadio en la obtención de ferro-vanadio y aleaciones relacionadas, que consume más del 90% del vanadio producido a nivel mundial, sigue dominando claramente el mercado. El resto queda repartido entre la utilización de diversos compuestos de vanadio como catalizadores industriales y la preparación de diversos reactivos químicos basados en el elemento. Sólo muy recientemente empieza a notarse un cierto consumo relacionado a la aparición y al desarrollo de las baterías basadas en vanadio [6].

Las reservas mundiales de vanadio se han estimado en más de 15 millones de toneladas y aparecen como suficientes para mantener una adecuada

provisión del elemento hasta la próxima centuria [6]. Y, obviamente, la vida de estas reservas se puede extender más si se sigue haciendo un buen aprovechamiento del vanadio presente en petróleos y en las escorias de procesos metalúrgicos [6].

De todas maneras, por ej. el Gobierno de los EEUU de NA ya ha listado al vanadio entre los elementos cuya producción y utilización deben ser controlados, para asegurar una continuada y segura disponibilidad del mismo. Por otra parte, China también ha comenzado a regular la utilización de vanadio. Por un lado, porque ha incrementado notablemente la producción de ferrovandio durante la última década y ha comenzado a invertir de manera importante en las BRV debido a que se espera que para 2020 un 15% de su consumo energético sea provisto por fuentes renovables.

La importancia de China en el mercado de vanadio queda evidenciada claramente por el espectacular aumento de su consumo en años recientes. En el período 2006-2014 el consumo chino de vanadio se incrementó en un 217%, mientras que el aumento total, en el resto del mundo alcanzó apenas el 37% durante el mismo período [59]. Actualmente el gobierno chino ya considera al vanadio como elemento estratégico de interés nacional y ha implementado variadas restricciones en relación a la exploración y extracción del elemento [59]. Es más, en muy pocos años China se ha transformado de un fuerte exportador de vanadio en un país que ahora importa grandes cantidades, lo que ha contribuido notablemente a la alteración de sus precios internacionales [6, 59].

De todas formas, el impacto que un rápido y continuado desarrollo de las baterías redox de flujo de vanadio pueda llegar a tener en las reservas de vanadio, así como en sus procesos extractivos sigue siendo todavía tema de análisis y discusión y solamente en los próximos años se tendrá un panorama más claro sobre el posible impacto global de estas nuevas tecnologías electroquímicas.

Referencias

- [1] R.J.H. Clark, *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, Elsevier, Amsterdam, 1968.
- [2] R.B. Heslop & H. Jones, *Inorganic Chemistry. A Guide to Advanced Study*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [3] E.J. Baran, Los Dos Elementos Químicos Descubiertos en América. En: *Química y Civilización* (L.R. Galagovsky, Editora), pp. 41-44, Asociación Química Argentina, Buenos Aires, 2011.
- [4] D. Rehder, *Bioinorganic Vanadium Chemistry*, Wiley, Chichester, 2008.

- [5] V. Baran & E.J. Baran, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **54**, 171 (2002).
- [6] D.E. Polyak, 2015 *Minerals Yearbook: Vanadium*. U.S. Geological Survey, Washington DC, 2016.
- [7] M.K. de Brodtkorb, *Las Especies Minerales de la República Argentina*, Asociación Mineralógica Argentina y Fundación Empremin, Buenos Aires, 2015.
- [8] V. Angelelli, *Yacimientos Metalíferos de la República Argentina*, Vol. 1, Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, La Plata, 1984.
- [9] World Health Organization, *Environmental Health Criteria 81: Vanadium*, Geneva, 1988.
- [10] E.J. Baran, Vanadium in Plants, Fungi and Bacteria. En: *Advances in Plant Physiology* (H. Hemantaranjan, Editor), vol. 10, pp. 357-372, Scientific Publishers, Jodhpur, 2008.
- [11] E.J. Baran, *Química Bioinorgánica*, McGraw-Hill Interamericana de España S.A., Madrid, 1995.
- [12] E. Bayer, Amavadin, the vanadium compound of amanitae. En: *Metal Ions in Biological Systems* (H. Sigel & A. Sigel, Editores), vol. 31, pp. 407-421, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [13] A. Messerschmidt & R. Wever, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **93**, 392 (1996).
- [14] F.H. Nielsen & E.O. Uthus, The Essentiality and Metabolism of Vanadium. En: *Vanadium in Biological Systems* (N.D. Chasteen, Editor), pp. 51-62, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990.
- [15] D.C. Crans, J.J. Smee, E. Gaidamauskas & L Yang, *Chem. Rev.* **104**, 849 (2004).
- [16] N.N. Greenwood & A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford. 1984.
- [17] A. Butler, M.J. Clague & G.E. Meister, *Chem. Rev.* **94**, 625 (1994).
- [18] J. Tatiersky, S. Pacigová, M. Sivák & P. Schwendt, *J. Argent. Chem. Soc.* **97**, 181 (2009).
- [19] J. Selbin, *Chem. Rev.* **65**, 153 (1965).
- [20] J. Selbin, *J. Chem. Ed.* **41**, 86 (1964).
- [21] J.K. Beattie, S.P. Best, P. Del Favero, B.W. Skelton, A.N. Sobolev & A.H. White, *Dalton Transact.* **1996**, 1481.
- [22] F.A. Cotton, L.R. Falvello, C.A. Murillo, I. Pascual, A.J. Schultz & M. Tomas, *Inorg. Chem.* **33**, 5391 (1994).
- [23] F.A. Cotton, L.J. Daniels, C.A. Murillo & J.F. Quesada, *Inorg. Chem.* **32**, 4861 (1993).
- [24] E.F. Baroch and updated by staff, Vanadium and vanadium alloys. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 25, J. Wiley, Hoboken NJ, 2013.
- [25] R.J. Kurtz, K. Abe, V.M. Chernov, D.T. Hoelzer, H. Matsui, T. Muroga & G.R. Odette, *J. Nucl. Mater.* **329-333**, 47 (2004).
- [26] T. Muroga, J.M. Chen, V.M. Chernov, K. Fukumoto, D.T. Hoelzer, R.J.

