

# Los intrigantes elementos químicos conocidos como “Tierras Raras”. Historia e importancia

Verónica García Montalvo\*

## Resumen

¿Cuáles son los elementos químicos conocidos como *tierras raras* y a qué deben su nombre? En este contexto se presenta su historia y se da un vistazo a la enorme importancia de este grupo de elementos químicos en conmemoración el año internacional de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos 2019.

## Introducción

William Crookes, quien fuera uno de los científicos más importantes en la Europa del siglo XIX, inventor del tubo de rayos catódicos y descubridor del elemento químico talio, dijo una vez [1]:

“Las tierras raras nos desconciertan en nuestras investigaciones, nos desconciertan en nuestras especulaciones y nos persiguen en nuestros sueños. Se extienden como un mar desconocido ante nosotros, burlándose, mistificando y murmurando extrañas revelaciones y posibilidades.”

Un comentario suficientemente inusual para empezar a hablar de elementos químicos de la tabla periódica, uno de los íconos más importantes en la ciencia. Las *tierras raras* son los elementos químicos pesados ubicados en la primera fila del bloque *f* de la tabla periódica moderna (conocidos genéricamente como lantánidos o lantanoides) y la primera familia de los metales de transición (Grupo 3) mostrados en la Figura 1.

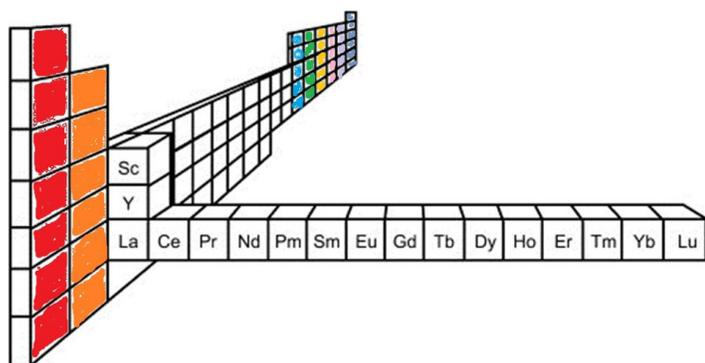


Figura 1. Tierras raras: Sc, Y, La (Grupo 3) y Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu (lantanooides) [Elaboración propia].

Para el tiempo en el que Dimitri Ivánovich Mendeléyev, padre de la tabla periódica, presentara su sistema periódico, solo seis de los diecisiete elementos pertenecientes a las *tierras raras* habían sido descubiertos (1869). Estos seis elementos y los que poco a poco se fueron conociendo, representaron un problema para todos los descubridores del sistema periódico, para quienes el hallazgo de una nueva tierra rara significaba un nuevo enigma. Esto debido a que cada una de las tierras raras mostraba un comportamiento químico muy similar, lo que hacía muy difícil asignarles alguna posición en los arreglos propuestos hasta entonces. Incluso las predicciones que hicieron Mendeléyev o Newland al respecto de elementos por descubrirse con altos pesos atómicos no se materializaron, al contrario de otras predicciones de Mendeléyev que sí lo hicieron y que fortalecieron el esquema propuesto, como el *eka-aluminio* (galio), el *eka-silicio* (germanio) o el *eka-boro* (escandio, que sí pertenece a las tierras raras). Mucho del fracaso se atribuye a la presencia de las desconcertantes tierras raras que no podían ser ubicadas correctamente [1].

El nombre de lantánidos viene del griego *lanthaneis* que significa “yacer escondido” y data del siglo XVIII. Estos elementos fueron conocidos inicialmente como *tierras raras* junto con el escandio, el itrio y el lantano (todos del Grupo 3). El término *tierras raras* se debe a que, inicialmente se identificaron como parte de un nuevo tipo de “tierra”, que era una referencia coloquial a los óxidos metálicos insolubles en agua. El término “raras” tiene su origen en la dificultad para lograr su separación del mineral madre y a la propia separación entre ellos en esa época, debido a sus amplias similitudes químicas. Algunos argumentan aún hoy, que fueron llamadas “raras” porque en un principio se presumía que eran escasos [2, 3] pero en realidad, históricamente era el tiempo de los descubrimientos y no había forma de cuantificar o imaginar la cuantificación de los nuevos elementos descubiertos. El hecho es que las *tierras raras* no son particularmente raras con relación a su abundancia, pues en su mayoría son más abundantes que metales tan conocidos como la plata, el oro, el platino o el mercurio.

