

COBALTO: UN ELEMENTO CRÍTICO Y 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 cobalto, comenzando con una breve introducción histórica y con algunos comentarios de los depósitos de cobalto en nuestro país así como sobre su presencia en sistemas biológicos. A continuación se discute la obtención y las 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 tecnologías energéticas.

Palabras clave: Cobalto; descubrimiento; minerales de cobalto en Argentina; cobalto en sistemas biológicos; obtención y propiedades del metal; compuestos más importantes; complejos de coordinación del cobalto; usos y aplicaciones; nuevas tecnologías energéticas.

Abstract

Cobalt: A new strategic element. The most important aspects of the chemistry of cobalt are presented, beginning with a brief historical introduction and with some comments of cobalt 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 its applications in the new energy-related technologies.

Key words: Cobalt; discovery; cobalt minerals in Argentina; cobalt in biological systems; isolation and properties of the metal; most important compounds; coordination compounds of cobalt; uses and applications; new energy-related technologies.

Introducción

En un artículo reciente analizamos el posible potencial estratégico del vanadio por su creciente relación con las nuevas tecnologías energéticas [1]. En este trabajo hemos realizado un estudio similar para el cobalto, otro elemento metálico

que está generando creciente interés y ganando importancia en este campo, a tal punto que recientemente se ha dicho de él, que es el “Rey de los Metales Críticos” [2].

El tema, incluso, ha adquirido ya una cierta trascendencia en los medios de comunicación y también la prensa escrita de nuestro país comienza a reflejar ese interés (ver p.ej. [3,4]).

A pesar de que el mercado mundial del cobalto es relativamente pequeño, cada día gana más relevancia estratégica. En 2017 la producción mundial fue de 123.000 toneladas y el 50% fue destinado a la fabricación de baterías recargables. El principal productor mundial es la políticamente inestable República Democrática del Congo, que concentra un 52% del mercado con una producción de 64.000 toneladas durante 2017, muy por delante de otros productores que apenas alcanzan a sobrepasar las 5.000 toneladas anuales.

Uno de los principales productores privados del mundo es el grupo minero suizo *Glencore*, que controla dos grandes yacimientos en el Congo y que a mediados de 2017 firmó un acuerdo de cuatro años con el fabricante chino de baterías *Contemporary Amperex Technology* (CATL) para suministrarle 20.000 toneladas de cobalto. Vale agregar que la principal potencia mundial en cobalto refinado es precisamente China, que refinó 45.000 toneladas en 2016 y por su parte las baterías chinas CATL tendrán como principal destino los automóviles eléctricos que tiene previsto fabricar la empresa Volkswagen en los próximos años [3].

Por otra parte *Glencore* tiene como objetivo duplicar su producción de cobalto en 2020, llegando hasta 39.000 toneladas, para satisfacer el aumento de la demanda, aspirando a controlar el 40% del mercado a partir de 2019. También está en negociaciones con los grupos Tesla y Apple para abastecerlos en forma directa. Evidentemente, el escenario futuro consistirá en que los fabricantes de baterías eléctricas y de automóviles, junto a las grandes empresas tecnológicas, seguirán invirtiendo en acumular cobalto en los próximos años para mitigar los riesgos de suministro. De esta manera, los acuerdos que están firmando *Glencore* y otros productores con los fabricantes serán la práctica habitual y mantendrán el precio del cobalto en niveles elevados [3].

Otro artículo periodístico de difusión muy interesante sobre el cobalto, su geoquímica, química y aplicaciones más importantes, fue publicado en 2017 por el brillante y reconocido científico argentino Ricardo N. Alonso en el periódico salteño *El Tribuno*. Esta publicación ilustra acerca del descubrimiento del elemento, sus depósitos naturales más importantes, incluyendo los argentinos, así como sus propiedades químicas y físicas más notables, enfatizando luego la multiplicidad de sus posibles y variadas aplicaciones [4].

1. Aspectos generales de la Química del cobalto

1.1. Datos básicos

El cobalto es un metal de la primera serie de transición, ubicado en el grupo 9 de la Tabla Periódica de los Elementos. Su número atómico es $Z = 27$ y su estructura electrónica $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$. Posee un solo isótopo natural estable (^{59}Co). Su peso atómico es de 58,9332. Su radio metálico (coordinación 12) es de 1,25 Å y su densidad es 8,90 g/cm³; su punto de fusión es de 1495 °C y el de ebullición 3100 °C [5]. A temperatura ambiente su estructura es un empaquetamiento hexagonal compacto (α -Co), a temperaturas por encima de 417 °C la estructura cúbica compacta pasa a ser la modificación más estable (β -Co) [6]. Es uno de los tres metales magnéticos existentes en la naturaleza (los otros dos son hierro y níquel).

1.2. Breve historia de su descubrimiento

Desde el punto de vista histórico, el descubrimiento del cobalto tiene el interés de haber sido el primer metal no conocido en la Antigüedad que pudo ser aislado y caracterizado. Su descubridor, Georg Brandt, es usualmente considerado como uno de los primeros químicos importantes del s. XVIII y uno de los iniciadores de la química en Suecia [7-9].

Brandt nació en Riddarhyttan, en la provincia de Västmanland, Suecia, el 21 de julio de 1694. Su padre Jürgen Brandt había sido propietario de una farmacia en Estocolmo, pero ya en 1690 comenzó a dedicarse, con bastante éxito, a explotaciones mineras de cobre y hierro en la región de Riddarhyttan. De esta forma, el joven Georg tuvo desde muy joven la oportunidad de estar en contacto con actividades mineras, químicas y procesos metalúrgicos, vinculados a esas explotaciones.

A partir de 1714 entró en el servicio civil sueco, trabajando durante siete años en la Oficina de Minas en Estocolmo, la que por esa época atravesaba un período crítico, con escasos recursos y pocas actividades de interés. En ese momento Brandt decidió mejorar e intensificar su formación y para ello se trasladó a Holanda y estudió durante tres años en la Universidad de Leyden, bajo la dirección del entonces muy afamado químico Herman Boerhaave (1668-1738). Simultáneamente estudió también Medicina y al final su estancia en Leyden se trasladó a Reims donde logró obtener su grado de Doctor en Medicina, aunque posteriormente nunca ejerció esa profesión. Luego de ello, realizó una serie de estudios relacionados a la explotación minera en la región del Harz, en Alemania, retornando finalmente a Suecia. Allí se reincorporó a la Oficina de Minas, donde se le encomendó la reestructuración y reordenamiento de su laboratorio químico. Y poco tiempo después le fueron encomendadas también tareas en la Real Casa de Moneda [8,9].

Este fue uno de los períodos de mayor actividad química en la vida de Brandt, ya que junto a sus colaboradores, Henrik T. Scheffer y Axel F. Cronstedt (el futuro descubridor del níquel), realizó una importante cantidad de investigaciones. La mayoría de sus trabajos científicos fueron publicados entre 1741 y 1764, casi siempre en idioma sueco, y en los *Transactions* de la Real Academia Sueca de Ciencias, que había empezado a organizarse en 1739 [9]. Los trabajos de Brandt cubren aspectos muy diversos como la química de los ácidos nítrico, sulfúrico y clorhídrico, el estudio de diversas sales, compuestos de arsénico y zinc, así como estudios sobre el oro, la plata, el bismuto y el estaño y diversas cuestiones vinculadas a sus procesos metalúrgicos. Sin embargo, su mayor logro fue el de haber aislado por primera vez el cobalto metálico, descubrimiento que publicó en 1735 en *Acta Literaria y Scientiarum Sveciae*, órgano de difusión de la Academia de Artes y Ciencias de Uppsala, de la cual era miembro desde 1731 [8,9].

Varios de los minerales de cobalto que genéricamente solían denominarse “esmaltes” se utilizaban ya desde la Antigüedad para impartir color azul a vidrios y cerámicas. De uno de estos minerales, la linneita, Co_3S_4 , obtenida de una de las minas familiares, Brandt logró extraer un régulo de metal impuro al que denominó *Cobaltus Rex* [8,9]. Este nombre, aparentemente, proviene de la palabra germana *Kobold*, que se aplicaba a algunos de estos minerales que ahora sabemos contienen cobalto, pero con ese nombre los antiguos mineros nórdicos denominaban también a gnomos malignos que, supuestamente, se ocultaban en las minas y afectaban su trabajo, ya que se presumía que eran ellos los que durante los procesos de fundición no permitían muchas veces obtener el metal esperado sino que además generaban, durante estos procesos, humos fuertemente tóxicos (hoy sabemos, óxidos de arsénico y/o azufre!) [7,8].

Posteriormente a su descubrimiento, Brandt describió diferentes propiedades del nuevo elemento y aún así dentro de la comunidad química de la época hubo algunas dudas acerca de todos estos trabajos y de la naturaleza del cobalto, hasta que unos años después de su muerte, acaecida en Estocolmo, el 29 de abril de 1768, otro famoso químico sueco, Torbe Olof Bergman (1735-1784), reconfirmara plenamente todos esos resultados [8,9].

1.3. El cobalto en la Naturaleza

En la corteza terrestre, el cobalto es el trigésimo elemento en abundancia (0,0029% p/p), y si bien se encuentra profusamente distribuido, es el menos abundante de todos los metales de la primera serie de transición, a excepción del escandio (0,0025% p/p) [5]. En las aguas de mar, la concentración media de cobalto parece ser extremadamente baja existiendo, incluso, una gran discrepancia en los valores reportados por diferentes autores. Dado que el cobalto es un elemento de considerable importancia en los procesos biogeoquímicos que ocurren en los océanos [10-12], esta información aparece como muy relevante y valiosa. Con anterioridad a 1965 las únicas concentraciones de cobalto

habitualmente reportadas en la literatura provenían de aguas costeras que usualmente resultan atípicas para las condiciones oceánicas. En estos casos se reportaron concentraciones en el orden de 100-700 ng Co/L [10,11]. Trabajos posteriores mostraron concentraciones marcadamente más bajas, aunque bastante variables. Así, las concentraciones superficiales en el Océano Pacífico Norte-Central están en el orden de los 10 ng Co/L, en el Océano Pacífico tropical NE son del orden de los 20 ng Co/L, mientras que en el Mar de Bering y en el Mediterráneo los valores se ubican en 30 y 20 ng Co/L, respectivamente [11]. Finalmente, es interesante de mencionar que la fuertemente heterogénea distribución de cobalto en los océanos permanece, en gran parte, inexplicable [11].

