

# Síntesis de $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ por precipitación y envejecimiento a temperatura ambiente.

/ JORGE GONZÁLEZ LÓPEZ (1), A. FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ (1,\*), A. JIMÉNEZ (1)

(1) Departamento de Geología., Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco s/n 33005 Oviedo (Asturias).

## INTRODUCCIÓN.

El cobalto es un elemento traza en la litosfera, que sólo representa el 0,0025% de todos sus elementos (Smith & Carson, 1981). Excepto en algunos meteoritos, no se encuentra en la naturaleza en forma nativa. En la actualidad, las mayores concentraciones de cobalto en la superficie de la corteza terrestre están ligadas a la acción antrópica de la propia extracción y manipulación de este metal o, en menor medida, a las actividades que implican el uso de cobalto como, por ejemplo, fertilizante o constituyente de ciertos aceros especiales (ATSDR, 2004; IGME, 2003).

El ion  $\text{Co}^{2+}$  es el más soluble y por tanto más móvil que el  $\text{Co}^{3+}$ . Cuando se encuentra en el agua, el cobalto forma un importante número de complejos iónicos. El conocimiento de la distribución de estas especies con cobalto es crucial para entender la movilidad o las posibilidades de atrapamiento de este elemento. Varios factores influyen enormemente en esta distribución de especies: el pH, las condiciones redox, la presencia de compuestos orgánicos o inorgánicos disueltos, etc. Por ejemplo, en aguas alcalinas con gran cantidad de complejos del tipo  $\text{CoCO}_3^0$  disminuye sensiblemente la cantidad de  $\text{Co}^{2+}$  libre por la precipitación de hidróxidos y carbonatos (Kim et al., 2006) En este contexto, el estudio de la precipitación de carbonatos de cobalto cobra gran importancia debido a la gran cantidad de rocas carbonatadas que están en contacto con aguas superficiales y subterráneas que potencialmente pueden contaminarse con Co.

El carbonato de cobalto anhidro es muy escaso en la corteza y suele estar ligado a yacimientos hidrotermales. Diversos autores han sintetizado esta fase y otros

carbonatos de Co a alta temperatura. Sin embargo, no hay apenas estudios concluyentes sobre la cristalización de carbonatos de cobalto a temperatura ambiente. En el presente trabajo de carácter experimental, se propone un método para obtener carbonatos de Co en condiciones ambientales.

Además del indudable interés geoquímico y ambiental, el uso de carbonatos de cobalto como precursores de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , con aplicaciones en Ciencias de Materiales por sus importantes aplicaciones tecnológicas, ha animado esta investigación.

## EXPERIMENTAL.

Se ha diseñado una serie de experimentos para los que se prepararon 50 mL de una disolución 0,05M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 50 mL de otra disolución 0,05M de  $\text{CoCl}_2$ . Los precipitados obtenidos mezclando estas dos disoluciones, se han dejado envejecer en la disolución sobrante durante diferentes tiempos de envejecimiento: 5 minutos, 1 y 5 horas y

1, 2, 4, 7, 30 y 60 días. Durante este tiempo, los experimentos se han mantenido en agitación constante a temperatura de  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$  en un reactor de teflón sellado herméticamente para evitar la pérdida de agua por evaporación. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el sólido se separó con un filtro Millipore® de  $0,45\mu\text{m}$  de paso y se dejó secar a temperatura ambiente. A continuación los precipitados se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X con el método de polvo y Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía electrónica de Transmisión.

Con el fin de comprobar la idoneidad del material final como precursor de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , el sólido obtenido tras 60 días de envejecimiento se ha calentado en una mufla programable hasta alcanzar los  $500^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $1^\circ\text{Cmin}^{-1}$ . Para garantizar la calcinación completa de la muestra, se mantuvo a  $500^\circ\text{C}$  durante 4 horas. El sólido calcinado fue también caracterizado mediante las mismas técnicas analíticas que su precursor.