En la actualidad, la reserva mundial de *tierras raras* se estima en alrededor de 150 millones de toneladas métricas en forma de óxidos, mientras que el consumo anual fluctúa entre 120,000 - 140,000 toneladas y va en aumento (2.2%) [4, 5]. Por otra parte, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) recomienda el nombre de *lantanooides* para los elementos que constituyen la primera fila del bloque *f*, sobre el de lantánidos, ya que éste hace una mejor referencia al parecido de estos elementos con el lantano sin incluirlo, porque el lantano no es parte del bloque *f* [6].

\*Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México  
vgrm@unam.mx

## La Historia

La historia de las *tierras raras* comienza en 1787 cerca de Estocolmo, Suecia, cuando Carl Axel Arrhenius, un oficial del ejército encontró una roca negra extraña a la que llamó *itterbite* por Ytterby (el nombre del pueblo más cercano) [2, 7]. El mineral llegó a manos de Johan Gadolin, un químico finlandés, en 1794, quien lo analizó y descubrió que se trataba de una mezcla de sílice con otra tierra desconocida (un posible óxido metálico), pero no se estableció si realmente se trataba de algún óxido hasta 1808. Gadolin (Imagen 1) llamó a la nueva tierra (óxido) *itterbia*, nombre que más tarde se acortó a *itria* y al mineral de origen se le llamó *gadolinita* en su honor.



Imagen 1. Johan Gadolin (1760 - 1852) [8].

Aproximadamente una década más tarde, Martin Klaproth, químico alemán descubridor del zirconio, uranio, titanio y cromo, encontró otro mineral al que llamó *cerita*, pero no fue él sino Jöns Berzelius, reconocido químico sueco, y el geólogo Wilhelm Hisinger, quienes aislaron y nombraron al óxido metálico aislado como *ceria*, en honor al asteroide Ceres recientemente descubierto y en alusión a lo que Klaproth había hecho al nombrar al uranio en honor al recién descubierto planeta Urano. Estos dos óxidos, *itria* y *ceria*, eran muy similares, pues no podían extraerse de ellos los metales correspondientes con las técnicas usuales de la época. El aislamiento del cerio a partir de la *ceria* ocurrió hasta finales de la década de 1830, cuando Carl Mosander, pupilo de Berzelius, logró descomponer el óxido usando vapor de potasio y aisló un elemento al que nombró *cerio* (Ce). Además, logró separar otra tierra (óxido) que se hallaba en pequeñas proporciones y la denominó *lantana* (del griego *λανθανεῖν*, “escondido, oculto”), mientras que al nuevo elemento químico que suponía formaba el óxido lo llamó *lantano* (La). También logró separar otro óxido de la *ceria*, la *didimia* (nombre derivado del vocablo griego para “gemelo”), pensando que contenía el elemento *didimio*, pero 44 años más tarde se demostró que no era un sólo óxido, sino que estaba formado en realidad por dos óxidos.

En 1844, Mosander se puso a trabajar con la *itria* (la misma de J. Gadolin, proveniente del mineral *gadolinita*) y encontró que se trataba de un óxido realmente complejo. Además del propio óxido de itrio, descubrió que las muestras de *itria* natural contenían óxido de cerio (*ceria*), óxido de *didimio* (*didimia*), óxido de lantano (*lantana*) y, lo más importante, dos óxidos desconocidos hasta entonces: uno amarillo al que denominó *erbia* y otro rosado al que llamó *terbia*. Tras años de muchos informes falsos de nuevas tierras,

estos dos últimos nombres se confundieron con otros supuestos óxidos y fue hasta 1860 que hubo que acordar formalmente los nombres que debían tener los óxidos realmente conocidos. Esto finalmente resultó en un intercambio de nombres entre los dos últimos óxidos de Mosander; la *erbia* se convirtió en *terbia* y viceversa [9].

Para facilitar el seguimiento de los descubrimientos de minerales, tierras y elementos presentamos un esquema de la procedencia de los descubrimientos (Figura 2).

