

# Tierras raras. Usos y aplicaciones

Nadir Jori<sup>(1)</sup>, Larisa Ferreyra<sup>(1)</sup>, Alberto L. Capparelli<sup>(1)(2)\*</sup>

## 1.- INTRODUCCIÓN

Estos grupos de elementos constituyen un conjunto de sustancias de interés básico y aplicado. La química de las tierras raras (que incluye a los lantánidos) y la de los actínidos es un tema no desarrollado detalladamente en la formación universitaria y en los ciclos secundarios, a lo que se suma el desconocimiento de sus aplicaciones y la importancia socio-económica en la vida moderna.

¿Por qué, entonces, es importante que hablemos de estos elementos?

Por un lado, se trata de poner en relevancia el papel que juegan las tierras raras y los actínidos en la sociedad y en la tecnología moderna y, por otro lado, atraer la atención de una audiencia más amplia sobre las propiedades de estos elementos y sus usos.

Hoy en día se conocen múltiples usos de los elementos pertenecientes a este

conjunto, que son fundamentales para el desarrollo tecnológico, importantes en la producción de energía, la química nuclear y en el diagnóstico médico, entre otros.

Esta contribución tiene por finalidad aportar información general que pueda ser de utilidad tanto para el profesional químico como para docentes activos en la enseñanza en niveles de educación menos especializados.

En la Figura 1 se muestra la Tabla Periódica publicada por la IUPAC en 2013. En ella se pueden ubicar los lantánidos y los actínidos. Las propiedades químicas de los lantánidos y actínidos están estrechamente vinculadas con los electrones del tipo 5f y 6f respectivamente.

La abundancia de las tierras raras es mayor que la de elementos más conocidos, como por ejemplo, el plomo. Algo similar se puede observar en los dos actínidos presentes en la naturaleza.

En este trabajo se considerarán los elementos agrupados como tierras raras y sus aplicaciones en distintos campos de interés para la sociedad moderna. Se deja para la § 9 una descripción resumida de

algunas de las características químicas de estos elementos y sus compuestos.

## 4.- Descubrimiento

El nombre de "tierras raras" se atribuye al químico finlandés J. Gadolin (1760-1852), quien observó que los compuestos de estos elementos mostraban comportamientos diferentes de los conocidos para los alcalinos y alcalino térreos, pero que eran muy similares entre sí. Con posterioridad y en reconocimiento a sus trabajos en este campo, el elemento gadolinio (Gd) fue nombrado en honor a este químico [1].

En 1794 Gadolín descubre el itrio (Y). Hacia 1803 había dos elementos de tierras raras conocidas, itrio y cerio (Ce), este último descubierto por J. Berzelius y sus colaboradores, aunque tomó otros 30 años para que los investigadores descubrieran que en los minerales de óxido de cerio y óxido de itrio estaban presentes otras elementos de la familia de los actínidos.

En el campo de los descubrimientos de los elementos es muy ilustrativa la contribución del químico sueco Carl Gustav Mosander (1757-1858) [2].

<sup>(1)</sup> Facultad de Ciencias Exactas. 47 y 115, (1900) La Plata.

<sup>(2)</sup> INIFTA-CONICET La Plata-UNLP, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, (1900) La Plata.  
E-mail: alcappa2000@yahoo.com.ar

Mosander se formó con Berzelius. En 1839, Mosander descubre el lantano, en 1842 contribuyó a aumentar el número de elementos, al aislar al erbio y al terbio. Su vida personal estuvo signada por el desarrollo de cataratas a partir de los 40 años y de una creciente ceguera hasta su fallecimiento en 1858.

Estas discapacidades no fueron impedimentos para que Mosander continuara con sus investigaciones [3].

Así, en 1842 el número de elementos de tierras raras había alcanzado seis: itrio (Y), cerio (Ce), lantano (La), erbio (Er) y terbio (Tb). En el caso del disprosio (Dy), se tiene conocimiento de su existencia desde 1869, debido al trabajo de P. Lecoq de Boisbaudran, pero como sustancia pura debió esperarse casi un siglo para su purificación (década de 1950).

El procedimiento químico desarrollado por Mosander fue aplicado por otros investigadores, conduciendo al descubrimiento de otros elementos de esta familia.

A Mosander se debe el aislamiento de una mezcla de óxidos que identificó erróneamente como un elemento químico nuevo y al que denominó *diodimio*. Este compuesto estaba constituido principalmente por una mezcla de óxidos de neodimio y de praseodimio. En 1885, estos elementos fueron aislados por el químico austríaco Carl A. von Welsbach (1858-1929).

El desarrollo creciente de la espectroscopía durante el siglo XIX permitió avanzar en la identificación de los lantánidos.