1.3.1. Minerales de cobalto

Se conocen más de doscientos minerales conteniendo cobalto [5], pero sólo unos pocos alcanzan a tener valor comercial o industrial. Los más importantes son algunos arseniuros y sulfuros. En ellos el cobalto está invariablemente asociado con níquel, cobre o plomo y es obtenido habitualmente como subproducto en la recuperación de esos otros metales. Entre los minerales más importantes suelen mencionarse la cobaltita, CoAsS , la safflorita, CoAs_2 , y la linneita, Co_3S_4 . Existen también en la Naturaleza algunas sales simples del metal, pero que no tienen importancia práctica, entre ellas podemos mencionar la cobaltocalcita, $(\text{Ca},\text{Co})\text{CO}_3$, la esferocobaltita, CoCO_3 , la roselita, $\text{Ca}_2\text{Co}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la schneebergita, $\text{BiCo}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, la eritrina, $(\text{Co},\text{Ni})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y la bieberita, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

La producción de cobalto está relacionada claramente con la de cobre y níquel, de cuyos procesos metalúrgicos el cobalto constituye un subproducto. El principal productor mundial de cobalto es la República Democrática del Congo (Kinshasa), responsable de un poco más de la mitad de toda la producción de este elemento. A este país, le siguen en orden de importancia, pero en una magnitud mucho menor, Rusia, Australia y Canadá. Durante 2017 la producción mundial alcanzó un volumen de 110.000 toneladas y en la Tabla I se muestra la producción aportada por los diferentes países productores [13].

Las fuentes y depósitos terrestres identificados más importantes se encuentran en forma de depósitos de cobre sedimentarios en el Congo y en Zambia, en depósitos lateríticos de níquel localizados en Australia e islas circundantes y en Cuba, así como en depósitos magmáticos de sulfuros de níquel y cobre ubicados en Canadá, Australia, los Estados Unidos de NA y Rusia [13].

Como ya se mencionara en la Introducción, China es el principal productor mundial de cobalto refinado. Su producción se origina básicamente en minerales y en cobalto parcialmente refinado, ambos importados del Congo. China es también el país que más cobalto consume en la actualidad y ya cerca del 80% del metal refinado que produce lo dedica a la industria de las baterías recargables [13].

Tabla I. Producción mundial de cobalto (Ton.) en 2017 (tomado de [13])

País	Producción
Congo (Kinshasa)	64.000
Rusia	5.600
Australia	5.000
Canadá	4.300
Cuba	4.200
Filipinas	4.000
Madagascar	3.800
Papúa-Nueva Guinea	3.200
Zambia	2.900
Nueva Caledonia	2.800
Sudáfrica	2.500
EEUU de NA	650
Otros países	5.900

En nuestro país, tanto los depósitos de cobalto como los de níquel, son relativamente escasos, y en varios casos ambos elementos aparecen como componentes minoritarios en otras menas [14]. El único depósito importante de cobalto parece ser la mina *King Tut*, situada en el faldeo occidental del macizo de Famatina (La Rioja), en la cual el elemento se encuentra en forma de arsenopirita cobaltífera, $(\text{Fe,Co})\text{AsS}$ y cobaltita, CoAsS , con tenores de cobalto que van desde 0,20 a 2,45%.

Desde el punto de vista histórico es interesante de mencionar que un mineral relativamente raro de cobalto, fue descubierto inicialmente en nuestro país, en 1882, por M. E. Bertrand. Se trata de la cobaltomenita, $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que fue encontrada en los yacimientos seleníferos de Cacheuta (Mendoza) [4,15]. Por otra parte, existen hallazgos y descripciones de otros minerales de cobalto hallados en nuestro país, que describiremos también muy brevemente a continuación [16]:

- Ya se ha mencionado que en la mina *Kung Tut* existen formaciones de arsenopirita cobaltífera (mineral también llamado glaucodoto) y cobaltita. Este último mineral también se ha encontrado en la mina *Las Águilas* (unos 30 Km al NE de la ciudad de San Luis) y en la llamada manifestación *Beatriz*, localizada a unos 15 Km de Ushuaia y a unos 200 m de la costa del canal de Beagle. En *King Tut* también se ha reportado la existencia de eritrina, $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, la que también fue encontrada en la mina *Caldera Vieja*, en la sierra de Famatina, y en la región Tocota, Departamento Iglesia (provincia de San Juan).

- La formación de carrolita, $\text{Cu}(\text{Co,Ni})_2\text{S}_4$, fue descrita en el yacimiento *Tío*, Calamuchita, Córdoba, y la de cobalto-pentlandita, $(\text{Co,Fe,Ni})_9\text{S}_8$, en la mina *Salamanca*, ubicada en el sector oriental de la cuchilla de Guarguaraz, provincia de Mendoza.

- Un depósito de linneita, Co_3S_4 , fue descrito en la mina *La Esperanza*, localizada en el Departamento de Iruya, provincia de Salta, mientras que la presencia de safflorita, $(\text{Co,Fe})\text{As}_2$, fue reportada en la mina *La Peregrina* ubicada en el distritito argentífero Cerro Negro, Departamento de Chilecito, provincia de La Rioja.

1.3.2. Cobalto en sistemas biológicos

El cobalto es un elemento esencial para los animales y el Hombre aunque está involucrado en una única pero muy importante función biológica, y esta es su presencia en la coenzima B_{12} (corrientemente llamada vitamina B_{12}), la que participa como cofactor en un importante y amplio grupo de reacciones enzimáticas. Un adulto humano normal posee en torno a 1 mg de cobalto, y aproximadamente una décima parte del mismo está en forma de coenzima B_{12} .

La coenzima B_{12} es uno de los compuestos de coordinación naturales más complejos e intrincados, siendo especialmente remarcable la presencia en ella de un enlace metal-carbono, que la convierte en el primer, y hasta ahora único ejemplo de un compuesto organometálico natural [17,18].

La estructura de esta coenzima, que es relativamente compleja, fue resuelta durante el año 1955 por Dorothy Crowfoot Hodgkin (1910-1994), considerada como una de las pioneras en la cristalografía de rayos X de proteínas. Diez años antes había logrado resolver la estructura de la penicilina y en 1969 la de la insulina. En 1964 obtuvo el Premio Nobel de Química por estos importantes trabajos.

La coenzima B_{12} es una molécula de tamaño mediano (peso molecular alrededor de 1.350) y la presencia en ella de cobalto no deja de ser asombrosa, dada la baja concentración del metal en la Naturaleza, como se mencionara más arriba, hecho que sugiere un valor funcional único de la misma. Esta idea se ve reforzada adicionalmente con el reconocimiento de que en este sistema aparece involucrado también un ligando único, solamente utilizado por esta coenzima. Este ligando es la corrina y que presenta un anillo similar, pero no igual al de la porfirina (veáse Fig.1) que aparentemente ha sido diseñado sólo para captar este elemento y creando así un sistema de propiedades muy peculiares.

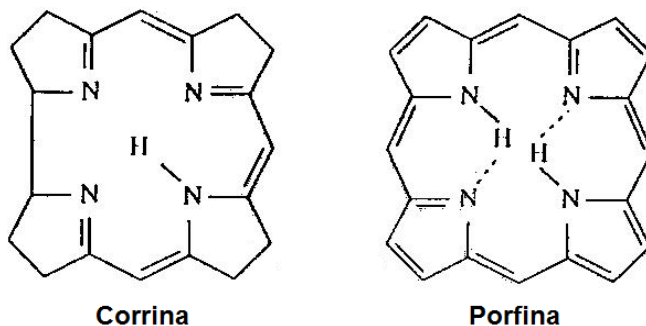


Fig.1. Relación estructural entre los anillos de corrina y porfirina.

La estructura de la vitamina B₁₂ se muestra en la Fig. 2 y, como puede apreciarse, consiste de cuatro componentes principales:

- a) El recién mencionado ligando corrina, con varios sustituyentes.
- b) Un ión Co(III).
- c) Un resto orgánico complejo, constituido por un grupo fosfato, un azúcar y una base orgánica. Esta última (benzilimidazol) es la que se une al átomo metálico través de uno de sus átomos de N.
- d) Un sexto ligando, indicado con X en la Fig. 2. En la coenzima B₁₂ esta posición está ocupada por el radical 5'-deoxiadenosilo, mostrado en la Fig.3. Sin ligando en la posición X el sistema se denomina simplemente cobalamina y esta posición de coordinación es muy lábil, puede estar ocupada por otros ligandos (p.ej. H₂O (acuocobalamina), CH₃- (metilcobalamina), CN⁻ (cianocobalamina) y a través de ella la coenzima B₁₂ participa de las reacciones enzimáticas [17].

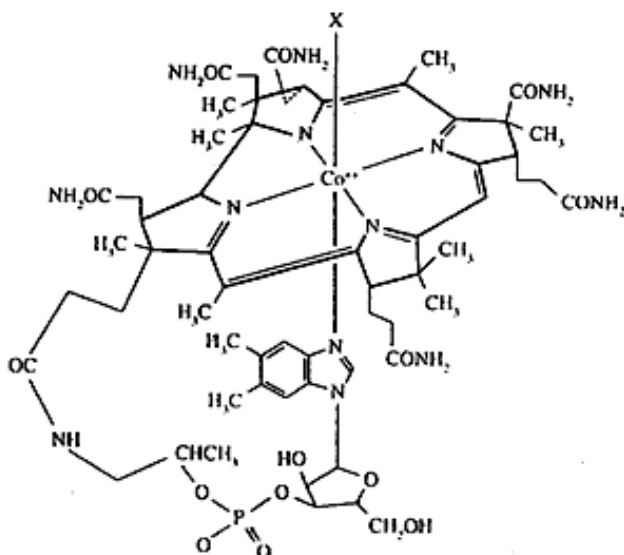


Fig.2. Estructura esquemática de la cobalamina.