El trayecto no fue sencillo, pues fue hasta finales de la década de 1870 que los químicos, entonces armados con nuevas técnicas, retomaron las investigaciones de las tierras raras. En 1878, Jean de Marignac, químico suizo, obtuvo nitrato de erbio, supuestamente puro, a partir del mineral *gadolinita*; al calentar éste hasta su descomposición, entonces pudo extraer con agua el ya conocido óxido de erbio (*erbia*), y además un nuevo óxido al que nombró *iterbia*. Al año siguiente, Lars Nilson, químico sueco, separó otra tierra más de la *iterbia*, a la que llamó *escandia* (en honor a Escandinavia) que está formada por el escandio (Sc). El mismo año, Per Cleve, otro sueco, logró aislar tres fracciones de la *erbia*, llamando a las dos nuevas *holmia* (en honor al nombre latino de Estocolmo) y *thulia* (por la legendaria tierra de Thule, nombre antiguo para Escandinavia). Estos óxidos eran los correspondientes óxidos de holmio (Ho) y tulio (Tu).

Poco después, Paul Émile Lecoq de Boisbaudran, químico francés, comenzó a aplicar la novedosa espectroscopía para analizar a las tierras raras y detectó un nuevo óxido en la ya conocida tierra *didimia*, al que llamó *samarita*, porque el mineral en el que estaba trabajando era llamado “*samarskita*” (encontrado por el coronel ruso Vasili Samarski-Bykhovets y nombrado en su honor). De este óxido se aisló el samario (Sm) que curiosamente es el primer elemento químico llamado en honor a una persona.

En 1886, Paul Lecoq aisló otra tierra de la inicial *samarita* y la llamó *gadolinia* en honor a Johan Gadolin por lo que el *gadolinio* (Gd, metal aislado de este óxido) fue el segundo elemento que recibió el nombre en honor a una persona. Ese mismo año, Paul Lecoq aisló otra tierra de la *holmia* y la llamó *disprosia*, del griego que

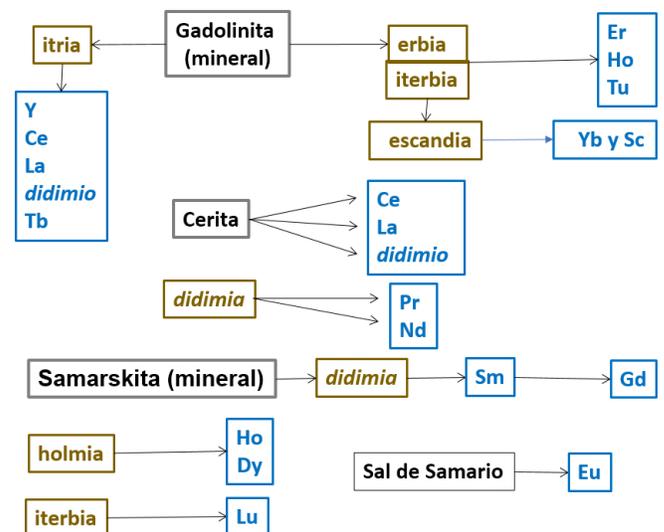


Figura 2: Esquema sobre el descubrimiento de las tierras raras. [Elaboración propia]

significa "difícil de alcanzar", que era el óxido de disprosio (Dy). En 1885, el austriaco Karl von Welsbach logró separar también de la *didimia* otros dos óxidos: la *praseodimia* ("didimia verde", en griego) y la *neodimia* ("nueva didimia" o "nuevo gemelo"); de ellas se pudo identificar a los lantanoides *praseodimio* (Pr) y *neodimio* (Nd).

Ya en el nuevo siglo, 1901, Eugène Demarçay aisló al europio de sales de samario (supuestamente puras), nombrando al nuevo elemento en honor al continente europeo. En 1907, Georges Urbain aisló al lutecio (Lu) que separó de la *iterbia* y que nombró así por el nombre en latín de París, en honor a su lugar de nacimiento [9]. La tenacidad de Urbain fue ejemplar; perfeccionó los procedimientos de separación de los óxidos de las tierras raras, por ejemplo, para la obtención de tulio muy puro, tuvo que realizar 15,000 cristalizaciones.