La enfermedad que aquejó a Mosander hasta su muerte, curiosamente ahora es tratada con el uso médico del láser a base de itrio.

**2.- Abundancia de las tierras raras y actínidos en la naturaleza**

Las tierras raras se presentan en la naturaleza en proporciones mayores que otros elementos más conocidos, tales como el rutenio, wolframio, platino, oro, etc.

En la Figura 2 se muestra un diagrama de la abundancia de los lantánidos con otros elementos empleados con mayor frecuencia en la industria.

**6.- Producción e importancia geoestratégica de las tierras raras**

A mediados del siglo XX, la obtención de tierras raras estaba centrada en dos países: India y Brasil. A partir de 1950, se vuelve significativa la participación de EE.UU y Sudáfrica en el mercado. El volumen de esta producción es en la actualidad una fracción relativamente pequeña en comparación con la originada en China.

Desde 2009, China ha implementado planes para regular y reducir las exportaciones de tierras raras, con el impacto internacional de esta política, debido a uso extensivo de estos compuestos en distintos sectores de la producción industrial en los países industrializados.

China posee los yacimientos más importantes de tierras raras del mundo (del orden del 50% de las reservas mundiales).

**IUPAC Periodic Table of the Elements**

|                                      |                                         |                                   |                                |                               |                                    |                                |                                 |                              |                                 |                              |                                |                                        |                                       |                                      |                                     |                                        |                              |
|--------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------|
| 1<br>H<br>hydrogen<br>(1.007, 1.009) |                                         |                                   |                                |                               |                                    |                                |                                 |                              |                                 |                              |                                |                                        |                                       |                                      |                                     |                                        | 2<br>He<br>helium<br>4.003   |
| 3<br>Li<br>lithium<br>(6.938, 6.997) | 4<br>Be<br>beryllium<br>9.012           |                                   |                                |                               |                                    |                                |                                 |                              |                                 |                              |                                | 5<br>B<br>boron<br>(10.80, 10.83)      | 6<br>C<br>carbon<br>(12.00, 12.02)    | 7<br>N<br>nitrogen<br>(14.00, 14.01) | 8<br>O<br>oxygen<br>(15.99, 16.00)  | 9<br>F<br>fluorine<br>19.00            | 10<br>Ne<br>neon<br>20.18    |
| 11<br>Na<br>sodium<br>22.99          | 12<br>Mg<br>magnesium<br>(24.30, 24.31) |                                   |                                |                               |                                    |                                |                                 |                              |                                 |                              |                                | 13<br>Al<br>aluminum<br>26.98          | 14<br>Si<br>silicon<br>(28.08, 28.09) | 15<br>P<br>phosphorus<br>30.97       | 16<br>S<br>sulfur<br>(32.05, 32.08) | 17<br>Cl<br>chlorine<br>(35.44, 35.46) | 18<br>Ar<br>argon<br>39.95   |
| 19<br>K<br>potassium<br>39.10        | 20<br>Ca<br>calcium<br>40.08            | 21<br>Sc<br>scandium<br>44.96     | 22<br>Ti<br>titanium<br>47.87  | 23<br>V<br>vanadium<br>50.94  | 24<br>Cr<br>chromium<br>52.00      | 25<br>Mn<br>manganese<br>54.94 | 26<br>Fe<br>iron<br>55.85       | 27<br>Co<br>cobalt<br>58.93  | 28<br>Ni<br>nickel<br>58.69     | 29<br>Cu<br>copper<br>63.55  | 30<br>Zn<br>zinc<br>(65.38(2)) | 31<br>Ga<br>gallium<br>69.72           | 32<br>Ge<br>germanium<br>72.63        | 33<br>As<br>arsenic<br>74.92         | 34<br>Se<br>selenium<br>78.96(3)    | 35<br>Br<br>bromine<br>(79.90, 79.91)  | 36<br>Kr<br>krypton<br>83.80 |