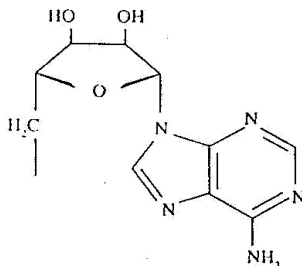


Fig.3. Estructura del grupo 5'-deoxiadenosilo.

La coenzima B₁₂ participa en numerosas e importantes reacciones biológicas. Algunas de ellas son típicas reacciones redox, como por ejemplo, la reducción de trifosfato ribonucleótidos a los correspondientes deoxiribonucleósidos, mientras que muchas otras son simplemente reacciones de reordenamiento en las que la coenzima participa junto a la acción de otras enzimas (p.ej. glutamato mutasa, diol dehidrasa, L-β-lisina mutasa, metionina sintetasa, ornitina mutasa, etc.) [17,18].

Durante las reacciones en las que la coenzima participa ocurren frecuentemente cambios en el estado de oxidación del centro metálico, a través de pasos de un electrón: Co(III) → Co(II) → Co(I) y a estas tres especies se las suele denominar B₁₂, B_{12r} y B_{12s}, respectivamente [17].

Por otra parte, vale la pena recordar también que la metil-cobalamina juega un rol importante en los procesos de biometilación que tienen un papel central en los procesos de detoxificación de metales pesados en la naturaleza [17].

Los alimentos más ricos en vitamina B₁₂ son el hígado (de vaca o de cordero), la carne de algunos tipos de peces (sardina, arenque, salmón) y algunos cereales [19].

1.4. Cobalto metálico y sus compuestos inorgánicos simples

1.4.1. Cobalto metálico

Como ya se mencionara, el cobalto se recupera como subproducto durante los procesos extractivos de otros metales, esencialmente, cobre o níquel. Usualmente, el mineral enriquecido por flotación es tostado y luego tratado con H₂SO₄. Luego, el hierro se precipita por agregado de cal y de inmediato se precipita el cobalto en forma de CoO(OH) por adición de NaOCl. Por calentamiento, este precipitado es convertido en Co₃O₄ y este óxido puede ser reducido al metal, mediante uno de los procesos pirometalúrgicos más habituales, esto es, tratándolo con carbón a altas temperaturas [5,20].

1.4.2. Haluros de cobalto

El cobalto forma los cuatro haluros de estequiometría CoX_2 , con los diferentes halógenos, combinándose en forma directa con el cloro, bromo y yodo. Por su parte, el CoF_2 puede obtenerse calentando CoCl_2 en una corriente de HF . Por otro lado, el tratamiento de cobalto con F_2 elemental, permite obtener CoF_3 , en cambio los otros tres trihaluros simples no se conocen [20].

1.4.3. Óxidos de cobalto

El cobalto sólo forma dos óxidos, el CoO y el Co_3O_4 . El óxido cobaltoso, CoO , de color verde-oliva claro se puede obtener fácilmente por calentamiento del metal en corriente de aire o por descomposición térmica del CoCO_3 [5,20]. Este óxido presenta la estructura de NaCl y es antiferromagnético a temperatura ambiente. Su calentamiento al aire o en corriente de oxígeno a temperaturas por encima de los $900\text{ }^\circ\text{C}$, lo convierte en Co_3O_4 . Este óxido debe escribirse como $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ y presenta la estructura cúbica de espinela normal [5,20].

La oxidación de $\text{Co}(\text{OH})_2$ o el agregado de álcali concentrado a complejos de $\text{Co}(\text{III})$ produce un material de color pardo-oscuro, que secado a $150\text{ }^\circ\text{C}$ genera el compuesto $\text{CoO}(\text{OH})$ [5]. La descomposición térmica de este oxo-hidróxido permite obtener también el Co_3O_4 , a temperaturas relativamente bajas ($12\text{ CoO}(\text{OH}) \rightarrow 4\text{ Co}_3\text{O}_4 + 6\text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2$) [21].

1.4.4. Sulfuros de cobalto

Diversos compuestos han sido reportados en el sistema Co/S , aunque no todos ellos están bien caracterizados. Entre los ya bien establecidos debemos mencionar el CoS_2 , con estructura de pirita, el Co_3S_4 , con estructura de espinela, y el Co_{1-x}S , con estructura de NiAs y deficiencia de cobalto [5,20].

1.4.5. Compuestos de coordinación del cobalto

La Química de Coordinación del cobalto es extraordinariamente rica y variada. De hecho, los inicios de la moderna Química de Coordinación a través de la obra de Alfred Werner, y que culminó con la obtención de su Premio Nobel de Química en 1913, estuvieron fuertemente ligados a la química de coordinación de este elemento [22,23].

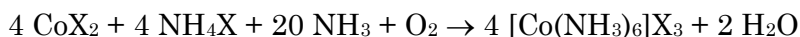
El $\text{Co}(\text{II})$ es el único catión con configuración electrónica $3d^7$ encontrado más frecuentemente. Sus complejos más habituales presentan coordinación octaédrica o tetraédrica, aunque también se conocen complejos cuadrado-planares y ejemplos de especies de coordinación 5 [20]. Un hecho remarcable es que existen

más complejos tetraédricos de Co(II) que de cualquier otro metal de transición [20, 24]. Muchos de estos complejos presentan la estequiometría $[\text{CoX}_4]^{2-}$ y generalmente se forman con ligandos monodentados como Cl^- , Br^- , SCN^- u OH^- o también con mezclas de ellos; la combinación de dos de estos ligandos con especies neutras genera complejos tetraédricos del tipo CoX_2L_2 [24].

Las soluciones acuosas de sales de Co(II) en agua, son de color rosado y contienen la especie octaédrica $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Existe un número extremadamente grande de complejos de Co(III). Este centro metálico, de configuración electrónica $3d^6$ tiene una fuerte preferencia por ligandos nitrogenados, razón por la cual la mayoría de los trabajos pioneros con este tipo de complejos, mencionados más arriba, fue realizado con cobalto-aminas.

En general, estos complejos se obtienen por oxidación de soluciones de Co(II) en agua, usando diverso tipo de oxidantes. Por ejemplo, si se pasa una corriente vigorosa y continua de aire a través una solución de una sal de Co(II) en agua, conteniendo NH_3 , la correspondiente sal de amonio y carbón activado (que funciona como catalizador), es relativamente sencillo obtener el hexammin-complejo con muy buenos rendimientos [24]:



A la gran cantidad de complejos mononucleares de Co(III) conocidos hay que agregar también una larga lista de complejos polinucleares, conteniendo grupos hidroxilo (OH^-), peroxo (O_2^{2-}), amido (NH_2^-) y otros, como puentes. Otros complejos significativos son el hexaciano complejo, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, y los complejos conteniendo ligandos oxigenados, por ejemplo el $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ y el *cis*- $[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{py})_2]$, el complejo de acetilacetato, $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ y sales del anión *tris*-oxalatocobaltato(III) [24].

Aparte de los dos estados de oxidación usuales y comunes, Co(II) y Co(III), existen solo unos muy pocos ejemplos de compuestos en otros estados de oxidación diferentes de estos. En general, y como ocurre para otros metales de transición, estados de oxidación más elevados a los usuales (a veces llamados anómalos) suelen estabilizarse solo con fluoruro u óxido como ligandos. En el caso del cobalto se conocen especies de este tipo conteniendo, formalmente, Co(IV). Por ejemplo, el Cs_2CoF_6 puede obtenerse por reacción de Cs_2CoCl_4 con F_2 elemental a temperaturas por encima de los 800°C [20,24]. Por otro lado, haciendo reaccionar una mezcla íntima de $\text{Co}(\text{OH})_2$ con BaCO_3 , en relación molar 1:2, en corriente de O_2 y a una temperatura de 1050°C , se puede obtener el Ba_2CoO_4 en forma de un polvo microcristalino pardo-rojizo [24,25].

También se conocen ejemplos de complejos de cobalto en estados de oxidación más bajos que los dos habituales. Este tipo de compuestos usualmente sólo pueden obtenerse utilizando fosfinas o fosfitos, solos o conjuntamente con otros ligandos. Algunos ejemplos típicos son los siguientes: $\text{K}[(\text{N}_2)\text{Co}(\text{PMe}_3)_3]$ y

$M[\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), en los que el cobalto está formalmente como $\text{Co}(-\text{I})$, $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$, conteniendo $\text{Co}(0)$ o $\text{CoCl}(\text{PR}_3)_3$, $\text{HCo}(\text{PMe}_3)_3$ y $\text{ClCo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$ conteniendo $\text{Co}(\text{I})$ [24].

1.5. Compuestos organometálicos de cobalto

La química de los compuestos organometálicos del cobalto tiene ciertas semejanzas con la del hierro, que ha sido una de las más intensivamente estudiadas.

Debido a que el cobalto posee un número impar de electrones de valencia, se puede predecir que, para cumplir con la regla de los 18-electrones [24,26], sus carbonilos deben ser polinucleares, con la presencia de enlaces Co-Co. De esta forma el carbonilo binario más sencillo es el $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. En solución, esta estructura (simetría D_{3d}) está en equilibrio con otra, que puede describirse como $(\text{CO})_3\text{Co}(\mu\text{-CO})_2\text{Co}(\text{CO})_3$ (simetría C_{2v}). Es decir, en este último caso, los dos átomos de cobalto quedan puenteados por dos grupos CO [26]. Ambas estructuras se muestran en la Fig. 4. Este carbonilo tiene importantes aplicaciones prácticas como catalizador en diversos procesos industriales relevantes (ver Secc. 2.4).

La reducción del $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ con, por ejemplo, amalgama de sodio en benceno, genera la especie monomérica tetraédrica $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ cuya acidificación produce el hidruro $[\text{HCo}(\text{CO})_4]^-$ [5].

Existen otros dos carbonilos binarios más, que son el $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ y el $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$ [5,26].