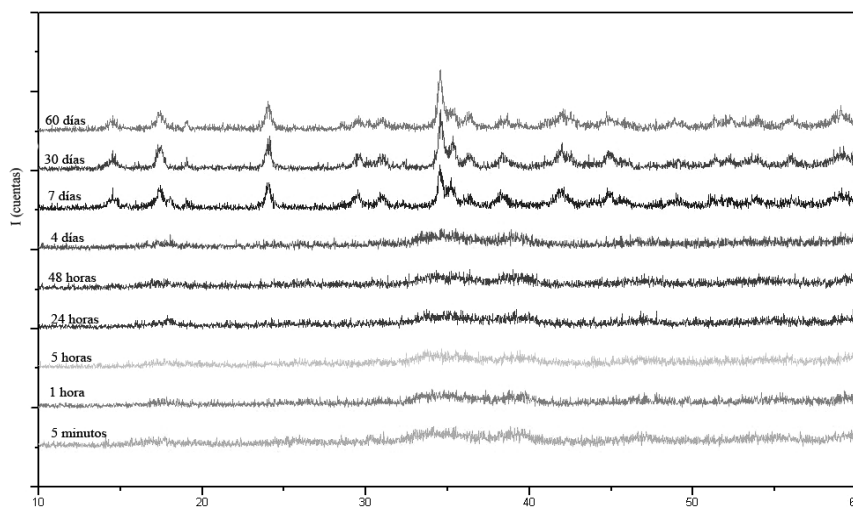


fig 1. Diagramas de polvo para los diferentes tiempos de envejecimiento. A partir de 7 días comienza a aparecer la fase  $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ .

**palabras clave:** Esferocobaltita, Carbonato de calcio, Precipitación.

**key words:** Sphaerocobaltite, Calcium carbonate, Precipitation.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### Experimentos de envejecimiento.

En la Figura 1 se muestran los diagramas de polvo de los precipitados que se han obtenido tras los distintos tiempos de envejecimiento. Como se puede ver, el primer precipitado corresponde a una fase amorfa, que no sufre ningún cambio hasta los 7 días de envejecimiento. En este momento aparece una nueva fase de baja cristalinidad que ha sido identificada como hidroxicoarbonato de cobalto  $[\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$  isoestructural con los minerales del grupo de la Rosasita (G. E. P2<sub>1</sub>/a). Además, se ha podido comprobar que el grado de cristalinidad del precipitado aumenta ligeramente con el tiempo de envejecimiento.

Las imágenes obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido del precipitado más envejecido muestran que está constituido por placas de morfología rectangular de dimensiones algo inferiores a la micra y espesores de menos de 5 nm. Atendiendo a las propiedades cristalocímicas de la fase, puede deducirse que estas laminillas son perpendiculares al eje c cristalográfico. La observación mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de estas nano-placas muestra que cada una de ellas placas es cristalina, pero presenta múltiples defectos y está compuesta por nano-dominios desorientados con respecto a los que los rodean. Un ejemplo representativo se muestra en la Figura 2. Esta observación es consistente con la baja cristalinidad observada en los diagramas de difracción de rayos X.

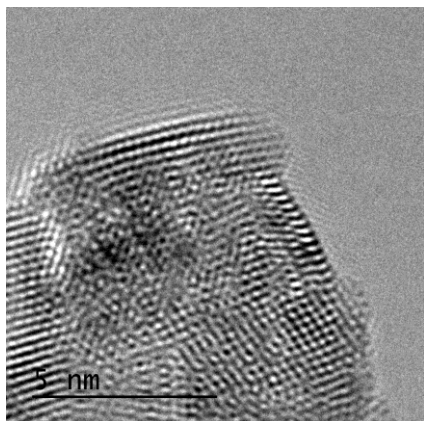


fig 2. Imagen de alta resolución de una de las placas precipitadas  $(\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2)$  después de 60 días de envejecimiento.