| 37<br>Rb<br>rubidium<br>85.47        | 38<br>Sr<br>strontium<br>87.62          | 39<br>Y<br>yttrium<br>88.91       | 40<br>Zr<br>zirconium<br>91.22 | 41<br>Nb<br>niobium<br>92.91  | 42<br>Mo<br>molybdenum<br>95.96(2) | 43<br>Tc<br>technetium         | 44<br>Ru<br>ruthenium<br>101.1  | 45<br>Rh<br>rhodium<br>102.9 | 46<br>Pd<br>palladium<br>106.4  | 47<br>Ag<br>silver<br>107.9  | 48<br>Cd<br>cadmium<br>112.4   | 49<br>In<br>indium<br>114.8            | 50<br>Sn<br>tin<br>118.7              | 51<br>Sb<br>antimony<br>121.8        | 52<br>Te<br>tellurium<br>127.6      | 53<br>I<br>iodine<br>126.9             | 54<br>Xe<br>xenon<br>131.3   |
| 55<br>Cs<br>caesium<br>132.9         | 56<br>Ba<br>barium<br>137.3             | 57-71<br>lanthanoids              | 72<br>Hf<br>hafnium<br>178.5   | 73<br>Ta<br>tantalum<br>180.9 | 74<br>W<br>tungsten<br>183.8       | 75<br>Re<br>rhenium<br>186.2   | 76<br>Os<br>osmium<br>190.2     | 77<br>Ir<br>iridium<br>192.2 | 78<br>Pt<br>platinum<br>195.1   | 79<br>Au<br>gold<br>197.0    | 80<br>Hg<br>mercury<br>200.6   | 81<br>Tl<br>thallium<br>(204.3, 204.4) | 82<br>Pb<br>lead<br>207.2             | 83<br>Bi<br>bismuth<br>209.0         | 84<br>Po<br>polonium                | 85<br>At<br>astatine                   | 86<br>Rn<br>radon            |
| 87<br>Fr<br>francium                 | 88<br>Ra<br>radium                      | 89-103<br>actinoids               | 104<br>Rf<br>rutherfordium     | 105<br>Db<br>dubnium          | 106<br>Sg<br>seaborgium            | 107<br>Bh<br>bohrium           | 108<br>Hs<br>hassium            | 109<br>Mt<br>meitnerium      | 110<br>Ds<br>darmstadtium       | 111<br>Rg<br>roentgenium     | 112<br>Cn<br>copernicium       |                                        |                                       | 114<br>Fl<br>ferovium                |                                     |                                        | 116<br>Lv<br>livermorium     |
|                                      |                                         |                                   |                                |                               |                                    |                                |                                 |                              |                                 |                              |                                |                                        |                                       |                                      |                                     |                                        |                              |
|                                      |                                         |                                   |                                |                               |                                    |                                |                                 |                              |                                 |                              |                                |                                        |                                       |                                      |                                     |                                        |                              |
| 57<br>La<br>lanthanum<br>138.9       | 58<br>Ce<br>cerium<br>140.1             | 59<br>Pr<br>praseodymium<br>140.9 | 60<br>Nd<br>neodymium<br>144.2 | 61<br>Pm<br>promethium        | 62<br>Sm<br>samarium<br>150.4      | 63<br>Eu<br>europium<br>152.0  | 64<br>Gd<br>gadolinium<br>157.3 | 65<br>Tb<br>terbium<br>158.9 | 66<br>Dy<br>dysprosium<br>162.5 | 67<br>Ho<br>holmium<br>164.9 | 68<br>Er<br>erbium<br>167.3    | 69<br>Tm<br>thulium<br>168.9           | 70<br>Yb<br>ytterbium<br>173.1        | 71<br>Lu<br>lutetium<br>175.0        |                                     |                                        |                              |
| 89<br>Ac<br>actinium                 | 90<br>Th<br>thorium<br>232.0            | 91<br>Pa<br>protactinium<br>231.0 | 92<br>U<br>uranium<br>238.0    | 93<br>Np<br>neptunium         | 94<br>Pu<br>plutonium              | 95<br>Am<br>americium          | 96<br>Cm<br>curium              | 97<br>Bk<br>berkelium        | 98<br>Cf<br>californium         | 99<br>Es<br>einsteinium      | 100<br>Fm<br>fermium           | 101<br>Md<br>mendelevium               | 102<br>No<br>nobelium                 | 103<br>Lr<br>lawrencium              |                                     |                                        |                              |