Al igual que otros metales de transición, el cobalto también forma complejos con el ciclopentadieno. En este caso, el más simple de estos complejos es el llamado cobaltoceno $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]$, que puede ser preparado por reacción entre el pentadienilato de sodio y CoCl_2 anhidro en solución de THF y que habitualmente se presenta en forma de finas agujas cristalinas de color negro [5], y cuya estructura se muestra en la Fig. 5.

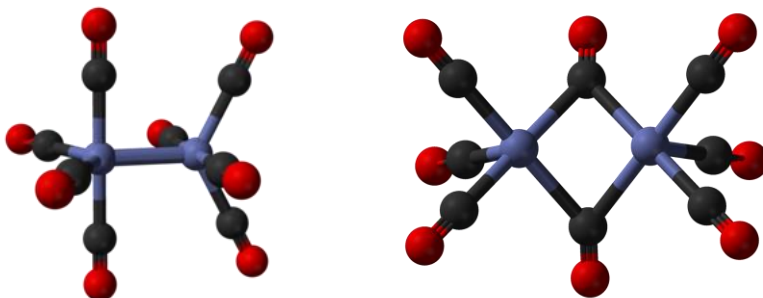


Fig.4. Estructuras del $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: simetría D_{3d} (izq.); simetría C_{2v} (der.)

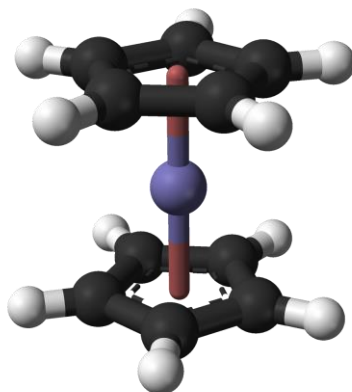


Fig. 5. Estructura del cobaltoceno, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]$.

Este complejo que tiene una configuración electrónica con 19-electrones, muestra una fuerte tendencia a perder un electrón para alcanzar la configuración más estable de 18-electrones, generando el llamado catión cobalticinio, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+$ [5,26]. Este catión es sumamente estable a la oxidación, aún en HNO_3 concentrado [5,26].

Por otro lado, hay que mencionar que no han sido preparados alquil o aril complejos homolépticos simples de cobalto, de tipo $[\text{CoR}_x]$ [5].

2. Aplicaciones y usos del cobalto

Tanto el cobalto metálico como muchos de sus compuestos han encontrado importantes y variadas aplicaciones en diversos campos de la tecnología moderna y en las siguientes secciones de este artículo analizaremos brevemente las más importantes, enfatizando aquellas que hacen del cobalto un elemento crítico o estratégico.

2.1. Aleaciones de cobalto

Como un grupo, las aleaciones basadas en cobalto generalmente se describen como aleaciones resistentes al desgaste, a la corrosión y a la temperatura. Esto es, aleaciones fuertes aún a temperaturas elevadas [27].

Históricamente las primeras aleaciones que comenzaron a desarrollarse, a principios del siglo XX, fueron las aleaciones ternarias de Co/Cr/Mo y Co/Cr/W que mostraron una elevada resistencia a la tensión y a la corrosión. Se las denominó genéricamente *stellite* (del latín *stella*, estrella) por su brillo. Se las utilizó inicialmente para la fabricación de herramientas de corte y materiales resistentes al desgaste [27].

Debido a sus excelentes características, después de la I. Guerra Mundial estas aleaciones comenzaron a utilizarse intensivamente, como capas protectoras superficiales soldadas en numerosos dispositivos industriales, alcanzando amplia difusión en la protección de válvulas y asientos de válvulas en numerosos tipos de máquinas y motores [27]. Y, entre 1930 y 1940 se continuaron desarrollando nuevas aleaciones basadas en cobalto para ser aplicadas como protectores a la corrosión y en sistemas que funcionan a temperaturas elevadas. La diferencia fundamental entre esas *stellitas* y muchas de las desarrolladas posteriormente y hasta la actualidad, está en sus contenidos en wolframio y en carbono y, por consiguiente, en la cantidad y tipo de carburos generados en la microestructura durante el proceso de solidificación [27]. El contenido en carbono como el de wolframio influyen fuertemente sobre la dureza, ductilidad y resistencia al desgaste abrasivo [27].

Las composiciones de varias de las aleaciones más utilizadas basadas en cobalto [27] se reúnen en la Tabla II.

Tabla II. Composiciones de algunas aleaciones basadas en cobalto (peso%) ^{a)}

Nombre	Cr	W	Mo	C	Fe ^{b)}	Ni	Si	Mn
Stellite-1	31	12,5	1 ^{b)}	2,4	3	3 ^{b)}	3 ^{b)}	1 ^{b)}
Stellite-6	28	4,5	1 ^{b)}	1,2	3	3 ^{b)}	2 ^{b)}	1 ^{b)}
Stellite-12	30	8,3	1 ^{b)}	1,4	3	3 ^{b)}	2 ^{b)}	1 ^{b)}
Stellite-21	28		5,5	0,25	2	2,5	2 ^{b)}	1 ^{b)}
Haynes alloy 6B	30	4	1	1,1	3	2,5	0,7	1,5
Tribaloy T-800	17,5		29	0,08				
Stellite-F	25	12,3	1 ^{b)}	1,75	3	22	2 ^{b)}	1 ^{b)}
Haynes alloy 25	20	15	0,10		3	10	1 ^{b)}	1,5
MAR-M alloy 509	22,5	7		0,60	1,5	10	0,4 ^{b)}	0,1 ^{b)}
MP35N	20		10			35		

^{a)} El balance de la aleación consiste en Co.

^{b)} Valores reportados corresponden a valor máximo.

Las seis aleaciones más populares son las primeras listadas. Las *Stellitas* 1, 6 y 12 son las aleaciones iniciales de Co/Cr/W y se caracterizan por sus contenidos en C y W. La *Stellita*-1 es la más dura, menos dúctil y más resistente al desgaste por abrasión. La *Stellita*-21 se diferencia de las otras tres por el hecho de que en ella se utiliza Mo en lugar de W para reforzar la aleación y además contiene mucho menos C que las otras tres. La aleación Haynes 6B se diferencia de las otras en que se trata de un producto forjado, disponible en forma de láminas, hojas o varillas. La aleación Tribaloy T-800 fue desarrollada por DuPont a comienzos de la década de 1970; el exceso de Mo presente en la misma genera la formación de fases intermetálicas llamadas fases de Laves que le confieren una notable resistencia a la abrasión, aunque le resta ductilidad [27].

El cobalto se utiliza también como componente de aleaciones basadas en níquel y utilizadas como aleaciones muy estables a temperaturas elevadas. Las aleaciones Stellite-21 y Haynes 25, también muestran excelente comportamiento frente a altas temperaturas [27]. Por su parte, la aleación MP35N es muy resistente a la corrosión acuosa y se ha hecho muy popular en la fabricación de cables y diversos otros implementos marinos, así como en la construcción de bombas y sistemas de válvulas [27].

Asimismo, hay que destacar que varias aleaciones a base de cobalto juegan un papel sumamente importante en la tecnología armamentista, siendo esta una de las razones que han convertido al elemento en un metal estratégico para varias de las grandes potencias mundiales. Así, por más de cincuenta años las fuerzas armadas de los EEUU de NA han utilizado a la aleación Stellite-21 como recubrimiento para los caños de ametralladoras y otras armas a efectos de reducir su desgaste y erosión [28]. También en los rotores y en las hélices de helicópteros y en varias partes importantes de los aviones de combate se utilizan aleaciones basadas en cobalto [27,29]. Por otro lado, muchos de los sistemas de comunicaciones utilizados por las fuerzas armadas emplean imanes permanentes derivados de aleaciones del elemento [29] (ver también Secc.2.5.).

El cobalto aparece también involucrado en la producción de las aleaciones llamadas HMTS (heavy-metal tungsten alloys) ampliamente utilizadas en la producción de municiones de alto poder penetrante y que han alcanzado una amplia difusión en las fuerzas armadas de numerosos países del mundo. Las dos aleaciones más comunes de este tipo son las llamadas *rWNiCo* (W (91-93%), Ni (3-5%) y Co (2-4%) y *rWNiFe* (en éstas el Co se reemplaza por Fe).

2.2. Aleaciones de cobalto en ortopedia y ciencias de la salud

Las aleaciones de Co/Cr se han transformado también en uno de los materiales más utilizados en implantes ortopédicos. Después del uso de otros metales, como oro y platino, a partir de la primera mitad del s. XX se concluyó que estas aleaciones ofrecían un conjunto de propiedades ideales para estas aplicaciones [27]. Una de estas aleaciones, con el nombre comercial de *Vitallium* fue, inicialmente, una de las más difundidas. Una aleación típica de *Vitallium* contiene 62% Co, 30% de Cr y 5% Mo.

Debido a su excelente resistencia a la degradación en el entorno bucal, la primera aplicación médica de estas aleaciones fueron los moldes de implantes dentales. Una variedad de ensayos, tanto *in vitro* como *in vivo*, han demostrado que esas aleaciones son biocompatibles y aptas para su uso en implantes quirúrgicos. Actualmente se las usa principalmente en prótesis ortopédicas de rodilla, hombro y cadera, así como en los dispositivos de fijación de fracturas [30].

La composición de dos de las aleaciones más utilizadas en la actualidad se muestra en la Tabla III. A ellas se agrega una tercera, llamada ASTM F799, que es una ligera variante de la F75 [31].

Tabla III. Composición de dos de las aleaciones de cobalto más utilizadas actualmente en implantes quirúrgicos (peso %)

Aleación	Co	Cr	Mo	C	Otros elementos
F75	balance	30	6	0,20	0,80
F1537	balance	27	6	0,04	1,80

También se han utilizado exitosamente válvulas mitrales basadas en aleaciones de Co/Cr (conocidas con el nombre de Starr-Edwards prosthesis) en cirugías cardíacas [32].