Al respecto de la ubicación de estos nuevos elementos en la tabla periódica, Georges Urbain viajó a Oxford para reunirse con Henry Moseley después de enterarse de su innovador trabajo sobre la dependencia de la secuencia de los elementos en la tabla periódica con la carga positiva del núcleo, o número atómico (van den Broek), hecho que descubrió gracias a su trabajo experimental midiendo la longitud de onda de los rayos X emitidos por los diferentes elementos. Según la historiografía, Urbain le entregó a Moseley una muestra que contenía una mezcla de tierras raras y lo desafió a identificar qué elementos estaban presentes. Después de aproximadamente una hora, se dice que Moseley sorprendió a Urbain al identificar correctamente la presencia de erbio (Er), tulio (Tu), iterbio (Yb) y lutecio (Lu) en la muestra del francés. La misma hazaña le había llevado a Urbain varios meses a través de métodos de análisis químicos. Urbain luego le pidió a Moseley que le dijera las cantidades relativas de los diversos elementos en la muestra y se sorprendió de nuevo al recibir una respuesta que coincidió casi exactamente con su laborioso análisis químico. El trabajo de Moseley mostró claramente que los elementos sucesivos en la tabla periódica tienen un número atómico mayor en una unidad. A partir de este hecho, comenzó a trabajar para resolver varias controversias sobre los aproximadamente 70 nuevos elementos que habían sido reclamados por varios químicos. Aclaró muchas disputas y logró identificar qué brechas quedaban por llenar en el sistema periódico hasta ese entonces, encontrando que había siete casos por descubrir correspondientes a los números atómicos 43,

61, 72, 75, 85, 87 y 91 que pertenecían a los desconocidos, hasta ese entonces, tecnecio (Tc), prometio (Pm), hafnio (Hf), renio (Re), astato (At), francio (Fr) y protactinio (Pa), respectivamente [1].

El único lantanoide que falta por reseñar es el elemento número 61, que finalmente se aisló analizando subproductos de la fisión del uranio generados en un reactor nuclear situado en Tennessee (EUA) y al que se dio el nombre de prometio (Pm) en honor al dios de la mitología griega que dio fuego al hombre [9]. Jacob A. Marinsky, Lawrence E. Glendenin y Charles D. Coryell, probaron su existencia en 1944, pero reivindicaron su descubrimiento hasta 1947, después de la Segunda Guerra Mundial.

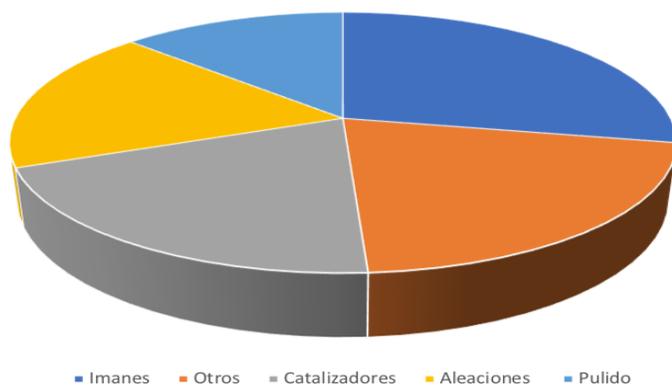
### Aplicaciones

Por mucho tiempo la química de los lantanoides giró alrededor de su descubrimiento y separación, pero después de esto quedó un poco rezagada ante el rápido desarrollo de la química moderna, hasta que poco a poco comenzó su ascenso. En 1969 C. C. Hinckley [11] informó sobre el uso de complejos paramagnéticos de Eu(III) para la resolución de los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN)  $^1\text{H}$ , que permitían que los espectros de resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  de 60 MHz cambiaran de señales sin rasgos distintivos a espectros de primer orden bien resueltos. Pero ya no tuvieron mayor desarrollo debido a la innovación de campos magnéticos elevados y técnicas multidimensionales en la espectroscopía de RMN.

El producto químico más importante, probablemente, fue el uso de la *zeolita* del tipo *faujasita* intercambiadora a base de lantanoides como catalizador de craqueo que se usa para refinar el petróleo crudo para obtener gasolina y otros combustibles [12-13]. Tales catalizadores son, desde un punto de vista económico, probablemente los catalizadores más exitosos jamás desarrollados.