Figura 1. Tabla periódica de los elementos

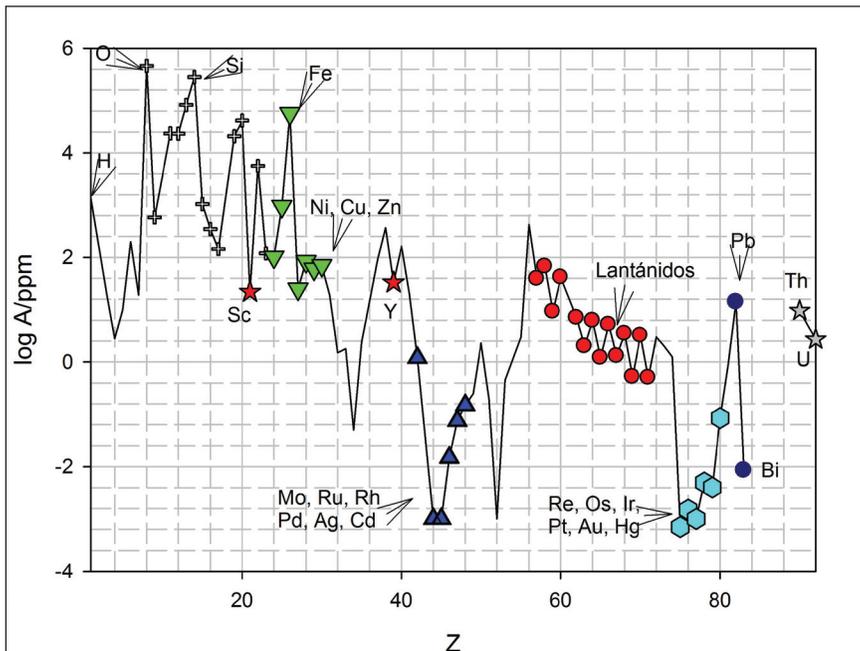


Figura 2. Abundancia relativa de los elementos de la corteza terrestre (A/ppm) en función del número atómico (Z). No se indican los gases nobles, tecnecio, promecio y los elementos posteriores al bismuto, excepto torio y uranio. David R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition (Internet Version 2009, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL. §14-17, (Gordon B. Haxel, Sara Boore, and Susan Mayfield, (2003) Relative abundance of elements in the Earth's upper crust. ([http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare\\_earths](http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths))

En la actualidad lidera mercado mundial con más del 95% de la producción de mercado. Esta situación está obligando a muchas empresas a desarrollar tecnologías de reciclado para recuperar los elementos con alta pureza. Asimismo, China está interesada en llevar adelante procesos de extracción de tierras raras en Groenlandia, cuyas autoridades autorizaron esta actividad a pesar de la oposición de la Unión Europea.

El impacto comercial llevado a cabo por China desde la década de 1990, forzó al cierre de algunas empresas dedicadas a este rubro en países como Australia, Brasil, algunos países africanos, incluyendo a los EE.UU. Sin embargo, en algunos de ellos se ha impulsado la política de reanudar la explotación de sus recursos en tierras raras con el fin de disminuir su dependencia de China como principal proveedor.

Japón importa del orden del 60% de la producción china. Como consecuencia de esta dependencia en la adquisición de esta materia prima fundamental, este país está promoviendo activamente políticas de reducción en el uso de las tierras raras en los productos industriales. Así, empresas como Honda, han reducido en un 40% el empleo de disprosio en el diseño de vehículos eléctricos[4]. Un proceso similar ha encarado la empresa Ford desde 2012.

Países que poseen yacimientos de tierras raras han comenzado su explotación para disminuir su dependencia de China.

En marzo de 2013, Katsuhiko Suzuki y Yasuhiro Kato, investigadores de la Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC) y de la Universidad de Tokyo reportaron yacimientos de tierras raras e itrio en el área del

atalón Minami-Torishima (isla Marcus) que podrían proveer del orden de 7 millones de toneladas en estos elementos por un período potencial de más de 200 años, con la ventaja de no poseer torio. Esto implicará desarrollos tecnológicos y de innovación para la extracción de estos elementos de los barros marinos [5]. En los últimos años, la exploración de yacimientos de estos elementos en Argentina ha registrado un crecimiento importante. Así, el yacimiento descubierto en 2005 en la sierra de Sumampa, Santiago del Estero, se lo considera como uno de los de mayor potencial para la extracción de La, Ce, Y y Nd. En la región, este yacimiento es el segundo después de Brasil. Empresas extranjeras han mostrado interés por realizar exploraciones tendientes a la posterior explotación de este tipo de yacimiento, entre las que se encuentra, por ejemplo, la empresa Wealth Mineral Ltd. que adquirió 6000 hectáreas de terreno en la zona de Rodeo de los Molles, San Luis, para este fin.

## 5.- Usos y aplicaciones de las tierras raras

Su aprovechamiento va desde su uso más conocido en reactores y centrales nucleares, pasando por la fabricación de imanes, materiales superconductores, la TV en color e inclusive baterías de dimensiones cada vez más pequeñas, que permitieron la expansión acelerada de la tecnología celular y otros dispositivos electrónicos de uso cotidiano (Figura 3).

### 1. Electrónica:

Pantallas, computadoras, celulares, chips, baterías recargables de larga vida, lentes de cámaras, LEDs, sistemas de propulsión marinos, escáneres de equipaje, fibra óptica.