2.3. Cobalto en esmaltes y pigmentos cerámicos

Como se mencionara más arriba, algunos minerales conteniendo cobalto ya se usaban desde muy antiguo para dar color a cerámicas y vidrios. Se suele admitir que los Egipcios fueron la primera cultura en utilizar esta fuente de pigmentación, mientras que en Oriente su uso recién parece haberse iniciado en el siglo VI. En Europa, el estado del arte en la utilización de estos pigmentos es mencionado en dos bien conocidas obras del siglo XVI, *Pirotecnica* de Vannoccio Biringuccio (1540) y *De Re Metalica* de Georg Agrícola (1556) y en 1792, unos años después del descubrimiento del elemento, aparece un libro de F. Kapff con el título “Beiträge zur Geschichte des Kobolts, Koboltbergbaues in der Blaufarbenwerke”, esto es “Contribuciones a la Historia del Cobalto, a la Minería del Cobalto y a la Manufactura de Pigmentos Azules” [33].

En la actualidad muchos de los pigmentos industriales basados en cobalto están protegidos por patentes [34], pero en general podemos decir que existen dos grandes grupos de pigmentos de este tipo los llamados “azules de cobalto” y los llamados “verdes de cobalto”. En ambos casos se trata de materiales oxídicos que presentan la estructura de espinela [34].

La estructura básica de los azules de cobalto es CoAl_2O_4 y, generalmente, poseen una ligera deficiencia en cobalto. Presentan un color azul brillante, con un ligero tinte rojizo. Existen variantes, en la que parte del Co(II) se reemplaza por Zn(II) o Mg(II); si se incorpora algo de Cr(III) en lugar del Al(III) el color adquiere un tinte verdoso y la brillantez decrece con el aumento de la concentración de Cr(III) [34].

La incorporación de Co(II) en las espinelas inversas de titanio Mg_2TiO_4 y Zn_2TiO_4 produce color verde o verde azulado y los materiales tienen la composición

$Mg_aCo_bZn_cTiO_4$. Un color verde brillante puede lograrse reemplazando Mg(II) por Ni(II), logrando la estequiometría aproximada de $NiCo_{0.5}Zn_{0.5}TiO_4$. Espinelas color turquesa se obtienen por inclusión de litio, $Li_2(Co,Ni,Zn)Ti_3O_8$ [34].

Otros pigmentos azules pero químicamente diferentes a los anteriores, son el Co_2SiO_4 (estructura de olivino) y el $(Co,Zn)_2SiO_4$ (estructura de willemita) [35]. También se conocen algunos pigmentos basados en cobalto, que presentan color violáceo (es el caso de $(Mg_xCo_{3-x})(AsO_4)_2$, del $Co_3(PO_4)_2$ y del $NH_4Co(PO_4) \cdot nH_2O$ [36]) o púrpura (caso del $Co_2B_2O_5$ [37]).

2.4. Cobalto en catálisis

La facilidad con la que el cobalto produce reacciones de óxido reducción ha impulsado su amplia utilización en el campo de la catálisis [38]. Esto se da tanto a escala de laboratorio como a escala industrial.

En la Tabla IV se reúnen algunos de los procesos industriales más importantes que emplean catalizadores basados en compuestos de cobalto y los mismos se comentarán, brevemente, en lo que sigue:

- La oxidación de p-xileno a ácido tereftálico (Fig. 6), es de gran importancia industrial ya que este producto es la materia prima para la obtención del conocido poliéster PET (polyethylene terephthalate) utilizado para la confección de botellas y otros envases plásticos. En este proceso, conocido industrialmente como proceso Amoco se utiliza ácido acético como solvente y oxígeno del aire como oxidante. El catalizador es una mezcla de sales de cobalto y manganeso, generalmente los respectivos acetatos, en presencia de una fuente de bromuro (NaBr, HBr o tetrabromoetano) [39]. El mismo sistema catalítico (Co/Mn) se utiliza también en la obtención del dimetiltereftalato, también utilizado en la síntesis del PET y algunos otros poliésteres similares.

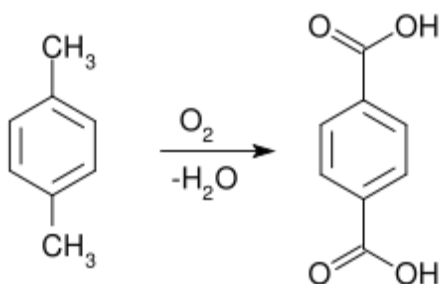


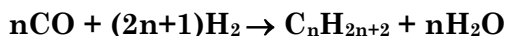
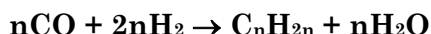
Fig. 6. Oxidación de p-xileno a ácido tereftálico.

Tabla IV. Ejemplos de procesos catalíticos industriales importantes basados en compuestos de cobalto

Proceso	Producto(s)
Oxidación de p-xileno	Ácido tereftálico
Hidrodesulfurización	Petróleos libres de derivados con S
Síntesis de Fischer-Tropsch	Hidrocarburos a partir de CO/H ₂
Síntesis OXO	Aldehidos por adición de CO/H ₂ a olefinas
Reacción de Pauson-Khand	Ciclopentenonas
Fluoración	Compuestos perfluorocarbonados
Oxidación de tolueno	Acido benzoico
Oxidación de ciclohexano	Ciclohexanol y ciclohexanona

- El proceso de hidrodesulfurización es utilizado para eliminar compuestos sulfurados (mercaptanos, sulfuros de dialquilo/diarilo, tiofenos o benzotiofenos, etc.) de petróleos o sus derivados. Para ello se utilizan catalizadores metálicos del tipo Mo/Co, soportados en alúmina [40,41]. Sistemas similares de tipo Co/Mo/X, incluyendo un tercer metal activo, son utilizados también como catalizadores en algunos otros procesos petroquímicos.

- El proceso de Fischer-Tropsch permite obtener hidrocarburos y compuestos oxigenados (alcoholes, cetonas, ácidos) por reacción entre CO e H₂ trabajando en presencia de catalizadores adecuados y a presiones relativamente elevadas. Los hidrocarburos que constituyen la mayor parte del producto son, en general, parafinas de cadenas lineales y olefinas lineales con los dobles enlaces en los extremos de las mismas [42]. Todos los metales de los grupos 8 á 10 del Sistema Periódico presentan interesante actividad catalítica para esas reacciones [42,43]:



El rutenio, junto con el hierro, cobalto y níquel resultan ser los más activos para este proceso de hidrogenación. De todas maneras, en las condiciones habituales de trabajo el Ni produce demasiado metano y el Ru resulta demasiado costoso. Por ese motivo, tanto el Fe como el Co son los dos elementos que han sido los más utilizados como catalizadores para este proceso. Y, si bien el Co es más caro, resulta más resistente a la deactivación y en ciertas condiciones de operación resulta más eficiente que el Fe. Los catalizadores basados en cobalto habitualmente se preparan soportando el metal en algún tipo de soporte oxídico adecuado (sílice, alúmina, zeolitas) para aumentar su superficie específica [43]. El catalizador es muy sensible a la presencia de compuestos sulfurados.

- En la llamada síntesis OXO, también conocida como reacción de hidroformilación se produce la adición de CO y H₂ a una olefina, utilizando como catalizador el carbonilo de cobalto, Co₂(CO)₈. Según las condiciones de trabajo, reguladas por parámetros externos (presión, temperatura, concentración de los reactivos) se pueden producir aldehídos o alcoholes (como producto secundario) [24,26,44]. El compuesto clave de este proceso parece ser el hidruro de carbonilo HCo(CO)₄ obtenido por reacción entre el carbonilo original con hidrógeno (Co₂(CO)₈ + H₂ → 2 HCo(CO)₄). En la Fig. 7 se esquematiza el mecanismo propuesto para esta síntesis.

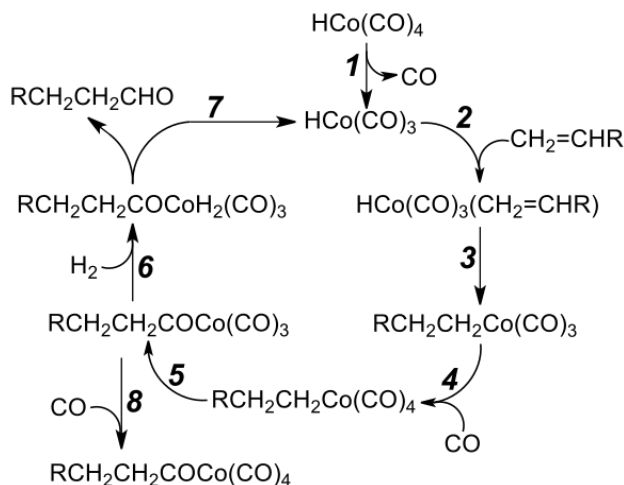


Fig.7. Mecanismo de la reacción de hidroformilación catalizada por cobalto.

El proceso se inicia con la disociación de uno de los ligandos CO del hidruro de carbonilo (etapa 1) seguida del enlace del alqueno, por formación de un complejo π (etapa 2). Por transferencia del H se produce la formación de un complejo metal-alquilo que posee un enlace Co-C (etapa 3). La captación de una nueva molécula de CO genera un complejo alquil-tetracarbonilo (etapa 4), seguido de la migración de un CO (etapa 5). La adición oxidativa de hidrógeno genera un complejo de dihidruro (etapa 6) el que en la etapa siguiente (7) desprende el aldehído y regenera el intermediario catalítico. La reacción 8 es una reacción colateral improductiva. Habitualmente el proceso se desarrolla trabajando a presiones entre 200 y 400 bar y a temperaturas del orden de 100 a 180 °C [26,44].

- También la llamada reacción de Pauson-Khand, utiliza Co₂(CO)₈ como catalizador. En la misma, se hacen reaccionar un alquino, un alqueno y monóxido de carbono para generar una ciclopentanona [45,46], tal como se ve en la Fig. 8.