En muchos aspectos de la industria automotriz, los lantanoides son cada vez más importantes. Se pueden encontrar en convertidores catalíticos y en aleaciones para imanes permanentes muy potentes y estables utilizados en los sistemas de frenos antibloqueo, bolsas de aire y motores eléctricos de los vehículos del futuro [14]. Los lantanoides se usan para teñir vidrios y cerámicas, y los siliciuros de lantanoides como cerio o samario mejoran la resistencia de los aceros de baja aleación (Figura 3). Hoy en día, se les puede encontrar en todas partes, como en las pantallas de televisión y los monitores de computadora que contienen fósforos de lantanoides. Las fibras de vidrio utilizadas para el transporte de datos contienen lantanoides, y nuestras oficinas y casas están iluminadas con lámparas luminiscentes basadas en lantanoides tricolor que ahorran energía. Los nuevos billetes del euro introducidos en Europa en 2002 están protegidos contra la falsificación por compuestos de Eu(III) que se iluminan por excitación con luz UV. El neodimio, por ejemplo, se utiliza en la producción de rubíes artificiales para láser y otros amplificadores de luz (Figura 4).

Las primeras aplicaciones médicas se convirtieron en realidad poco después del desarrollo de la resonancia magnética y la introducción de esta técnica en el diagnóstico médico. La Imagen por Resonancia Magnética (IRM) es una técnica de RMN que visualiza, con una resolución muy alta, la morfología del cuerpo. La intensidad en una imagen tridimensional refleja la intensidad de la señal de  $^1\text{H}$  RMN del agua en la parte correspondiente del cuerpo.



**Figura 3:** Consumo de tierras raras por uso final con base en peso, 2017. La categoría "aleaciones" incluye tanto a las tierras raras utilizadas para la aleación con acero, magnesio y aluminio (9%), como a las aleaciones utilizadas en las baterías de NiMH (9%) [10].

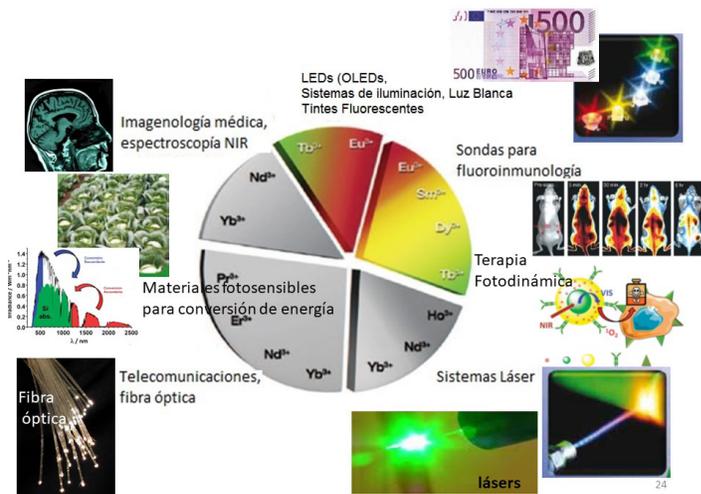
Las intensidades de estas señales y, en consecuencia, el contraste de las imágenes, dependen de la relajación magnética de los núcleos que puede mejorarse con compuestos paramagnéticos, y el ión Gd(III) es ideal para mejorar el contraste en las exploraciones de IRM. Se han desarrollado quelatos de Gd(III) [16] tan seguros para administración humana como una aspirina<sup>MR</sup>; hoy en día alrededor del 30% de las imágenes por resonancia magnética se realizan después de la administración de un agente de contraste basado en Gd(III).

En la actualidad, se están desarrollando agentes de contraste inteligentes que pueden informar parámetros como la concentración de enzimas, pH, pO<sub>2</sub> y temperatura. Los radioisótopos de los lantanoides muestran una variedad de características que son adecuadas para aplicaciones que van desde el diagnóstico con tomografía por emisión de positrones (TEM) hasta la radioterapia. Las propiedades luminiscentes de los lantanoides también se han utilizado en el diagnóstico médico, y se ha desarrollado una variedad de bioensayos y sensores luminiscentes que aprovechan las propiedades luminiscentes únicas de estos elementos [17].

Las aplicaciones de lantanoides aumentan a pasos agigantados hoy en día; de hecho, no se podría entender el mundo actual sin los lantanoides. Estos elementos son considerados prioritarios en la escena mundial por su enorme importancia científica y tecnológica, siendo parte esencial del futuro próximo y lejano del mundo en que vivimos [18].

## Referencias

- Scerri, E. R. (2006) *The Periodic Table: Its Story and Its Significance*, Oxford University Press: New York, pp 368.
- Krogt, P. van der. "The Discovery and Naming of the Rare Earths" *Elementymology & Elements Multidict*. 12 Dec. 2011. <https://elements.vanderkrogt.net/rareearths.php>
- Klinger, J. M.; A historical geography of rare earth elements: From discovery to the atomic age, *Extr. Ind. Soc.* **2015**, 2, 572–580. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2015.05.006>
- Abundance in Earth's Crust. WebElements.com. 9 marzo 2007. <https://web.archive.org/web/20070309033534/http://www.webelements.com/webelements/properties/text/image-flash/abund-crust.html> (visitado 13 de febrero de 2020).
- Paulick, H.; Machacek, E.; The global rare earth element exploration boom: An analysis of resources outside of China and discussion of development perspectives, *Resour Policy*, **2017**, 52, 134-153. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2017.02.002>
- Fluck, E.; New notations in the Periodic Table, *Pure&Appl. Chem.*, **1988**, 60, 431-436.
- En 1989, la ASM (Sociedad Americana de los Metales) colocó una placa a la entrada de la mina de Ytterby para conmemorar su importancia en la historia del descubrimiento de las "tierras raras".
- Johan Gadolin (1760-1852). De Lysippos-Trabajo propio, Dominio público, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=4401345> (visitado 13 de febrero de 2020).



**Figura 4:** Uso de las tierras raras por sus propiedades luminiscentes, incluidos en la categoría "otros" de la figura 3 [15].

9. Weeks, M. E.; Cap. XVI, *Discovery of the Elements*, Kessinger Publishing Reprints; **2003**, pp 230.

10. Elaborada con base en: Otro sueño: Tierras Raras en Argentina. Dónde están, qué son y para qué sirven. El dominio de China. <http://miningpress.com/nota/280658/otro-sueno-tierrasraras-en-argentina-donde-estan-que-son-y-para-que-sirven-eldominio-de-china> (visitado 15 de abril de 2020).

11. Hinckley, C. C.; Paramagnetic shifts in solutions of cholesterol and the dipyrindine adduct of trisdipivalomethanatoeuropium(III). A shift reagent, *J.Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 5160-5162.

12. Scherzer, J.; Ritter, R. E.; Ion-Exchanged Ultrastable Y Zeolites. Gas Oil Cracking over Rare Earth-Exchanged Ultrastable Y Zeolites. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1978**, 17, 219-223. <https://doi.org/10.1021/i360067a008>

13. Scherzer, V.; Octane-Enhancing, Zeolitic FCC Catalysts: Scientific and Technical Aspects, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1989**, 31,(3), 215-354. <https://doi.org/10.1080/01614948909349934>

14. Peters J. A.; Raber, J.; Periodic Table, The Lanthanides, *Chem. Eng. News* **2003**. <http://pubs.acs.org/cen/80th/print/lanthanides.html>.

15. Adaptada de: Armelao, L.; Quici, S.; Barigelletti, F.; Accorsi, G.; Bottaro, G.; Cavazzini, M.; Tondello, E. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 487–505.

16. Rogosnitzk M.; Branch, S.; Gadolinium-based contrast agent toxicity: a review of known and proposed mechanisms, *Biometals.*, **2016**; 29, 365–376. <https://doi.org/10.1007/s10534-016-9931-7>

17. Wang, X.; Chang, H.; Xie, J.; Zhao, B.; Liu, B.; Xu, S.; Pei, W.; Ren, N.; Huang, L.; Huang, W.; Recent developments in lanthanide-based luminescent probes, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 273–274, 201–212. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.02.001>

18. Murugesu M; Schelter, E. J.; Not Just Lewis Acids: Preface for the Forum on New Trends and Applications for Lanthanides, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55 (20), 9951–9953. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02353>