### 2. Usos en medicina:

Tratamiento de cáncer y tumores, tubos y máquinas portátiles de rayos X, diagnóstico por imágenes (RMN), marcas de antígenos y anticuerpos en análisis

fluoro inmunológicos, determinación de hormonas y antígenos virales en seres humanos, entre otros.

### 3. Desarrollo tecnológico

Fabricación y mejora de láseres, dispositivos de detección por radar, fuentes de combustible nuclear, lámparas fluorescentes y de bajo consumo, memorias de computadora, baterías nucleares, superconductores a altas temperaturas, vidrios altamente reflectores, fuentes de calor termoeléctrico para sondas espaciales

### 4. Energías Renovables:

Automóviles híbridos, turbinas eólicas, baterías recargables, catalizadores de biocombustibles.

### 5. Reacciones químicas:

Catalizadores de reacciones orgánicas y generación de compuestos organometálicos.

### 6. Otros usos y aplicaciones:

Refinamiento de petróleo, fabricación de vidrios coloreados, detección de herbicidas en agua, trampas para insectos

Las tierras raras se han empleado en el desarrollo de motores eléctricos y baterías de Níquel-hidruros destinados a vehículos híbridos, pero la tendencia actual es reducir la cantidad de estas sustancias o desarrollar procedimientos para su recuperación (Honda).

Un motor eléctrico de un vehículo como el *Toyota Prius* puede contener más de 10 kg de lantano y una cantidad similar de neodimio (Nd) en sus partes metálicas. En particular, el Nd se emplea en la construcción de magnetos. El La es un componente importante en las baterías de níquel-hidruro metálicos.

En el campo de la microelectrónica moderna, la miniaturización de circuitos es un área de investigación y desarrollo constante en el campo de los semicon-

ductores, donde es importante la búsqueda y diseño de materiales de alto-que permitan reemplazar al SiO<sub>2</sub>. Por sus propiedades dieléctricas, las tierras raras son importante en este campo, donde se aplican en el diseño de compuertas de óxidos (*oxide gates*) o compuertas dieléctricas (*dielectric gates*) en transistores [6].

En la década de 1970 se desarrollaron los imanes a base de tierras raras (normalmente de neodimio o aleaciones de cobalto-samario). Estos imanes se caracterizan por su mayor intensidad de campo magnético (1-1,5 Teslas) cuando se los compara con la magnetita (0,5-1 Tesla).

La fabricación de imanes permanentes a base Nd se hizo popular en los últimos años, particularmente en el diseño de juegos para niños. Las dimensiones de estos imanes o de esferitas son del orden de un 1 cm de diámetro.

La ingesta accidental de estos imanes por parte de los niños ha ocasionado accidentes fatales, razón por la cual y basándose en informes técnicos de la U.S. Consumer Product Safety Commission (CPSC), se ha prohibido su uso comercial en juguetes en los EE.UU (2010), Australia (2011) y algunos países como Nueva Zelanda (2012) prohibieron la importación de este tipo de material.

Los usos de los imanes permanentes a base de Nd, sin embargo, se mantienen con fines industriales, en particular en la industria automotriz.

El Nd y el Y se emplean en la construcción de láseres de Nd-YAG (*neodymium-doped yttrium aluminium garnet, con 1% de Nd(III), que presenta una emisión a 1,06 m*), que es un dispositivo muy versátil de uso frecuente en la vida diaria por su uso en medicina, en la industria y en el campo científico. Posee una emisión bien definida a 1064 nm.

En el campo de la medicina, se emplea de manera extensiva en oftalmología para el tratamiento de cataratas. Se le emplea con mayor frecuencia en modo pulsante, y se ha empleado para destruir tumores cancerígenos, en tratamiento de cálculos renales y vesiculares.

Otros lantánidos pueden contribuir a generar radiación láser en la región NIR e IR, los que se aplican en telecomunicaciones y en determinaciones ópticas, entre las que se incluyen la detección de contaminantes en la atmósfera, telemetría, cirugía, etc. [7].

Otros aspectos relacionados con las aplicaciones de las tierras raras se vinculan a sistemas fotovoltaicos, en particular en conversión de energía solar. Investigaciones en este campo realizadas hace más de una década muestran, por ejemplo, que el CeO<sub>2</sub> presenta propiedades similares a las del TiO<sub>2</sub> semiconductor que ha sido propuesto para la construcción de celdas fotovoltaicas [8]. Sin embargo, las propiedades fotoluminiscentes de estos elementos y sus compuestos son relevantes para sus aplicaciones en este campo. Son compuestos con una gran fotoestabilidad pero su bajo coeficiente de absorción es una de las limitaciones más significativas por lo que se necesitan fotosensibilizadores. El interés sobre el potencial de estos elementos en el desarrollo de sistemas fotovoltaicos. Este es un campo abierto a la investigación y el desarrollo, particularmente los que implican el uso de lantánidos en celdas solares sensibilizadas con pigmentos [9].