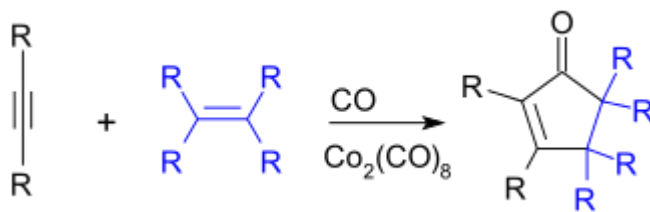


Fig. 8. Esquema de la reacción de Pauson-Khand

- Una metodología muy adecuada para obtener compuestos orgánicos perfluorados (p.ej. parafinas, éteres, etc.) es el tratamiento de los respectivos precursores con CoF₃ o con F₂ elemental en presencia de CoF₃ [45], por ejemplo:



- El ácido benzóico es uno de los ácidos orgánicos simples más importantes en la industria química moderna, ya que es el intermediario para la síntesis de varios otros productos. Habitualmente se lo produce, con excelente rendimiento, por oxidación parcial del tolueno con oxígeno en presencia de naftenato de cobalto como catalizador [48] (ver Fig. 9).

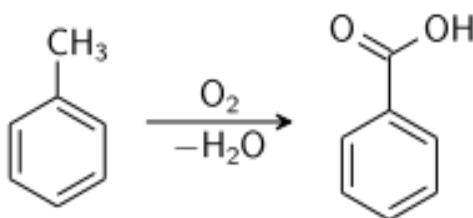


Fig.9. Oxidación de tolueno a ácido benzóico.

- El mismo catalizador, naftenato de cobalto, es utilizado en la oxidación de ciclohexano para producir ciclohexanol (C₆H₁₂ + 1/2 O₂ → C₆H₁₁OH) y ciclohexanona (C₆H₁₂ + O₂ → (CH₂)₅CO + H₂O) [38]. Ambos compuestos son intermediarios importantes en la síntesis del nylon.

En años recientes también ha habido mucha actividad en el desarrollo de nuevos complejos de cobalto para su utilización en la activación de enlaces C-H [49,50], trabajos que han tenido y siguen teniendo un fuerte impacto en el campo de la síntesis orgánica.

2.5. Cobalto en imanes

El cobalto forma parte de numerosas aleaciones utilizadas como imanes permanentes, algunas de las cuales tienen propiedades sumamente interesantes y permiten una variedad de aplicaciones. Dos de las aleaciones magnéticas, conteniendo cobalto, más largamente conocidas son las llamadas Permendur y Alnico.

Permendur es una aleación, desarrollada en los EEUU de NA alrededor de 1920 y que, inicialmente, contenía partes iguales de Co y Fe y una muy pequeña cantidad de carbono. Más adelante, apareció en el mercado una nueva formulación denominada Permendur 49 (comercializada por Goodfellow Corp.), conteniendo 49% de Co, 49% de Fe y 2% de V, composición que le daba mejores propiedades mecánicas y facilitaba su procesamiento. Más adelante se introdujeron las aleaciones denominadas Supermendur, 2V-Supermendur e Hiperco 50. Todas ellas tienen la misma composición de Co/Fe/V, pero con adición de trazas de Nb, Si y Mn [51,52]. El Permendur tiene una densidad bastante elevada (8,3 g/mL) y un elevado punto de fusión (1470 °C) [51].

El Alnico es una aleación formada principalmente por cobalto, aluminio y níquel, que usualmente contiene también hierro y a veces pequeñas cantidades de cobre o titanio y comenzó a desarrollarse en Japón alrededor de 1930. Alnico es un acrónimo que se refiere a los metales que básicamente componen la aleación: aluminio (Al), níquel (Ni) y cobalto (Co). Las composiciones más habituales contienen 8-12% Al, 15-26% Ni, 5% Co, hasta el 6% de Cu, y un 1% de Ti y el resto es Fe. Estas aleaciones generan fuertes imanes permanentes que generan campos muy intensos, pudiendo producir fuerzas de campo magnético en sus polos tan altas como 1500 Gauss, o sea unas 3000 veces la fuerza del campo magnético terrestre [51].

Ambos tipos de imanes son ampliamente utilizados en aplicaciones industriales y en sistemas donde se necesitan campos magnéticos muy intensos y permanentes, como en motores eléctricos, micrófonos, sensores, altavoces e imanes de herradura.

Los avances más recientes en las tecnologías magnéticas han ido permitiendo diseñar imanes cada vez más pequeños y más eficientes [38], especialmente mediante la utilización de algunos elementos del grupo de los lantánidos. También en estos nuevos desarrollos el cobalto sigue desempeñando un papel sumamente importante. En la actualidad, los imanes permanentes del tipo Tierra Rara/Metal de Transición (RE-TM) tales como Nd-Fe-B y Sm-Co constituyen materiales esenciales para una gran variedad de aplicaciones, incluyendo componentes de motores eléctricos para automóviles, almacenamiento de datos, magnetoelectrónica e implementos electromecánicos y electrónicos [53].

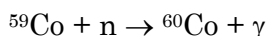
Los primeros imanes de este tipo en ser desarrollados fueron las aleaciones de Sm/Co [54,55]. Las mismas comenzaron a investigarse a comienzos de la década de 1960 y habitualmente se agrupan en dos series, la serie 1:5 y la serie 2:17. A la primera pertenece el SmCo_5 , material caracterizado por poseer una muy elevada fuerza coercitiva. El $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ pertenece a la segunda serie; es un material rico en cobalto y a veces contiene también pequeños agregados de Fe y Cu y, en otros casos, además Zr o Hf.

Ambas series de imanes tienen una elevada estabilidad térmica, lo que los hace adecuados para ser utilizados aún a temperaturas elevadas (250-550 °C), también poseen elevadas temperaturas de Curie (entre 700 y 800 °C): su mayor inconveniente práctico es que son quebradizos y se astillan con facilidad. En la actualidad, para muchas aplicaciones y usos prácticos estos imanes de Sm-Co se han ido reemplazando por los de neodimio. Estos están basados en una aleación de Nd/Fe/B de composición $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ y son los imanes permanentes más fuertes conocidos hasta el presente. Incluso, desde el punto de vista de su costo son mucho más económicos que los de Sm-Co, aunque uno de sus inconvenientes principales radica en su fuerte tendencia a la corrosión atmosférica [54].

De todos los materiales mencionados existe, a nivel comercial, una gran variedad de variaciones composicionales. Así, en los imanes de la serie 1:5 existen aleaciones en la que parte del Sm ha sido reemplazado por otra tierra rara (p.ej. Pr o Gd), mientras que en las de tipo 2:17 se comercializan imanes en los que parte del Co se ha sustituido por Fe y además se han agregado pequeñas cantidades de Cu, Ti, Zr y Hf, reemplazando parte del Sm. Y aún existen composiciones más complejas constituidas por Co/Fe y Sm/Er/Cu/Ti/Hf/Zr. También en el caso de los imanes Nd-Fe-B hay materiales en los que parte del Fe se ha sustituido por Co o parte del Nd por otra tierra rara (p.ej. Dy) [54].

2.6. ^{60}Co y sus aplicaciones médicas y tecnológicas

El ^{60}Co es uno de los radionúclidos sintéticos más utilizados con fines prácticos. Incluso, es relativamente sencillo de obtener, por reacción de ^{59}Co con neutrones térmicos, según:



El ^{59}Co tiene una excelente sección eficaz de captura para neutrones térmicos (37,2 barns) [56,57]. Esta reacción produce simultáneamente ^{60}Co y $^{60\text{m}}\text{Co}$; éste último que tiene un tiempo de semidesintegración de 10.47 min se va transformando, por transición isomérica, en ^{60}Co (emitiendo radiación gamma de 58,6 keV), mientras que el tiempo de semidesintegración del ^{60}Co es de 5.272 años [57,58].

El ^{60}Co se desintegra por decaimiento beta(-) a dos estados excitados de ^{60}Ni , los que a su vez decaen emitiendo radiación gamma al estado fundamental de este isótopo del níquel, como puede verse claramente en el diagrama de desintegración presentado en la Fig. 10.

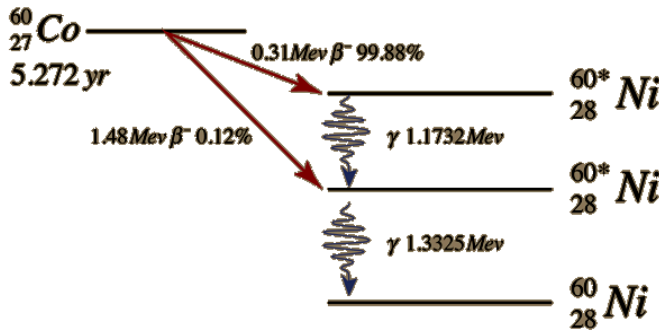


Fig. 10. Esquema de desintegración del ^{60}Co (no se muestra la presencia del isómero $^{60\text{m}}\text{Co}$, que decae rápidamente a ^{60}Co , ver texto).

La ventaja más notable del ^{60}Co , en comparación con otros radionúclidos, es que es un emisor gamma de alta energía, con una vida media relativamente larga, comparada con la de otros emisores gamma de similar intensidad. La energía de sus radiaciones beta es baja y puede ser fácilmente apantallada, mientras que su radiación gamma muestra energías del orden de 1,3 MeV y es altamente penetrante.

El ^{60}Co fue inicialmente, y hace ya más de 60 años, uno de los radionúclidos más difundidos y utilizados en Medicina. En estos casos, se utiliza la radiación gamma que el mismo emite para irradiar tumores, generalmente trabajando a cortas distancias fuente - paciente o, a veces, insertando directamente la fuente emisora de radiación en las cercanías del tejido tumoral. Con el correr del tiempo esta aplicación se ha ido dejando gradualmente de lado y ha sido reemplazada por los aceleradores lineales.

También suelen utilizarse otros dos isótopos de cobalto para desarrollar el llamado *test de Schilling* [59], estos son el ^{57}Co ($t_{1/2} = 270$ d) y el ^{58}Co ($t_{1/2} = 70,8$ d) [58]. En estos casos, se marca el cobalto presente en la vitamina B₁₂ con alguno de estos radioisótopos y ello permite verificar si el paciente está absorbiendo correctamente la vitamina.