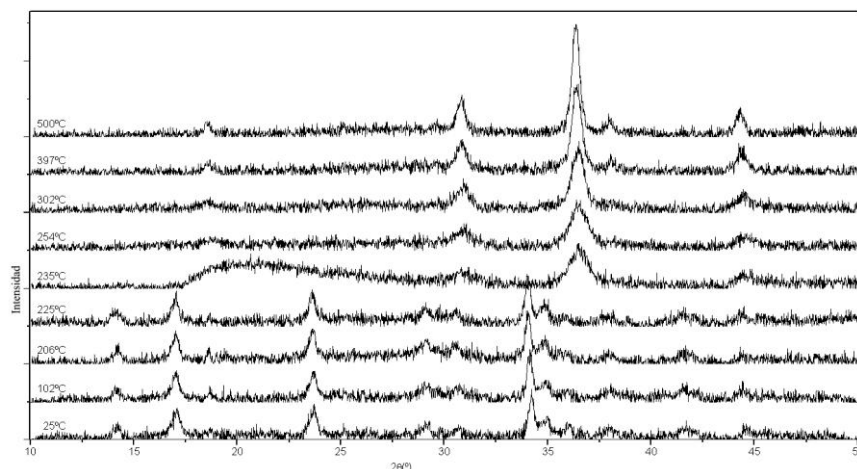


fig 3. Evolución de los diagramas de polvo con la temperatura de calentamiento. Se observa un único cambio estructural del carbonato hidróxido a óxido de cobalto en el rango de 225-500°C.

### Experimentos de calcinación.

La reacción de calcinación del carbonato hidróxido de cobalto obtenido mediante envejecimiento para formar  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se ha seguido mediante difracción de rayos X de alta temperatura. La figura 3 muestra la secuencia de difractogramas durante el calentamiento. Como puede observarse, el cambio estructural se produce rápidamente y sin que, en las condiciones de este experimento, coexistan la fase previa y la calcinada. El cambio se observa en un rango de estrecho de temperaturas entre 225 y 235°C.

Los cristales de la muestra calcinada presentan una morfología similar a la de su precursor, el carbonato hidróxido de cobalto. Observadas con el Microscopio Electrónico de Transmisión (Figura 4) se puede comprobar que la fase calcinada muestra mejor cristalinidad que la fase no calcinada.

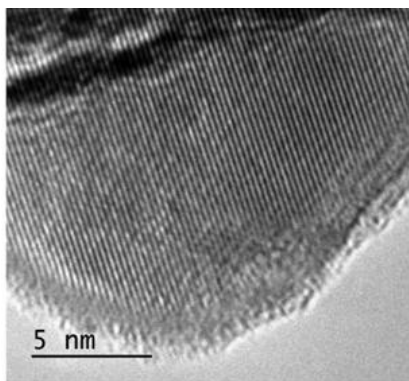


fig 4. Imagen de alta resolución de Microscopía Electrónica de Transmisión de una de las placas del óxido.

### CONCLUSIONES.

A temperatura ambiente es posible la cristalización de  $[\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$  mediante el envejecimiento de la fase amorfa que se forma cuando reaccionan disoluciones acuosas que contienen  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{Co}^{2+}$ . Esta fase únicamente se había sintetizado previamente en condiciones hidrotermales.

Además de la importancia que esta fase puede tener en el comportamiento del cobalto en aguas carbonatadas, existe un interés tecnológico añadido en su cristalización, puesto que puede ser precursora de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La morfología en placas dominante en los cristales de  $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  sintetizados a baja temperatura se conserva en la fase calcinada.

### AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por el MICINN, España (CGL2010-20134-C02-02).

### REFERENCIAS.

- A.T.S.D.R. (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (2004). *Toxicological profile for cobalt*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- I.G.M.E Monografía sobre recursos minerales de cobalto en España (2003). *Publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España, Serie: recursos minerales, nº 4*.
- Kim J. H.; Gibb H.J.; Howe P.D. (2006). *Concise international chemical assessment document*; 69, World Health Organization. 85 p.
- Smith I.C., Carson, B.L. (1981). *Trace Metals in the Environment, Vol 4: Cobalt*. 1202 p.