Distintos compuestos de lantánidos son de interés en la química farmacológica. Las propiedades farmacológicas cubren desde el uso en antieméticos, como agentes anticancerígenos, tanto como el uso de nanopartículas de complejos ternarios de estos elementos, etc.



Figura 3: Ejemplos de uso estándar de las tierras raras

Las aplicaciones de estos elementos con fines bioquímicos y farmacológicos están descritas en la literatura [10,11].

El desarrollo en el campo de la nanotecnología registrado en los últimos años ha permitido formular agentes antibacterianos que emplean especies inorgánicas, mostrando éstas una mayor estabilidad con la temperatura y la presión en comparación con los compuestos orgánicos tradicionales. Algunos resultados prometedores más recientes se describen a continuación.

Estudios básicos sobre el efecto de nanopartículas de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sobre cultivos de *S. aureus* han mostrado que la población bacteriana se reduce en un factor del orden del 25% después de 24 horas de tratamiento, mientras que en los ex-

perimentos sin estas partículas la población creció muy por encima del conteo estándar de unidades de formadoras de colonias ( $\text{ufc.mL}^{-1}$ ) [12] expresadas por unidad de volumen. La interpretación de los comportamientos observados está sujeto a discusión en la literatura.

Algunos autores sugieren que dada la similitud entre los iones  $\text{La}^{+3}$  y  $\text{Ca}^{+2}$  se puede interpretar por la sustitución de iones calcio (II) en las nucleasas del estafilococo, aunque no es la única explicación plausible. También se ha sugerido que la actividad bactericida se origina en la formación de radicales hidroxilos y superóxidos, los que pueden afectar moléculas biológicas presentes en las células. Se conoce que la capacidad de generar este tipo de radicales por acción de los óxidos de los lantánidos sigue el

orden  $\text{La}_2\text{O}_3 > \text{Nd}_2\text{O}_3 > \text{Sm}_2\text{O}_3 > \text{Yb}_2\text{O}_3 >> \text{CeO}_2$  [13].

Por otro lado, la acción bactericida puede también interpretarse sobre la interacción de nanopartículas cargadas positivamente con las paredes celulares cargadas negativamente. Sin embargo, estos efectos no son iguales para *E. coli* o *P. aeruginosa*, siendo materia de discusión el efecto de las nanopartículas de óxidos de tierras raras sobre estos organismos [14].

También se ha estudiado el efecto de las propiedades bactericidas de los complejos ternarios de  $\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{Pr}^{+3}$ ,  $\text{Nd}^{+3}$ ,  $\text{Sm}^{+3}$  y  $\text{Er}^{+3}$  con ácido *L*-aspartico y *o*-fenantrolina [14]. Este tipo de sistema ha mostrado propiedades bacteriológicas sobre *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Candida albicans*. Estos complejos son más eficientes sobre estas bacterias que los ligandos por separado.

Estos estudios recientes muestran el potencial de los complejos y nanopartículas de tierras raras en el desarrollo de agentes antibacterianos más eficientes.

## 7.- Reciclaje

La basura electrónica es una fuente importante de tierras raras. En Japón operan plantas de reciclado con valores de recuperación del orden de 300000 toneladas anuales. Otros países han promovido la creación de fábricas para recuperar tierras raras de lámparas fluorescentes, imanes y baterías. Los análisis de factibilidad en Francia por ejemplo indican que podrían recuperarse del orden de 200 toneladas anuales.

En el caso de las baterías usadas, es posible tratar óxidos de tierras raras mediante electrólisis de sales fundidas permitiendo obtener los metales con niveles de pureza del orden del 99 % y este material se vuelve a emplear en la construcción de nuevas baterías. Este tipo de procesos es encarado por empresas automotrices

japonesas como en el caso de Honda. La recuperación de tierras raras para su reciclado puede llegar hasta el 80% con los niveles de pureza indicados previamente.

### 8.- Aspectos ambientales

La extracción de los yacimientos, los procesos de refinación y el reciclado de estos elementos tiene consecuencias ambientales, lo que ha obligado a promover legislaciones de gestión de los mismos.

Estos minerales suelen venir asociados con actínidos radioactivos como el Th y el U que, después del tratamiento relativamente agresivo con ácidos relativamente poco amigables con el medio ambiente pueden volcarse en el ambiente y en aguas naturales con consecuencias no deseadas.

Algunos lantánidos presentan una baja a moderada toxicidad aguda mientras que en otros no se posee suficiente información sobre su impacto toxicológico, razón por la cual se recomienda que estos elementos y sus compuestos deban manejarse con cuidado.