Una aplicación médica adicional muy importante, utilizada en muchos países es la utilización de ^{60}Co para esterilizar materiales e insumos médicos diversos, tales como instrumental quirúrgico, guantes de látex, implantes, etc. En estos casos, los materiales pueden estar debidamente envueltos y se los esteriliza con la radiación, quedando aptos para su uso, al retirarlos de sus envolturas [60].

Este mismo tipo de tratamientos se pueden utilizar en la tecnología de alimentos, donde la irradiación gamma destruye microorganismos y parásitos

presentes en los alimentos, previniendo la descomposición de productos almacenados y reemplazando a preservantes y pesticidas químicos utilizados habitualmente para esos fines [61,62].

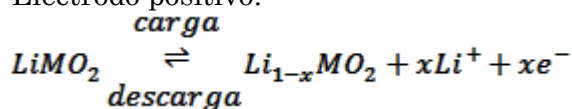
El ^{60}Co también puede ser utilizado con fines radiográficos (las llamadas *radiografías γ*). El poder penetrante de su radiación gamma es superior al de los rayos X generados por las fuentes más usuales y, por lo tanto, puede ser útil para investigar materiales de mayor espesor [56,63].

2.7. Cobalto en las nuevas tecnologías energéticas

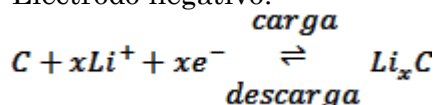
Junto al litio, el cobalto ha adquirido una importancia central en el diseño de las nuevas baterías destinadas a su empleo en vehículos eléctricos o para el almacenamiento de energía y esto ha hecho que ambos elementos sean considerados actualmente como materiales estratégicos para las nuevas tecnologías energéticas.

Para iniciar la discusión, analicemos brevemente la electroquímica del funcionamiento de una batería recargable de litio. La misma consiste de dos electrodos sumergidos en una solución de electrolito separados por una membrana polimérica permeable. Ambos electrodos son materiales de intercalación de litio. Las reacciones de electrodo que ocurren son las siguientes [64]:

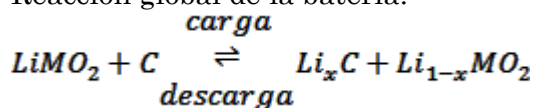
Electrodo positivo:



Electrodo negativo:



Reacción global de la batería:



El grafito es el material más común de electrodo negativo, dado que posee una estructura ordenada en capas que puede acomodar e intercalar los iones Li^+ entre esas capas. Y en el electrodo positivo los iones Li^+ se intercalan reversiblemente en las estructuras de ciertos óxidos de metales de transición, como la espinela cúbica LiMn_2O_4 o los óxidos de estructura laminar LiCoO_2 o LiNiO_2 [64]. El más utilizado de estos materiales ha sido hasta ahora el LiCoO_2 , o, eventualmente, óxidos similares en los que parte del cobalto se ha reemplazado por níquel, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ [64,65]. La propiedad de estos óxidos es que el cobalto puede cambiar de estado de oxidación cuando el Li^+ se desintercala: Cuando un ión Li^+

sale de la red cristalina un cobalto cambia su estado de oxidación de Co^{3+} a Co^{4+} , manteniendo la electroneutralidad de la red [64].

Los electrolitos utilizados en estas baterías incluyen el carbonato de etileno, combinado con carbonatos de alquilo, tales como dimetil carbonato o dietil carbonato y etil metil carbonato, con sales como LiPF_6 o LiBF_4 , para aumentar la conductividad [64].

Muchas de las actuales investigaciones en este campo están centradas en encontrar nuevos materiales de electrodo, para reemplazar al grafito y/o al LiCoO_2 por otros compuestos que generen una mayor capacidad y al mismo tiempo permitan reducir los costos. Asimismo, se continúa en la búsqueda de nuevas y mejores soluciones electrolíticas [64,66,67]. Entre los posibles sustitutos para el LiCoO_2 se han hecho ensayos con algunos óxidos de titanio, así como con en el LiMn_2O_4 . Este material, aparecía inicialmente como muy promisorio pero se mostró inestable en las soluciones electrolíticas durante su empleo. Otro tipo de materiales que ha comenzado a ensayarse son algunos óxidos relacionados estructuralmente al olivino, tales como LiFePO_4 , LiMnPO_4 y LiCoPO_4 [66]. No obstante, hasta el presente el LiCoO_2 sigue apareciendo como el material catódico más adecuado [66].

En lo que sigue nos referiremos a los aspectos más característicos y salientes de este óxido doble.

Diversos métodos de preparación se han propuesto para la síntesis del mismo y los describiremos brevemente:

a) El método cerámico clásico, haciendo reaccionar Li_2CO_3 con CoCO_3 o Co_3O_4 (o eventualmente directamente con Co metálico) en atmósfera de O_2 a temperaturas elevadas [68-70]. También se lo ha obtenido calentando los hidróxidos respectivos, al aire, y a temperaturas de 200-300 °C [71].

b) En vez de utilizar la calcinación directa de materiales oxídicos también se ha propuesto emplear el calentamiento controlado por microondas, partiendo de soluciones de los acetatos de litio y cobalto. El producto así obtenido es muy puro y posee una granulometría muy uniforme [72].

c) Nanopartículas del óxido pueden ser obtenidas por calcinación de mezclas de $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con LiOH a temperaturas entre 750 y 900 °C [73].

d) Partículas nanocristalinas de LiCoO_2 pueden obtenerse también por el método *sol-gel*, partiendo de los acetatos de cobalto y litio y trabajando con ácido cítrico como complejante. El gel, una vez seco, se calcina a temperaturas de unos 550 °C [74]. También se han hecho preparaciones utilizando glicina, almidón y gelatina como complejantes [75].

e) Polvos ultrafinos pueden obtenerse también por vía hidrotérmica suave, haciendo reaccionar mezclas de soluciones acuosas de nitrato de cobalto e hidróxido de litio, en presencia de H_2O_2 , a temperaturas entre 150-250 °C [76].

Desde el punto de vista estructural el LiCoO_2 presenta dos formas cristalinas, una cúbica y otra hexagonal, llamadas habitualmente LiCoO_2 de baja

temperatura y LiCoO_2 de alta temperatura, respectivamente. Las dos formas están basadas en el mismo tipo de red cristalina y sólo se distinguen por el ordenamiento espacial de los cationes [77].

Según Rossen *et al.* [78] la forma de baja temperatura adopta una estructura relacionada a la de espinela (grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}m$), basada en un empaquetamiento cúbico compacto con capas alternadas de cationes de composición 0,75 Co, 0,25 Li y 0,75 Li, 0,25 Co, perpendicular a cada una de las cuatro direcciones cúbicas [111] [77,78].

La forma de alta temperatura cristaliza en el sistema trigonal, grupo espacial $R(-3)m$ y $Z = 3$ con $a = 2,815 \text{ \AA}$ y $c = 14,05 \text{ \AA}$ y posee una densidad de 5,06 g/mL. Presenta una estructura en capas en la cual planos de Co y Li se alternan en el empaquetamiento ABCABC [69,77], tal como se muestra esquemáticamente en la Fig. 11.

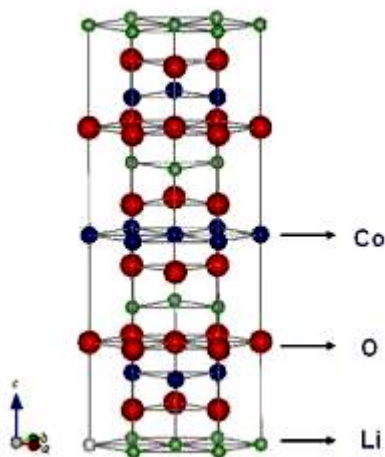


Fig.11. Representación estructural esquemática de la forma de alta temperatura del LiCoO_2 .

En este óxido, y durante el funcionamiento de la pila, el litio puede desintercalarse e intercalarse, generando las fases de composición $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$.

3. El cobalto como elemento estratégico

Básicamente, el interés en torno al cobalto se ha hecho notable debido a su relativamente baja disponibilidad en relación a la de otros metales. Además, su extracción implica la manipulación y procesamiento de grandes cantidades de mineral, siendo, habitualmente, sólo un subproducto de la producción de otros metales. Por lo tanto, el interés en su extracción también depende fuertemente del precio de esos otros metales.

Por otro lado, y como en el caso de otros metales críticos, el abastecimiento de cobalto está continuamente en riesgo debido a que la mayoría

de su producción proviene solo de unos muy pocos países. Y, en este caso concreto el mayor productor es la República Democrática del Congo, un país con problemas geopolíticos y una marcada inestabilidad política, situación que afecta directamente los precios del metal.

De todas formas, y en base todo el análisis previo realizado en este trabajo, resulta claro que el cobalto ya juega y jugará en el futuro próximo un rol muy importante, fundamentalmente en el campo que ha dado en llamarse como “economía energética verde”, fundamentalmente por su uso en las baterías recargables de ión-litio, utilizables en vehículos eléctricos y en muchos otros dispositivos electrónicos de uso diario. Dentro de este mismo campo, también se lo ha comenzado a utilizar en la construcción de paneles solares y en la de imanes y hélices de turbinas eólicas.

Como ya se mencionara también más arriba, varias aleaciones de cobalto se utilizan en tecnologías militares y aeroespaciales, lo que lo convierte en un material crítico por sus aplicaciones en defensa.

Finalmente, hay que recordar sus variadas aplicaciones como catalizador en diversos procesos industriales importantes, que han ido creciendo en años recientes.

Y, desde el punto de vista estratégico, hay que remarcar una vez más que China, a través de sus convenios con la República Democrática del Congo, se ha asegurado prácticamente la retención de la mayor parte del cobalto producido a nivel mundial y es, actualmente, el principal productor mundial de cobalto refinado, habiéndose agregado en años recientes Finlandia y Canadá como productores del mismo, aunque con una producción mucho más baja [2].