- Kurtz, T. Nagasaka, B.A. Pint, M. Satou, A. Suzuki & H. Watanabe, *J. Nucl. Mater.* **367-370**, 780 (2007).
- [27] T.L. Müller, Sulfuric acid and sulfur trioxide. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 23, J. Wiley, Hoboken NJ, 2013.
- [28] B.K. Hodnett, *Catal. Rev. - Sci. Engn.* **27**, 373 (1985).
- [29] W.J. van Asselt & D.W. van Krevelen, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **82**, 51 (1963).
- [30] A. Bonfranceschi, L.E. Briand & H.J. Thomas, *React. Kinet. Catal Lett.* **77**, 59 (2002).
- [31] K. Namura & S. Zhang, *Chem. Rev.* **111**, 2342 (2011).
- [32] E.S. Gould, R.R. Hiatt & K.C. Irwin, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4573 (1968).
- [33] T. Hirao, *Chem. Rev.* **97**, 2707 (1997).
- [34] W.A. Weyl, A.G. Pincus & A.E. Badger, *J. Amer. Ceram. Soc.* **22**, 374 (1939).
- [35] P. Sengupta, K.K. Dey, Halder, T.G. Ajithkumar, G. Abraham, R.K. Mishra, C.P. Kaushik & G.K. Dey, *J. Amer. Ceram. Soc.* **98**, 88 (2015).
- [36] G. Buxbaum, *Industrial Inorganic Pigments*, 2nd. Edit., Wiley-Verlag Chemie, Weinheim, 1998.
- [37] M. Trojan, *Dyes & Pigments* **9**, 221 (1988).
- [38] S. Ardizzone, G. Cappelletti, P. Fermo, C. Oliva, M. Scavini & F. Scime, *J. Phys. Chem. B* **109**, 22112 (2005).
- [39] K. Fujiyoshi & H. Yokoyama, *J. Amer. Ceram. Soc.* **76**, 981 (1993).
- [40] C. Dziubak, *Mater. Sci. -Poland* **30**, 398 (2012).
- [41] C.L. Estrada, L.C. Torres-González, A.F. Fuentes, L.M. Torres-Martínez & P. Quintana, *Brit. Ceram. Transact.* **99**, 67, 2000.
- [42] L.S. Kumari, P.P. Rao, A.N. Pillai Radhakrishnan, V. James, S. Sameera & P. Koshi, *Solar Energ. Mater. Solar Cells* **112**, 134 (2013).
- [43] S. Sameera, P.P. Rao, S. Divya & A.K.V. Raj, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **3**, 1227 (2015).
- [44] C. Gargori, S. Cerro, R. Galindo, A. García, M. Llusar, J. Badenes & G. Monrós, *Ceram. Internat.* **37**, 3665 (2011).
- [45] D. Rehder, *Future Med. Chem.* **4**, 1823 (2012).
- [46] E.J. Baran, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **63**, 77 (2011).
- [47] J. Costa-Pessoa, S.B. Etcheverry & D. Gambino, *Coord. Chem. Rev.* **301-302**, 24 (2015).
- [48] I.E. Leon, J.F. Cadavid-Vargas, A.L. Di Virgilio & S.B. Etcheverry, *Curr. Med. Chem.* **23**, 1 (2016).
- [49] C. Djordjevic, Antitumor activity of vanadium compounds. En: *Metal Ions in Biological Systems* (H. Sigel & A. Sigel, Editores), vol. 31, pp. 595-616, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [50] Z. Yang, J. Zhang, M.C.W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Chu, J.P. Lemmon & J. Liu, *Chem. Rev.* **111**, 3577 (2011).
- [51] M.A. Laborde & R.J.J. Williams (Eds.), *Energía Solar*, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Buenos Aires, 2016.

- [52] M.A. Laborde & R.J.J. Williams (Eds.), *Energías Renovables Derivadas del Aprovechamiento de Aguas, Vientos y Biomasa*, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Buenos Aires, 2016.
- [53] C. Blanc & A. Rufer, Understanding vanadium redox batteries, <http://www.intechopen.com/books/paths-to-sustainable-energy/understanding-the-vanadium-redox-flow-batteries>. 2010.
- [54] M. Ulaganathan, V. Aravindan, Q. Yan, S. Madhavi, M. Skyllas-Kazakos & T.M. Lim, *Adv. Mater. Interfaces* **3**, 15000309 (2016).
- [55] M. Bartolozzi, *J. Power Sourc.* **27**, 219 (1989).
- [56] M. Zhang, M. Moore, J.S. Watson, T.A. Zawodzinski & R.M. Counce, *J. Electrochem. Soc.* **159**, A 1183 (2012).
- [57] M. Moore, J.S. Watson, T.A. Zawodzinski, M. Zhang & R.M. Counce, *ECS Transact.* **41**, 1 (2012).
- [58] L. Li, S. Kim, W. Wang, M. Vijayakumar, Z. Nie, B. Chen, J. Zhang, G. Xia, J. Hu, G. Graff, J. Liu & Z. Yang, *Adv. Energy Mater.* **1**, 394 (2011).
- [59] Supply shocks needed in vanadium. *Mining News*, April 4 (2016) (<http://www.miningnews.met/resource-stocks/editorial-features/supply-shocks-needed-in-vanadium/>).

Manuscrito recibido el 27 de octubre de 2017.

Aceptado el 11 de diciembre de 2017.