La incorporación por vía intravenosa de lantánidos en seres humanos conduce a cuadros de toxicidad graves, particularmente por la interacción de los iones de  $\text{Ln}^{+3}$  con células que expresen canales del ión  $\text{Ca}^{+2}$ , pudiéndose observar cuadros de intoxicación aguda y crónica. En el último caso, los lantánidos pueden acumularse en el hígado y también en los huesos, con tiempos de permanencia variables en función del tipo de ión  $\text{Ln}^{+3}$ . El estudio de estos efectos y la manera de reducirlos es un campo abierto a la investigación [11].

### 9.- Características generales de las tierras raras y los lantánidos (Ln)

Los lantánidos integran el grupo de las *tierras raras* y en la tabla periódica se

ubican después del Ba en el sexto período (Ver Figura 1).

Sin embargo, los elementos escandio e itrio se agrupan entre las tierras raras. El itrio es el más abundante de este grupo de elementos. Esto se debe a que estos elementos están presentes en los depósitos minerales que contienen los lantánidos y por poseer propiedades químicas similares a aquellos.

El primer elemento del grupo es el lantano (La) con un número atómico  $Z=57$ . Su configuración electrónica puede escribirse como  $[\text{Xe}]5d^16s^2$ , expresando con el símbolo  $[\text{Xe}]$  a la configuración electrónica del gas noble precedente ( $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^65s^25p^6$ ). Como puede apreciarse, los estados 4f y 5d no están ocupados. En el lantano se ocupa un estado 5d, pero en el siguiente elemento, la estabilidad electrónica favorece que comiencen a completarse los estados 4f, lo que da lugar a 14 elementos entre el cerio (Ce,  $Z=58$ ) y el lutecio (Lu,  $Z=71$ ).

Estos elementos son relativamente abundantes en la naturaleza, siendo el mineral monacita una de las fuentes más importantes de obtención de algunos de ellos. La monacita es un fosfato mineral, particularmente  $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{CePO}_4$ ,  $\text{NdPO}_4$ , entre otros. La valencia +3 es la adoptada frecuentemente por los iones de lantanos en soluciones acuosas.

Algunos aspectos químicos generales de los lantánidos se describen a continuación. En la formación de enlaces los orbitales 4f no tienen una participación efectiva. Por otro lado, en la formación de iones complejos, son más frecuentes los ligandos aniónicos que posean, por ejemplo, oxígeno y flúor, por sus mayores electronegatividades. Los complejos iónicos son lábiles, mostrando una alta tendencia al intercambio de ligandos de la esfera de coordinación. Los números de coordinación de entre 8 y 10 son fre-

cuentes en sus complejos. En sus soluciones acuosas, el estado de oxidación +3 es el más frecuente. Sus iones, forman fácilmente hidratos del tipo  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]^{+3}$ , con n9 en los iones de La, ..., Eu y n8 en los iones de Dy...Lu. La energía de hidratación en valor absoluto es alta en comparación con otras especies trivalentes a consecuencias de su menor radio cristalino.

En sus complejos, los efectos de campo cristalino son débiles. No se observa la formación de enlaces múltiples entre los iones y sus ligandos, siendo poco frecuente la formación de compuestos organometálicos en estados de oxidación menores que +3. En soluciones acuosas, los iones divalentes  $\text{Ln}^{+2}$ , tienden a reducir al agua, mientras que los iones del tipo  $\text{Ln}^{+4}$  a oxidarla según los procesos

$$\text{Ln}^{+2}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Ln}^{+3}(\text{aq}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$$

$$2\text{Ln}^{+4}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ln}^{+3}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$$

De esta serie, el cerio, en el estado de oxidación IV ( $\text{Ce}^{+4}$ ) es la única especie estable en soluciones acuosas y es frecuentemente empleada en cursos básicos de química analítica. Este estado de oxidación es también observado en estado sólido.

Los complejos de los lantánidos presentan propiedades fluorescentes [15] y luminiscentes importantes que resultan de tránsitos entre estados f. Se tratan de transiciones bien definidas, las que se realzan cuando los ligandos son -dicetonas ésteres coronados, fenantrolina, etc. Estas propiedades constituyen la base de su empleo en la vida moderna.

Los lantánidos son ferromagnéticos, aunque poseen una temperatura de Curie (temperatura a la cual pierde sus propiedades magnéticas) menor que la que presentan otros materiales a base de óxido de hierro. Sin embargo, sus propiedades ferromagnéticas se basan en su

facilidad para formar aleaciones con metales como cobalto, hierro y níquel que presentan temperaturas de Curie más elevadas. Asimismo están caracterizados por una alta constante de anisotropía magnética, facilitando su magnetización en una dirección del espacio pero no en las otras direcciones. Las aleaciones de samario con Co o con Fe presentan temperaturas de Curie superiores a los 700-800 C.