Referencias

- [1] E.J. Baran, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **69**, 84 (2017).
- [2] R. Mills, Cobalt is the King of Critical Metals/MINING.com. (www.mining.com/cobalt-is-the-king-of-critical-metals/).
- [3] J.G. Herrera, *Ámbito Financiero*, Buenos Aires, 18.04.2018.
- [4] R.N. Alonso, *El Tribuno*, Salta, 25.09.2017.
- [5] N.N. Greenwood & A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford. 1984.
- [6] H. Krebs, *Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie*, F. Enke, Stuttgart, 1968.
- [7] M.E. Weeks, *J. Chem. Ed.* **9**, 22 (1932).
- [8] M.E. Weeks, *The Discovery of the Elements*, Journal of Chemical Education, Eaton, PA, 1960.
- [9] E.M. Gusenius, *Transact. Kansas Acad. Sci.* **70**, 413 (1967).
- [10] I.H. Carr & K.K. Turekian, *Geochim. Cosmochim. Acta* **23**, 9 (1961).
- [11] D. Robertson, *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 553 (1970).

- [12] E.D. Swanner, N.J. Planavsky, S.V. Lalonde, L.J. Robbins, A. Bekker, O.J. Rouxel, M.A. Saito, A. Kappler, M.J. Mojzsis & K.O. Konhauser, *Earth Planet. Sci. Lett.* **390**, 253 (2014).
- [13] U.S. Department of Interior, U.S. Geological Survey. *Mineral Commodity Summaries 2018*.
- [14] V. Angelelli, *Yacimientos Metalíferos de la República Argentina*, Vol. 1, Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, La Plata, 1984.
- [15] M.K. de Brodtkorb, M.A. Galliski, M.F. Márquez-Zavalía & F. Colombo, *Las Especies Minerales de la República Argentina Descubiertas entre 1828 y 2014*. Asociación Mineralógica Argentina y Fundación Empremin, Buenos Aires, 2014.
- [16] M.K. de Brodtkorb, *Las Especies Minerales de la República Argentina*, Asociación Mineralógica Argentina y Fundación Empremin, Buenos Aires, 2015.
- [17] E.J. Baran, *Química Bioinorgánica*, McGraw-Hill Interamericana de España S.A., Madrid, 1995.
- [18] S.A. Lippard & J.A. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1994.
- [19] P. Mason, *Dietary Supplements*, Pharmaceutical Press, London, 2001.
- [20] R.B. Heslop & H. Jones, *Inorganic Chemistry. A Guide to Advanced Study*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [21] J-W. Park & C-M. Park, *RSC Advances* **7**, 10618 (2017).
- [22] E.J. Baran, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **65**, 7 (2013).
- [23] E.J. Baran, 1913-Alfred Werner-Inicios de la Química de Coordinación. En: *Los Premios Nobel en Química Inorgánica*, pp. 37-49, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Buenos Aires, 2015.
- [24] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo & M. Bochmann, *Inorganic Chemistry*. 6th. Edit., J. Wiley, New York, 1999.
- [25] R. Scholder & W.E. Klemm, *Angew. Chem.* **66**, 461 (1954).
- [26] C. Elschenbroich & A. Salzer, *Organometallics. A Concise Introduction*, 2nd. Edit., Verlag Chemie, Weinheim, 1992.
- [27] F.G. Hodge & L. Dominey, Cobalt and Cobalt Alloys. En: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, 2010.
- [28] W.S. de Rosset & J.S. Montgomery, *Wear* **316**, 119 (2014).
- [29] D.S. Abraham, *The Elements of Power. Gadgets, Guns, and Struggle for a Sustainable Future in the Rare Metal Age*, Yale University Press, New Haven, 2105.
- [30] A. Marti, *Injury* **31**, Suppl. 4: D18-D21 (2000).
- [31] B. Patel, G. Favaro, F. Inam, M.C. Reece, A. Angadji, W. Bonfield, J. Huang & M. Edirisinghe, *Mater. Sci. Engn.* **C32**, 1222 (2012).
- [32] V. Tarzia, T. Bottio, L. Testolin & G. Gerosa, *Interact. CardioVasc. Thorac. Surg.* **6**, 570 (2007).
- [33] F. Morral, *J. Chem. Ed.* **34**, 185 (1957).
- [34] G. Buxbaum, *Industrial Inorganic Pigments*, 2nd. Edit., Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

- [35] M. Llusar, A. Forés, J.A. Badenes, J. Calbo, M.A. Tena & G. Monrós, *J. Europ. Ceram. Soc.* **21**, 1121 (2001).
- [36] F. Casadio, A. Bezúr, I. Fiedler, K. Muir, T. Trad & S. Maccagnola, *J. Raman Spectr.* **43**, 1761 (2012).
- [37] T. Mimani & S. Ghosh, *Curr. Sci.* **78**, 892 (2000).
- [38] W. Hawkins, *Appl. Earth Sci.* **110**, 66 (2001).
- [39] Y. Xiao, W.P. Luo, X.Y. Zhang, C.C. Guo, Q. Liu, G.F. Jiang & Q.H. Li, *Catal Lett.* **134**, 155 (2010).
- [40] R.J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **21**, 387 (1988).
- [41] P.T. Vasudevan & J.L.G. Fierro, *Catal.Rev.-Sci.Eng.* **38**, 161 (1996).
- [42] M.J. Astle, *Petroquímica*, Ed. Kapelusz, Buenos Aires, 1962.
- [43] A.I. Khodakov, W. Chu & P. Fongarland, *Chem. Rev.* **107**, 1692 (2000).
- [44] F. Kober, *Grundlagen der Komplexchemie*, Otto Salle Verlag, Frankfurt, 1979.
- [45] P.L. Pauson & I.U. Khand, *Ann. New York Acad. Sci.* **296**, 2 (1977).
- [46] J. Blanco-Urgoiti, L. Añorbe, L. Pérez-Serrano, G. Domínguez & J. Pérez-Castells, *Chem. Soc. Rev.* **33**, 32 (2001).
- [47] D.D. Moldavskii, G.G. Furin, L.V. Shkul'tetskaya & B.Ya. Eifman, *Russ. J. Appl. Chem.* **75**, 959 (2002).
- [48] L.G. Wade, *Organic Chemistry*, Harlow Pearson, London, 2014.
- [49] M. Moselage, J. Li & L. Ackermann, *ACS Catal.* **6**, 498 (2016).
- [50] P. Gandeepan & C.H. Cheng, *Acc. Chem. Res.* **48**, 1194 (2015).
- [51] E.P. Wohlfarth (Edit.), *Ferro-Magnetic Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [52] A. Goldman, *Handbook of Modern Ferromagnetic Materials*, Kluwer, Boston, 1999.
- [53] J. Lee, T.Y. Hwang, M.K. Kang, H.B. Cho, J. Kim, N.V. Myung & Y.H. Choa, *Front. Chem.* **6**, 18 (2018).
- [54] K.J. Strnat, *Proc. IEE* **78**, 923 (1990).
- [55] O. Gutfleisch, High-Temperature Samarium Cobalt Permanent Magnets, en *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*, J.P. Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch & D.J. Sellmyer (Eds.), Springer, New York, 2009, pp. 337-372.
- [56] M. Haïssinski, *Nuclear Chemistry and its Applications*, Addison Wesley, Reading, MA, 1964.
- [57] M. Takiue & H. Ishikawa, *Nucl. Instr. Meth.* **148**, 157 (1978).
- [58] W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig & H. Münzel, *Nuklidkarte*, 4ta. Ed., Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, 1974.
- [59] L.S. Zuckier & L. Rao Chervor, *J. Nucl. Med.* **25**, 1932 (1984).
- [60] R.M. Brinston & J.L. Norton, *Med. Device Technol.* **5**, 14 (1994).
- [61] M.C. Lagunas-Solar, *J. Food Protect.* **58**, 186 (1995).
- [62] S. Gautam & J. Tripathy, *Indian J. Exper. Biol.* **54**, 700 (2016).
- [63] *Manual of Gamma Radiography*, International Atomic Energy Agency, Viena, 1996.
- [64] E.J. Calvo, Litio en Baterías, en *Litio, Un Recurso Natural Estratégico*, E.J. Baran (Ed.), Academia Nacional de Cs. Exactas, Físicas y Naturales, Buenos Aires, 2107, pp. 145-161.

- [65] J.-M. Tarascon & M. Armand, *Nature* **414**, 359 (2001).
- [66] B. Scrosati & J. Garchi, *J. Power Sour.* **195**, 2419 (2010).
- [67] M.V. Reddy, G.V. Subba Rao & B.V.R. Chowdary, *Chem. Rev.* **113**, 5364 (2013).
- [68] O. Jankovsky, J. Kovarik, J. Leitner, K. Ruzicka & D. Sedmidubsky, *Thermochim. Acta* **634**, 26 (2016).
- [69] H.J. Orman & P.J. Wiseman, *Acta Crystallogr.* **40C**, 12 (1984).
- [70] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman & J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **15**, 783 (1980).
- [71] Y.M. Chiang, Y.I. Jang, H. Wang, B. Huang, D.R. Sadoway & P. Ye, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 887 (1998).
- [72] H. Yan, X. Huang, Z. Lu, H. Huang, R. Xue & L. Chen, *J. Power Sour.* **68**, 530 (1997).
- [73] Z. Qi & G.M. Koenig, jr., *Chem. Select* **1**, 3996 (2016).
- [74] W. Tang, L.L. Liu, S. Tian, L. Li, Y.B. Yue, Y.P. Wu, S.Y. Guan & K. Zhu, *Electrochem. Comm.* **12**, 1524 (2010).
- [75] B.A. Freitas, J.M. Siqueira, jr., L.M. da Costa, G.B. Ferreira & J.A.L.C. Resende, *J. Braz. Chem. Soc.* **28**, 2254 (2017).
- [76] A. Burukhin, O. Brylev, P. Hany & B.R. Churagulov, *Sol. State Ionics* **151**, 259 (2002).
- [77] E. Antolini, *Sol. State Ionics* **170**, 159 (2004).
- [78] E. Rossen, J.N. Reimers & J.R. Dahn, *Sol. State Ionics* **62**, 53 (1993).

*Manuscrito recibido el 29 de junio de 2018.
Aceptado el 31 de agosto de 2018.*