Estas aleaciones son del tipo TR-Co<sub>5</sub>, (donde TR indica tierras raras, siendo Sm y Pr los más empleados), Sm<sub>2</sub>M<sub>17</sub>, (con M = Fe, Cu, Co, Zr, Hf,), o aleaciones que incluyen boro, cuya fórmula es del tipo TR<sub>2</sub>M<sub>14</sub>B (con TR = Nd, Pr, Dy ; M = Fe,Co). La intensidad del campo magnético asociado es elevada y puede ocasionar accidentes en los seres vivos, incluyendo quebradura de huesos, cuando partes de un individuo quedan atrapadas entre dos imanes o entre un imán y una placa de metal.

Estos materiales por sus propiedades ferromagnéticas son empleados en la fabricación de discos duros de computadoras y laptops, entre otros ejemplos [16].

## CONCLUSIÓN

La química de las tierras raras está en constante expansión debido a que sus compuestos presentan aplicaciones en campos que abarcan desde la microelectrónica hasta la biofarmacia. La literatura científica es muy abundante, incluyendo

la existencia de ámbitos específicos para la difusión de nuevos estudios, como lo es el Journal of Rare Earths de la editorial Elsevier y la serie Handbook of Physical and Chemistry of the Rare Earths editada en forma periódica desde 1980, entre otros.

En esta presentación se ha tratado de describir el papel relevante que poseen estos elementos en la sociedad moderna, tanto en la vida cotidiana como en los desarrollos tecnológicos experimentados en los últimos años.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] David R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition (Internet Version 2009)*, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL. §14-17.
- [2] J. Erik Jorpe, *Acta Chemica Scandinavica*, Carl Gustav Mosander, **14** (1960) 1681-1683.
- [3] C.H. Evans, *Episodes from the history of the rare earth elements*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1996. Ver también, R. E. Krebs, *The history and use of our earth's chemical elements*, Greenwood Press Westport, Connecticut, London, 2006.
- [4] <http://www.motorpasionfuturo.com/mecanica-eficiente/el-motor-del-nissan-leaf-2013-reduce-en-un-40-el-uso-de-tierras-raras>.
- [5] Y. Kato *et al.*, *Nature Geoscience*, **4** (2011) 535-539.
- [6] Markku Leskelä, Kaupo Kukli & Mikko Ritala "Rare-earth oxide thin films for gate dielectrics in microelectronics", *Journal of Alloys and Compounds* **418** (2006) 27-34.
- [7] S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bünzli. Rare earths: jewels for functional materials of the future, in *New Journal of Chemistry*, **35** (2011) 1165-1176.
- [8] A. Turkovi, Z. Cmjak Orel, *Journal: Solar Energy Materials and Solar Cells - Solar Energy Mater Solar Cells*, **45** (1997), 275-281.
- [9] S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bünzli. Rare earths: jewels for functional materials of the future, in *New Journal of Chemistry*, **35** (2011) 1165-1176.
- [10] C. H. Evans, *Biochemistry of the Lanthanides*, Springer Science+Business Media New York, 1990.
- [11] E.J. Baran, *La Nueva Farmacoterapia Inorgánica. XVIII. Compuestos de Lantánidos. Latin American Journal of Pharmacy (formerly Acta Farmacéutica Bonaerense)* **26** (2007) 626-34.
- [12] B. Balusamy *et al.*, Characterization and bacterial toxicity of lanthanum oxide bulk and nanoparticles, *Journal of Rare Earths*, **30**, (2012), 1298-1302.
- [13] K. B. Hewett *et al.* Effect of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> on the catalytic formation of OH radicals over La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Catalysis Letters*, **45** (1997) 125-128.
- [14] Y. Hui, *et al.* Synthesis, Characterization and Antibacterial Properties of Rare Earth (Ce<sup>+3</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>+3</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>) Complexes with L-Aspartic Acid and o-Phenanthroline, *Journal of Rare Earths*, **2** (2006).
- [15] L. Villata, E. Wolcan, M. Feliz, A.L. Capparelli, Solvent quenching of the <sup>5</sup>D<sub>0</sub><sup>7</sup>F<sub>2</sub> emission of Eu(6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octanedionate)<sub>3</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A*, **115** (1998) 185-189.
- [16] Per Enghag, *Encyclopedia of the Elements, Technical Data, History, Processing and Applications*, 2004 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA.