

Tierras raras: materiales avanzados

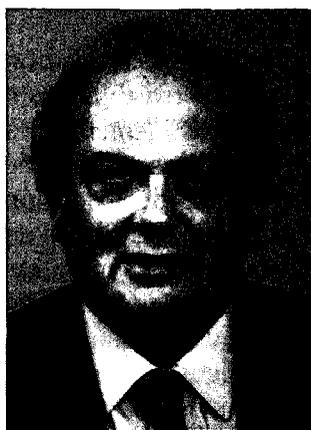
R. Sáez Puche^a, C. Cascales^b, P. Porcher^c y P. Maestro^d

^aDpto. Química Inorgánica, Fac. Ciencias Químicas, Universidad Complutense Madrid.

^bInstituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Madrid.

^cLaboratoire de Chimie Appliquée de l'État Solide, EMR 7574-CNRS, ENSCP, Francia.

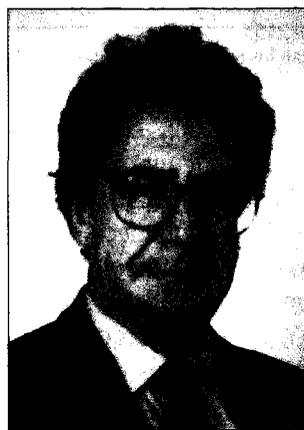
^dRhodia, 26 Quai Alphonse Le Gallo, 92210 Boulogne-Billancourt, Francia.



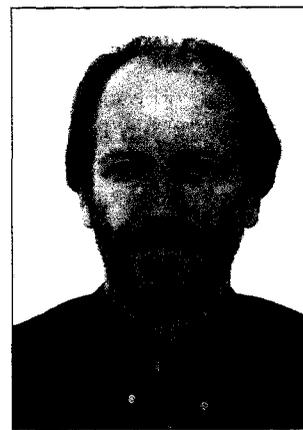
R. Sáez Puche



C. Cascales



P. Porcher



P. Maestro

INTRODUCCIÓN

Los materiales han formado parte de la humanidad y su desarrollo está íntimamente relacionado con la evolución y la historia del hombre. En este sentido, es interesante citar a Sir George Thomson, premio Nobel de Física en 1937, que denominó a nuestro siglo como la Edad de los Materiales en clara alusión a la denominación habitual de los periodos de la historia del hombre: Edad de Piedra, Edad del Bronce y Edad del Hierro, que hacen mención a los materiales característicos utilizados en estas épocas en la que la humanidad comienza a desarrollarse (1). Dicho de-

sarrollo, ha estado basado entre otros aspectos en la búsqueda de nuevos materiales que han contribuido de una manera manifiesta al desarrollo de su calidad de vida.

En este contexto, los materiales avanzados son materiales que el hombre ha comenzado a utilizar en los últimos 25 años y que como se discutirá posteriormente han provocado una auténtica revolución no solo industrial, sino que además, dichos materiales han irrumpido en la vida cotidiana dando lugar a una sensible mejora en lo que se ha denominado la calidad de vida.

En el diseño y fabricación de estos materiales avanzados o nuevos mate-

riales, los elementos químicos denominados genéricamente tierras raras han desempeñado un papel fundamental. De hecho, una gran mayoría de ellos poseen una tierra rara en su composición; aunque la mayoría de la sociedad e incluso un gran número de profesionales no poseen un conocimiento preciso de la naturaleza y propiedades de las tierras raras. Por ello, y antes de avanzar en este trabajo, vamos a dar una definición precisa de que se entiende por tierra rara. Las tierras raras están constituidas por un grupo de 17 elementos que se enmarcan en el grupo 3 de la Tabla Periódica, Figura 1, que poseen un comportamiento químico análo-

Los materiales avanzados son materiales que el hombre ha comenzado a utilizar en los últimos 25 años y que como se discutirá posteriormente han provocado una auténtica revolución no solo industrial, sino que además, dichos materiales han irrumpido en la vida cotidiana dando lugar a una sensible mejora en lo que se ha denominado la calidad de vida.

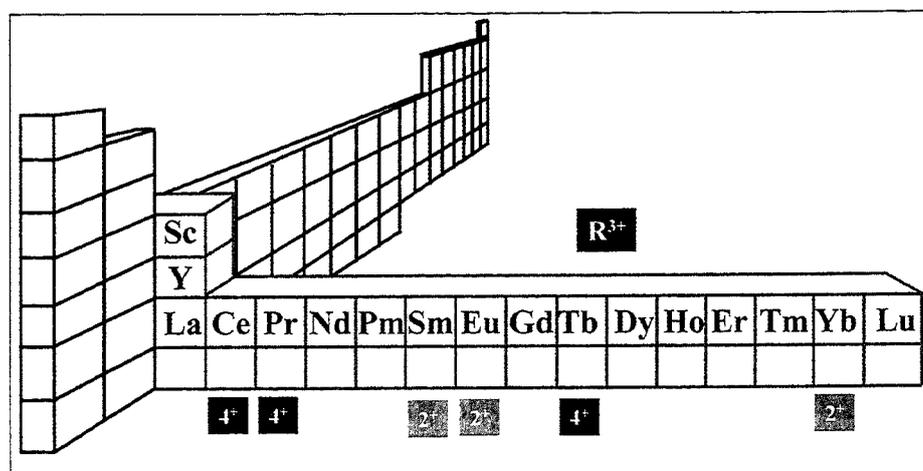


Figura 1.- Tabla Periódica en la que se indican los estados de oxidación más frecuentes de las tierras raras.

sar del La (nº atómico 57) al Lu (nº atómico 71). El itrio y el escandio, como se ha comentado anteriormente, están en el mismo grupo del Sistema Periódico y presentan el estado de oxidación trivalente como más estable, y además poseen un radio iónico semejante a los lantánidos, lo que les confiere a ambos elementos propiedades químicas muy similares y por ello es frecuente y sobre todo en el caso de itrio encontrarlo asociado en los diferentes minerales de los lantánidos.

Aunque el estado de oxidación más frecuente es el trivalente; sin embargo, en algunos elementos es posible estabilizar otros estados de oxidación. El estado de oxidación 4+ presenta una cierta estabilidad en el caso del Ce, Pr y Tb; mientras que, el estado de oxidación 2+ se ha encontrado en algunos compuestos de Eu, Yb y Sm, Figura 1

DESCUBRIMIENTO DE LAS TIERRAS RARAS

El descubrimiento de la primera tierra rara tuvo su origen en 1787 cuando el lugarteniente de artillería

go, aunque sus propiedades físicas son muy diferentes. Están constituidos por los elementos comprendidos entre el La con número atómico 57 y el Lu cuyo número atómico es 71, junto con el elemento de número atómico 21 que es el Sc y el Y de número atómico 39. La Tabla Periódica mostrada en la Figura 1 es habitual y conocida por la comunidad científica dedicada al estudio de los diferentes aspectos de las tierras raras y en ella se ha conseguido integrar estos elementos junto con los actínidos, con el resto de los elementos químicos dejando de aparecer como un apéndice en las Tablas Periódicas tradicionales.

Las propiedades de las tierras raras están íntimamente relacionadas con sus configuraciones electrónicas. La configuración que presentan es [Xe]6s²4fⁿ con la excepción de La, Gd y Lu cuya configuración es [Xe]6s²5d¹4fⁿ en los que n toma los valores de n=0, 7 y 14 que corresponden a las configuraciones de orbitales f vacía, semillena y llena, ver Tabla I. El estado de oxidación más estable es el trivalente y por tanto posee la configuración [Xe] 4fⁿ, lo que implica que las propiedades que presentan estos elementos van a depender en gran medida de las características de la parte radial de la función de onda de los orbitales 4f, cuya representación se recoge en la Figura 2. Como puede observarse, se trata de orbitales con un gran poder de penetración que se encuentran apantallados por los orbitales

más externos, 5s² y 5p⁶ y como consecuencia de ello presentan el efecto del campo del cristal, resultante de la interacción con los iones vecinos, sumamente bajo. Ello justifica las propiedades magnéticas y ópticas características que presentan estos elementos y los compuestos de los que forman parte.

Otro importante aspecto derivado de la configuración electrónica, es la denominada contracción lantánida, que es la disminución progresiva y gradual del tamaño de estos átomos al aumentar el número atómico y pa-

Tabla I. Configuraciones electrónicas de las tierras raras TR neutras y trivalentes, y radios iónicos de las TR³⁺ octacoordinadas

Número atómico	Nombre y símbolo	Configuración electrónica		Radio iónico (Å)
		TR	TR³⁺	
21	Escandio, Sc	[Ar]3d¹4s²	3d⁰	1.010
39	Itrio, Y	[Kr]4d¹5s²	4d⁰	1.159
57	Lantano, La	[Xe]4f⁰6s²	4f⁰	1.300
58	Cerio, Ce	[Xe]4f¹5d¹6s²	4f¹	1.283
59	Praseodimio, Pr	[Xe]4f³6s²	4f³	1.266
60	Neodimio, Nd	[Xe]4f⁴6s²	4f⁴	1.249
61	Promecio, Pm	[Xe]4f⁵6s²	4f⁵	1.233
62	Samario, Sm	[Xe]4f⁶6s²	4f⁶	1.219
63	Europio, Eu	[Xe]4f⁷6s²	4f⁷	1.206
64	Gadolinio, Gd	[Xe]4f⁷5d¹6s²	4f⁷	1.193
65	Terbio, Tb	[Xe]4f⁹6s²	4f⁹	1.180
66	Disproscio, Dy	[Xe]4f¹⁰6s²	4f¹⁰	1.167
67	Holmio, Ho	[Xe]4f¹¹6s²	4f¹¹	1.155
68	Erbio, Er	[Xe]4f¹²6s²	4f¹²	1.144
69	Tulio, Tm	[Xe]4f¹³6s²	4f¹³	1.134
70	Yterbio, Yb	[Xe]4f¹⁴6s²	4f¹⁴	1.125
71	Lutecio, Lu	[Xe]4f¹⁴5d¹6s²	4f¹⁴	1.117

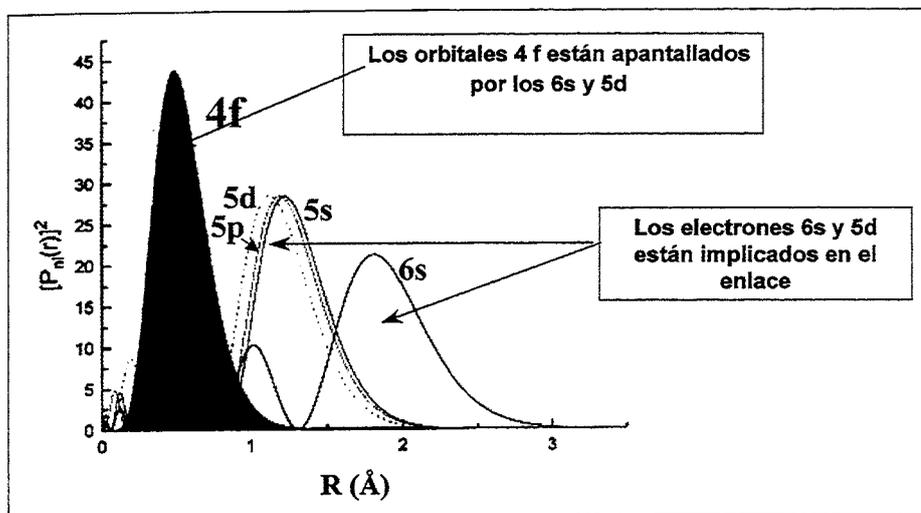


Figura 2.- Representación de la distribución radial de los orbitales atómicos en función de la distancia al núcleo. (Wybourne 1965).

sueco C.A. Arrhenius encontró un feldespato en Ytterby, pequeño pueblo situado a 30 Km de Estocolmo, por ello a este mineral se le dió rápidamente el nombre de ytterbita. En 1792 Johan Gadolin, profesor de la Universidad de Turku, comenzó a estudiar la composición de la ytterbita y después de cuidadosos análisis llegó a la conclusión de que este mineral estaba compuesto por 31 partes de sílice y 38 partes de un mineral de color negro que contenía un óxido refractario de un elemento desconocido que recibió el nombre de itrio.

Los resultados de Gadolin fueron corroborados en Alemania y Francia por M.Klaproth y L.N. Vauquelin respectivamente, que sugirieron que el mineral ytterbita debería llamarse gadolinita que es el nombre con el que se le conoce actualmente.

A lo largo del siglo XIX y comienzos del XX se lleva a cabo el descubrimiento de las diferentes tierras raras y existen trabajos recientes (2-4) en los que de una manera detallada y sistemática se recogen los eventos y caminos seguidos en estos descubrimientos, que evidentemente escapan al contenido de este trabajo. En la Figura 3 publicada recientemente por Niinisto (3,5), se recoge de modo esquemático la fecha del descubrimiento de las diferentes tierras raras y sus autores. El último elemento estable fué el lutecio, descubierto en 1907 por Georges Urbain. Aunque, en

la década de los veinte existen varios grupos de investigación que proclaman el descubrimiento del elemento de número atómico 61 que estaría comprendido entre el Pr y el Nd, la

prueba definitiva de la existencia de este elemento no se tuvo hasta la segunda guerra mundial, cuando J.A. Marinsky y col aislaron el elemento 61, cuyo peso atómico es de 147, de los productos de fisión del Pa que la IUPAC aceptó que fuera nombrado como prometio al que se asignó el símbolo Pm. Este mismo elemento, se detectó como ultratrazas en la naturaleza por O.Erämetsa en 1965 (6) y posteriormente confirmado por otros grupos de investigación (7,8). La detección de Pm por Erämetsa, requirió la utilización de 20 Tm de óxidos de tierras raras obtenidos de un mineral de apatito, con lo que obtuvo una fracción de Pm de 82 mg que equivalía solo al $4.5 \cdot 10^{-17}\%$ en Pm de la muestra original. Una concentración análoga de Pm fue obtenida por Meier y col. (9) posteriormente en una muestra de gadolinita.

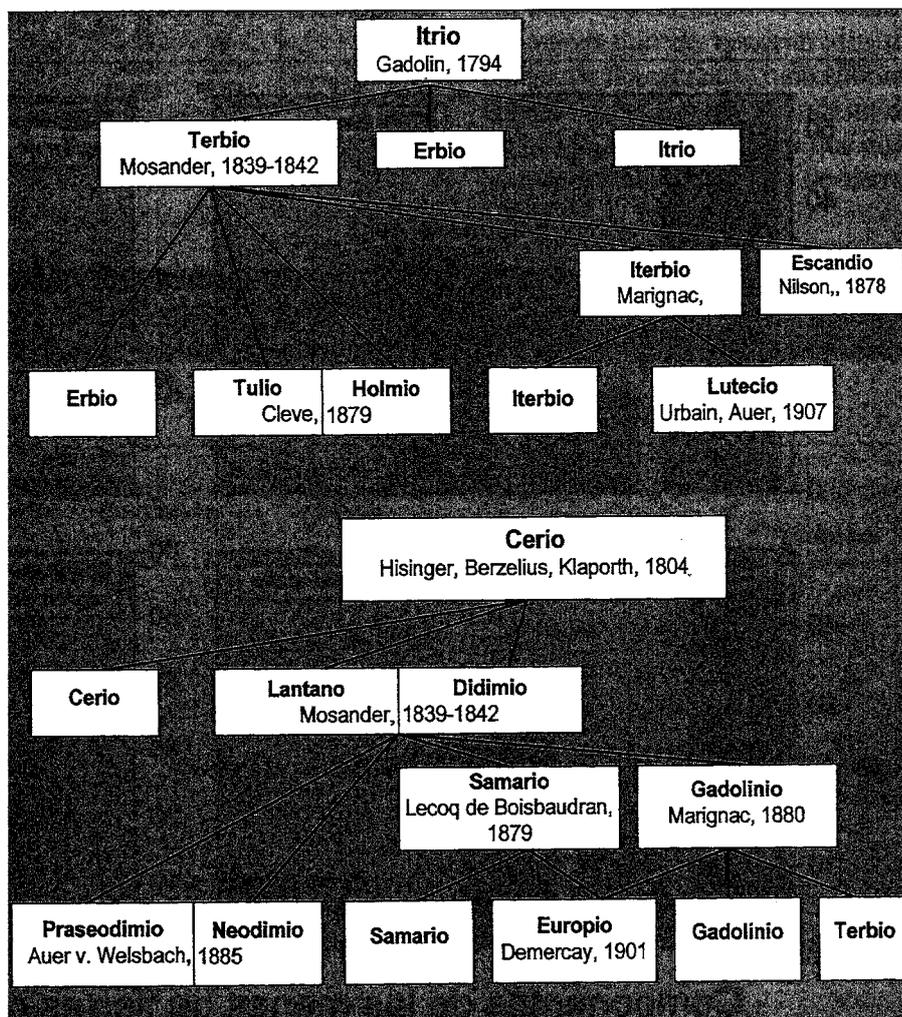


Figura 3.- Esquema de la separación de las diferentes tierras raras a partir de minerales de itrio y cerio. (3,5)

ESTADO NATURAL Y MÉTODOS DE OBTENCIÓN

Actualmente se conocen más de 200 minerales en los que las tierras raras entran en su composición (10); ello es indicativo de que estos elementos no son raros, sino que al contrario son mucho más abundantes que otros bien conocidos y se encuentran en una cantidad de alrededor del 0.08% en la corteza terrestre. El cerio que es el elemento más abundante de las tierras raras ocupa el puesto 25 entre los 78 elementos estables y comunes; mientras que el Lu, uno de los menos abundantes de las tierras raras se sitúa en el puesto 61. El cerio es más abundante en la corteza terrestre que el Cu; y el La, y Nd más que Pb, Ni y Co e incluso los más raros como son Tm y Lu son más abundantes que los elementos de la mena del platino, siendo el Tm cuatro veces más abundante que la plata.

Aunque como se ha mencionado anteriormente, son numerosos los minerales de tierras raras; actualmente, como menas industriales de estos elementos se utilizan a gran escala la monazita, la bastnasita, el xenotimo en pequeñas cantidades, siendo la loparita la mena utilizada que posee una concentración menor de metales. Los elementos de tierras raras existen también como iones absorbidos en arcillas en China donde se encuentran reservas de más de 10MTm, expresados en contenido como óxidos de composición RO. En estos yacimientos, las tierras raras suponen una concentración entre el 0.08 y 0.15% del mineral y al estar los yacimientos en superficie su extracción es fácil y rentable. Estos yacimientos poseen una gran importancia en la obtención de los lantánidos situados en la parte media de la serie y de los más pesados.

La monazita, que es un ortofosfato de tierra rara y torio (RTh)PO₄,

es el mineral más abundante, constituye un subproducto de la ilmenita que acompaña al circón en las arenas de la playa. Los yacimientos más importantes están situados en Australia, India, Brasil, Malasia, Tailandia, África del Sur, China y USA.

La bastnaesita es un fluorocarbonato, R₂FCO₃, que al igual que la monazita posee un contenido mayoritario de las denominadas tierras raras céricas o elementos lantánidos ligeros (La-Nd) su composición se muestra en la Figura 4. Presenta un contenido en Eu relativamente elevado, y las explotaciones más importantes se encuentran en Mongolia y en Mountain Pass (California). En este último yacimiento, el mineral que posee un contenido inicial del 7-10% en óxidos de tierras raras se enriquece hasta un 60% por flotación. La mina de Baiyunebo situada a 135 Km al Norte de Baotou (Mongolia) es el yacimiento de tierras ra-

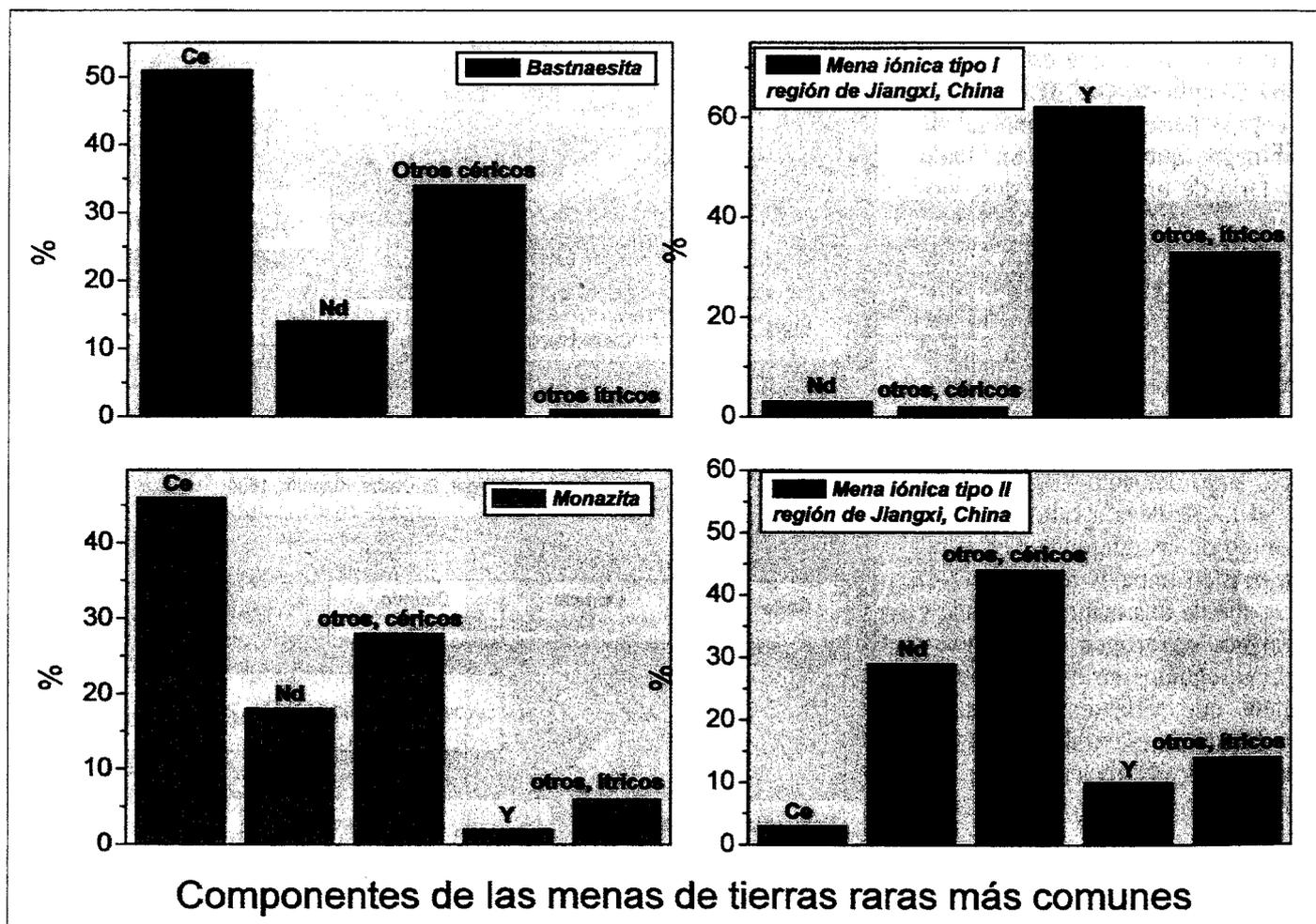


Figura 4.- Composición de las menas más comunes de tierras raras.

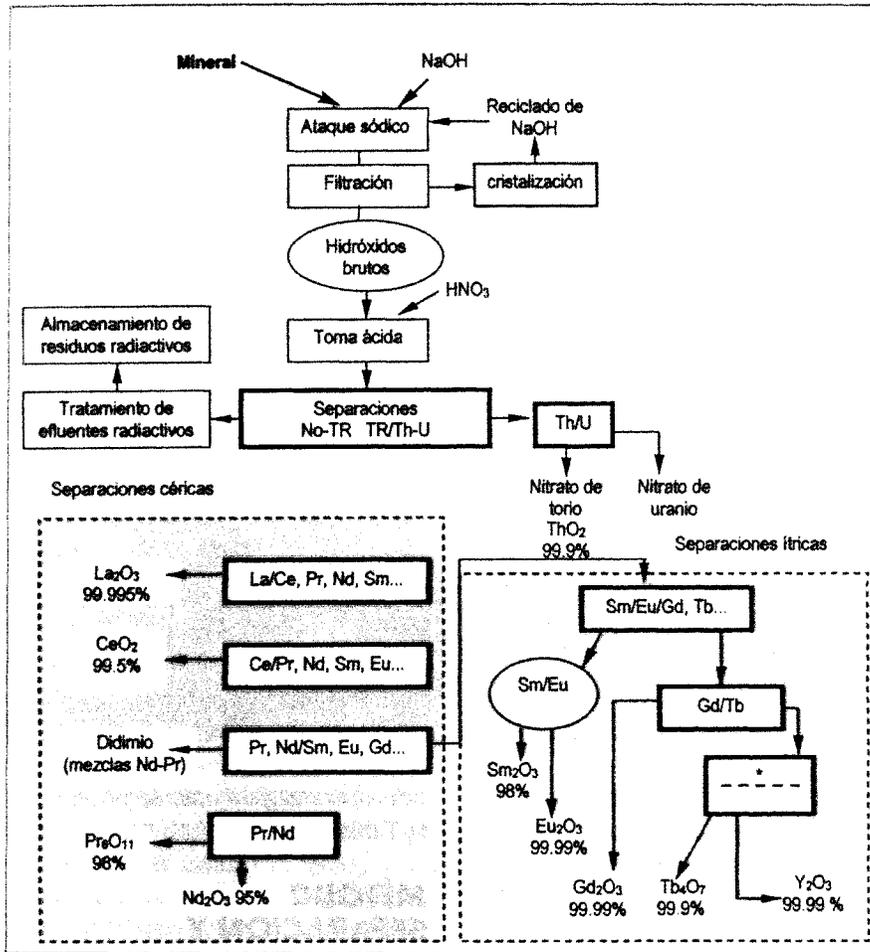


Figura 5.- Esquema del procedimiento utilizado por Rhodia Terres Rares para la separación de las tierras raras.

ras más grande del mundo, las reservas confirmadas son de 35 MTm, pero podrían ascender a 100 MTm expresadas como óxidos RO, siendo R la tierra rara.

El xenotimo es un ortofosfato de tierras raras ítricas, que contiene pequeñas cantidades de céricas y torio. El yacimiento más importante de este mineral se encuentra en Guangdong (China) y la riqueza en RO alcanza los 200g m³ de mineral. Sin embargo, es un mineral que hoy día no se utiliza debido al alto contenido en Th y U que presentan una alta radiactividad. La Figura 4 recoge las composiciones medias de estos tres minerales.

La loparita es un niobiotitanato de tierra rara localizado en la Península de Kola en Rusia del que se obtienen concentrados de alrededor del 32% en óxidos de tierras raras ligeras o céricas.

En los años ochenta se descubrió un nuevo tipo de concentrados de óxidos de tierras raras como subproductos de arcillas en el Sudeste de China (Xunwu y Longnam) que contienen alrededor de 0.2% de tierras

Tabla II. Distribución típica de las tierras raras en los principales concentrados de menas del mercado

Óxidos de Tierras raras		Minerales			Concentrados químicos (China)		
		Monazita	Bastnaesita	Xenotimo	Apatito		
					Kola	Xunwu	Longman
Tierras céricas	Lantano	23,9	32	0,5	25,2	30	2,2
	Cerio	46,0	19	5,0	46,3	7,0	1,0
	Praseodimio	5,1	4,4	0,7	3,9	7,5	1,0
	Neodimio	17,4	13,5	2,2	14,2	30	3,5
Tierras ítricas	Samario	2,5	0,5	1,9	1,72	6,0	2,3
	Europio	0,05	0,1	0,2	0,53	0,5	0,2
	Gadolinio	1,50	0,3	4,0	1,61	4,0	6,0
	Terbio	0,04	0,01	1,0	0,12	0,4	1,1
	Disprosio	0,69	0,03	8,7	0,15	2,0	7,5
	Holmio	0,05	0,01	2,1	0,11	0,4	1,7
	Erbio	0,20	0,01	5,4	0,15	1,0	4,5
	Tulio	0,01	0,02	0,9	0,02	0,3	1,0
	Iterbio	0,12	0,01	6,2	0,08	0,6	3,5
	Lutecio	0,04	0,01	0,4	0,01	0,3	0,5
	Itrio	2,4	0,1	60,8	4,90	10,0	64,0
	Torio	6,7	0,35	0,8			
	Uranio	0,28	<0,05	1,2			

raras bajo la forma de iones absorbidos que se recuperan por lixiviación con la ayuda de soluciones salinas. Como se puede observar en la Figura 5, la composición de estos concentrados químicos varía notablemente; mientras que en Xunwu, los óxidos mayoritarios corresponden a elementos ligeros, los lantánidos más pesados se encuentran en los yacimientos de Longnam. En la Tabla II se recogen las composiciones de los diferentes minerales mencionados anteriormente.

El escandio es un elemento poco común que fue descubierto en 1833 por Cleve y ocupó la posición vacante de la Tabla Periódica que Mendeleef había denominado "ekaboro". En 1910, Eberhardt y Mayer demostraron, mediante técnicas espectroscópicas, la presencia de trazas de escandio en más de 800 minerales (11). La similitud del radio iónico y de la electronegatividad del Sc^{3+} con otros cationes mucho más abundantes en la naturaleza como por ejemplo Fe^{2+} , Zr^{4+} , Mg^{2+} , etc., justifica la facilidad que posee para reemplazarlos lo que explica su amplia dispersión en la naturaleza.

Aunque, el escandio se considera formalmente una tierra rara, sin embargo, posee un radio iónico, $Sc^{3+}=0,88$ A, menor que el más pequeño de los lantánidos, $Lu^{3+}=1,00$ A(12); y ello justifica que no haya seguido a los demás elementos del grupo en las sucesivas transformaciones geológicas y se encuentre en minerales diferentes del resto de las tierras raras.

Las dificultades asociadas en la determinación analítica del Sc han contribuido a la existencia de una variedad dispersa de datos sobre la abundancia de este elemento; sin embargo, las cifras más recientes la sitúan entre 5-6x 10⁻⁴% comparable a la de otros elementos conocidos como el As y mayor que Sb, Ag y Au. (13) Aunque se han catalogado 627 compuestos de escandio, solo existe un mineral en el que el escandio es mayoritario la thorveita, $Sc_2Si_2O_7$, que posee un contenido

Tabla III. Producción minera mundial, reservas confirmadas y reservas estimadas

	Producción minera		Reservas confirmadas	Reservas estimadas
	1998	1999		
<i>Australia</i>	-	-	5.200.000	5.800.000
<i>Brasil</i>	1.400	1.400	280.000	310.000
<i>Canadá</i>	-	-	940.000	1.000.000
<i>China</i>	65.000	65.000	43.000.000	48.000.000
<i>India</i>	2.700	2.700	1.100.000	1.300.000
<i>Malasia</i>	350	250	30.000	35.000
<i>Sudáfrica</i>	-	-	390.000	400.000
<i>Sri Lanka</i>	120	120	12.000	13.000
<i>Países de la antigua URSS</i>	2.000	2.000	19.000.000	21.000.000
<i>USA</i>	5.000	5.000	13.000.000	14.000.000
<i>Otros países</i>	-	-	21.000.000	21.000.000
<i>Total mundial (redond.)</i>	76.600	76.500	100.000.000	110.000.000

en Sc_2O_3 del 35-42%. No obstante, el Sc_2O_3 se obtiene como subproducto del procesado de la davidita, $(La, Ce) (Y, U, Sc, Fe) (Ti, Fe)_{20} (O, OH)_{38}$ de donde se extrae el uranio, aunque este mineral contenga solo 0,02% de Sc_2O_3 . La ausencia de fuentes ricas de escandio y las dificultades de su separación lo hacen escaso y caro lo que explica en gran medida la poca información sobre este elemento realmente raro y sus compuestos se posee.

RESERVAS Y PRODUCCIÓN DE TIERRAS RARAS

Las reservas de tierra raras se estiman en una cantidad que sobrepasan los 100 MTm expresadas en óxidos de composición RO. China es el país que posee las mayores reservas de minerales que suponen el 50% en relación al resto de los países del mundo, como se puede observar en la Tabla III. En dicha Tabla se recogen asimismo, la producción de RO en los diferentes países y es preciso destacar que en el año 1996 se alcanzó el record de extracción de mineral y en los años posteriores la producción ha mostrado una tendencia a dismi-

nuir ligeramente como se observa en la Tabla III.

MÉTODOS DE SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN

La estrecha analogía entre estos elementos en lo referente a su comportamiento químico, hace que el proceso de extracción y posterior separación y purificación a partir de los diferentes minerales en los que se encuentran asociados, sea tedioso y complicado. De hecho, no ha sido hasta la segunda mitad del siglo XX cuando el aislamiento de estos elementos a nivel industrial ha sido posible y ello ha marcado el inicio de la incorporación de los mismos a diferentes procesos industriales.

Se han descrito numerosos métodos de preparación y separación de tierras raras y existe una amplia información en la bibliografía (2, 14), por lo que su descripción claramente escapa al contenido de este trabajo; sin embargo, y a modo de ejemplo ilustrativo nos parece interesante describir en cierto detalle el procedimiento industrial seguido en el tratamiento de los minerales por Rhodia Terres Rares en sus instalaciones de La Rochelle (Fran-

Tabla IV. Métodos de preparación de los metales de las tierras raras

La Ce Pr Nd	<i>Electrolisis de los cloruros o fluoruros fundidos o calcioterapia</i>
Y Gd Tb Lu	<i>Calcioterapia de los cloruros o fluoruros, y posterior destilación y condensación a estado cólido</i>
Dy Ho Er	<i>Calcioterapia o litioterapia* de los fluoruros, y posterior sublimación</i>
Sm Eu Tm Yb	<i>Lantanoterapia en el transcurso de la cual la tierra rara destila</i>
	<i>(*) Reducción metalotérmica</i>

cia), en donde se consiguen aislar tierras raras con un índice de pureza que puede superar incluso el 99,999%. El esquema de los procesos llevados a cabo en la separación se recoge en la Figura 5. Dicho proceso, comienza con un ataque básico del mineral que da lugar a diferentes hidróxidos de tierras raras, que posteriormente se solubilizan con ácido nítrico y las sucesivas operaciones se llevan a cabo en medio nitrato. El primer paso consiste en separar los elementos que no son tierras raras como son las impurezas de otros elementos y los elementos radiactivos torio y uranio que se encuentran en este mineral. La posterior separación de las diferentes tierras raras tiene lugar mediante un proceso continuo que utiliza la extracción con diferentes disolventes en diferentes etapas. En el caso concreto de Rhodía en la planta de La Rochelle en algunos casos la separación final implica más de 1500 etapas.

En la Figura 5, se recogen las fracciones de las diferentes tierras raras obtenidas a lo largo de los procesos

de extracción. Como se puede observar, la separación da lugar a los sesquióxidos R_2O_3 que se utilizan como punto de partida para la obtención de los diferentes elementos. La obtención de los metales no es tarea fácil, ya que poseen elevados puntos de fusión, son reductores y además presentan una gran reactividad en estado fundido y a ello es preciso añadir el alto grado de estabilidad que presentan los óxidos R_2O_3 obtenidos que constituyen los materiales de partida. En la Tabla IV se recogen los métodos de preparación más frecuentes utilizados en la obtención de estos elementos en estado metálico.

PERSPECTIVA HISTÓRICA DE LAS TIERRAS RARAS

Antes de describir las aplicaciones más importantes en las que estos elementos están implicados, nos ha parecido conveniente mencionar aún de forma esquemática las etapas y acontecimientos más relevantes que han tenido lugar a lo largo de la his-

toria de las tierras raras. En este sentido, se ha seguido una clasificación análoga a la propuesta por K.A. Gschneider al abordar el estudio de las tierras raras en su utilización en metalurgia (15). En este sentido, nos parece conveniente distinguir tres etapas: Etapa Inicial (1787-1950), Etapa de Desarrollo (1950-1970) y una última etapa que hemos denominado Edad de Oro de las tierras raras que comienza en 1970 y continúa actualmente. Algunos de los acontecimientos más importantes se recogen en la Tabla V.

La Etapa Inicial tuvo su comienzo en 1794 con el descubrimiento del itrio por Gadolín, y a lo largo de este periodo se descubren el resto de las tierras raras con la excepción del prometio que tuvo lugar en una etapa posterior. A partir de los espectros de Rayos X, se deduce a comienzos de siglo que los lantánidos tienen que ser 15 elementos y se acuña el término "contracción lantánida" (16). Tienen lugar hallazgos importantes en el estudio de las propiedades físicas de estos elementos como es el ferromagnetismo del Gd (17) y la superconductividad en el La. (18). Por otra parte, en este periodo, tienen lugar las primeras aplicaciones industriales de los lantánidos como en el caso del uso del material denominado "misch-metal-iron" (aleación tierras raras ligeras-hierro) en la fabricación de piedras de mechero, del que fué pionero Auer von Welsbach (19). El propio Auer descubrió la utilidad de la mezcla de óxidos de cerio y torio en la envoltura incandescente utilizada en los quemadores de gas del alumbrado público que se utilizó hasta los años cincuenta en la mayoría de los países desarrollados.

El fin de este periodo viene marcado por la separación de estos elementos mediante intercambio iónico. Estos trabajos, iniciados en el contexto del proyecto Manhattan, son los

La etapa que hemos denominado de Desarrollo ha estado marcada por los esfuerzos realizados en la preparación de compuestos y elementos de tierras raras de una gran pureza.

Tabla V. Perspectiva histórica de las tierras raras

Acontecimientos más relevantes que tuvieron lugar en la Etapa Inicial (1794-1950)

1794	Descubrimiento por J. Gadolin del itrio en Ytterby
1827	Preparación del primer metal de las tierras raras, el Ce
1908	Primera aplicación de las tierras raras, la aleación tierras raras-hierro (mischmetal-iron) como piedra de mechero
1925	Se acuña el término "contracción lantánida"
1935	Descubrimiento del ferromagnetismo en Gb
1937	Descubrimiento de la superconductividad en La
1947	Descubrimiento del modo de separar lantánidos con números atómicos consecutivos (Proyecto Manhattan). F.H. Spedding y col. consiguen obtener industrialmente elementos de las tierras raras con gran pureza

Hechos relevantes acontecidos durante la Etapa de Desarrollo (1950-1970)

1953	Desarrollo de los métodos de reducción de R_2O_3 para obtener metales en estado puro
1961	Descubrimiento del efecto laser $Sm^{2+}:CaF_2$ y $Nd^{3+}:CaWO_4$
1963	Último elemento de las tierras raras en ser preparado en estado metálico el Pm radiactivo
1966-1967	Preparación de los imanes permanentes YCo_5 y $SmCo_5$
1969	Primeras aplicaciones de las tierras raras en magnetismo, óptica, pigmentos, etc.

Acontecimientos importantes en la Edad de Oro (1970 hasta la fecha)

1970	Descubrimiento de la especial capacidad de absorción de hidrógeno de la familia de materiales de $LaNi_5$
1971	Utilización del Eu en la fabricación de la lámpara tricolor
1980	Aplicación de $PrNi_5$ en refrigeradores de muy baja temperatura
1984	Descubrimiento del $Nd_2Fe^{14}B$
1986	Preparación de los superconductores de alta temperatura crítica $La_{1-x}Ba_xO_4$ e $YBa_2Cu_3O_7$
1998	Descubrimiento de la magnetorresistencia gigante en $La_{1-x}Ca_xMnO_3$
2000	Celebración en Madrid de la 4th International Conference on f-elements ICFE4

que indujeron a Spedding y colaboradores a mejorar el método de intercambio iónico y consiguieron algunos kilogramos de metales de tierras raras de una gran pureza (20), lo que marcó el inicio de la producción industrial de los mismos y ello supone el fin de este periodo.

La etapa que hemos denominado de Desarrollo ha estado marcada por los esfuerzos realizados en la preparación de compuestos y elementos de tierras raras de una gran pureza. Se llevaron a cabo ensayos de reducción de sesquióxidos R_2O_3 a partir de los cuales se obtuvieron elementos con una pureza del 95-98% a finales de los años sesenta, y a finales de esta etapa se consiguen elementos cuya pureza es superior incluso al 99,99%. Estos avances permitieron a los cien-

tíficos la preparación de materiales en los que el estudio de sus propiedades proporciona datos muy interesantes que les hace susceptibles de ser utilizados en algunas aplicaciones tecnológicas que comienzan a desarrollarse en esta época. Baste citar como ejemplo clásico el descubrimiento del alto poder termoiónico del LaB_6 (21), utilizado posteriormente en la fabricación de filamentos en microscopios electrónicos. La preparación de aleaciones de $SmCo_5$ (22), así como el descubrimiento de los fósforos para aplicaciones en pantallas de televisión en color y lámparas fluorescentes junto con el efecto láser del Sm^{2+} y Nd^{3+} en diferentes matrices, abrieron los futuros caminos para las aplicaciones de las tierras raras en la preparación de materiales magnéticos y

ópticos. Otros acontecimientos importantes se recogen en la Tabla V, pero antes de pasar a la siguiente etapa es preciso destacar el importante papel que ha desempeñado tanto en el desarrollo tecnológico como científico el Journal of the Less Common Metals cuya publicación se inicia en 1959, y que de un modo periódico y continuo ha sido el marco internacional en el que se han ido publicando los avances más significativos que han tenido lugar en el campo de las tierras raras. De un modo acertado y para evitar el anacronismo que implicaba su nombre, la mencionada publicación sigue vigente pero con el nombre de Journal Alloys and Compounds desde el año 1992.

Como se puede observar en la Tabla V, en la que se recogen algunos de los eventos más importantes en el periodo de tiempo que hemos denominado Edad de Oro, se trata de una época en la que las tierras raras se incorporan a muchos de los materiales que hombre utiliza en su vida cotidiana y cuyo estudio abordaremos seguidamente en la segunda parte de este trabajo.

Dado el elevado número de descubrimientos que han tenido lugar en este último periodo y aún a riesgo de omitir hechos importantes conviene mencionar los más significativos. Entre estos cabe destacar, la preparación del $LaNi_5$ (23) y su habilidad para absorber grandes cantidades de hidrógeno lo que le convierte a este material en un buen candidato para el almacenamiento del mismo. Otro evento importante fué la preparación de nuevos imanes permanentes de Nd-Fe-B (24), a los que nos referiremos posteriormente y no sería exagerado afirmar que ha sido uno de los más importantes en el siglo actual debido a las implicaciones tecnológicas que han derivado de sus aplicaciones. En el año 1980 utilizando un sistema de desmagnetización adiabática de dos etapas consiguieron temperaturas del orden de $40\mu K$, y uno de los componentes más importantes del dispositivo fue una aleación $PrNi_5$ (25). En los últimos años, han sido

numerosos los descubrimientos y a modo de ejemplo baste recordar la preparación de los nuevos superconductores de alta temperatura denominados "BaLaCuO" e "YBaCuO" en 1986 (26,27) así como los denominados materiales magnetorresistentes basados en la perovskita $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (28).

Estamos seguros de que muy especialmente en la última etapa, ha habido numerosos acontecimientos que no se han recogido en este trabajo; sin embargo, la consulta de las referencias bibliográficas que se citan permitirá al lector adquirir una visión mucho más amplia de la mostrada en este trabajo por motivos obvios de extensión.

LAS TIERRAS RARAS COMPONENTES DE MATERIALES AVANZADOS

Las tierras raras han sido, sin duda alguna, los elementos que mayor incidencia han tenido en la preparación de los nuevos materiales. Por ello, no resulta extraño que una gran mayoría de los materiales que utilizamos en la vida cotidiana posean en su constitución una tierra rara y como ejemplo de ello cabe mencionar: pantallas de TV, equipos de sonido, lámparas fluorescentes, automóviles, pilas de combustible, imanes permanentes, catalizadores, etc.

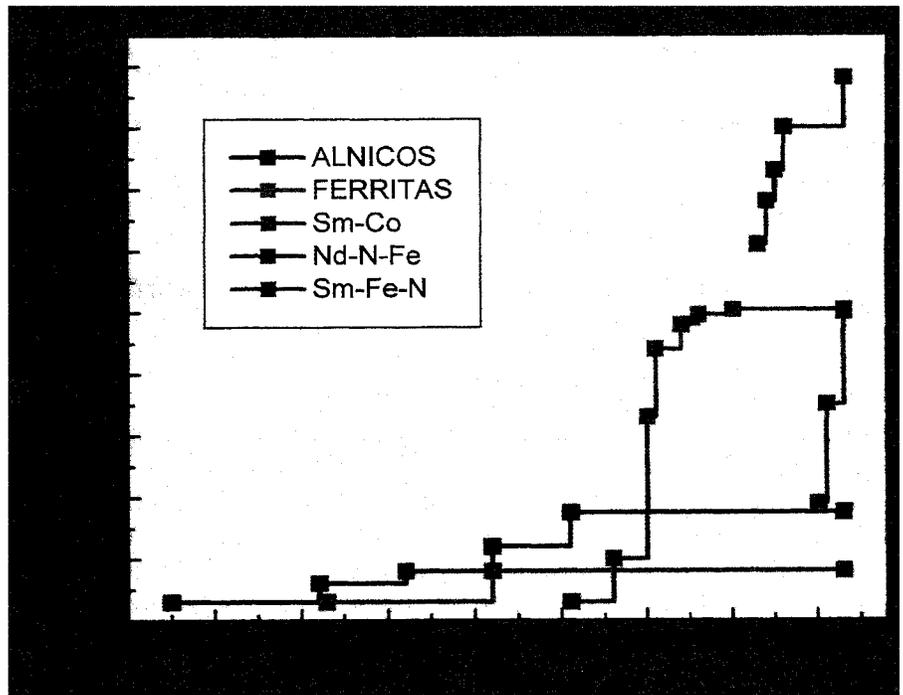


Figura 7.- Evolución de los imanes permanentes a lo largo del siglo XX.(32).

Por ello, en esta segunda parte del trabajo, describiremos algunos ejemplos representativos de materiales avanzados cuya tecnología y preparación ha tenido lugar en el último tercio del presente siglo; que es cuando ha sido posible disponer de cantidades suficientes de tierras raras de elevada pureza para ser utilizadas en procesos industriales y más concretamente en el campo de las denominadas nuevas tecnologías

En la Figura 6 se recogen las aplicaciones industriales en las que estos elementos están implicados, junto con el consumo relativo de los mismos.

1. Imanes permanentes

Los imanes permanentes son materiales ferromagnéticos duros que han experimentado un gran auge en los últimos años, en que se han incorporado en una gran cantidad de dispositivos que utilizamos en la vida cotidiana.

En un sentido amplio, un imán es un material capaz de almacenar energía y esta energía viene dada por el producto $(Br \times Hc)_{max}$, donde Br es la denominada imanación remanente y Hc es el campo coercitivo. Como se puede observar en la Figura 7, en el primer tercio del siglo XX los imanes permanentes eran aceros y aleaciones metálicas y tiene lugar el inicio de la preparación de ferritas. Todos estos materiales presentan valores muy bajos del producto $(Br \times Hc)_{max}$ para la creciente demanda y exigencias que requerían su utilización en los diferentes campos del desarrollo tecnológico que tiene lugar en la segunda mitad de este siglo. En este sentido, las tierras raras ofrecen una alternativa decisiva en la mejora de

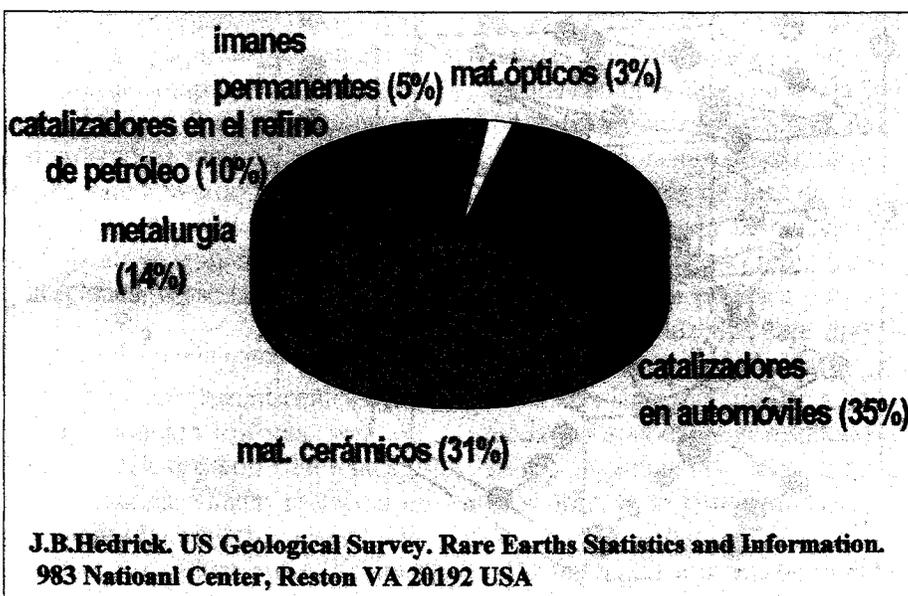


Figura 6.- Consumo relativo de las tierras raras en sus diferentes aplicaciones.

En los años ochenta se produjo un encarecimiento más especulativo que real en el precio del cobalto materia prima clave en la fabricación de estos imanes, lo que obligó a las empresas dedicadas a su fabricación de estos materiales a la búsqueda de nuevos imanes permanentes en los que el cobalto no estuviera presente y el material resultante tuviera un precio competitivo.

propiedades buscadas. En efecto, las tierras raras poseen propiedades magnéticas excepcionales; presentan constantes de anisotropía magneto-cristalina dos órdenes de magnitud superiores a la del hierro, que dan lugar a valores elevados del Hc. Por otra parte, los momentos magnéticos intrínsecos de la mayoría de las tierras raras superan a los de los elementos de transición clásicos como hierro, cobalto y níquel que conducen a valores altos de Br. Sin embargo, las tierras raras poseen un inconveniente muy importante asociado al carácter interno de los orbitales 4f, permanecen paramagnéticos a la temperatura ambiente, con la excepción del gadolinio cuya temperatura de Curie es de 293K. Este último aspecto, supone una limitación seria para su uso como imanes permanentes. A partir de 1960 y para solventar estas limitaciones se inician varios trabajos de investigación en los que las tierras raras se combinan con elementos de transición que poseen elevadas temperaturas de Curie, como por ejemplo Fe y Co y se consiguen preparar aleaciones $\text{SmCo}_5/\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (29), que resultan ser excelentes imanes permanentes con temperaturas de Curie superiores a 700°C y valores de $(\text{Br} \times \text{Hc})$ de hasta 250 KJ/m³, tres veces superior al AlNiCo que era el mejor imán permanente hasta el año 1967. Este descubrimiento, produjo una gran actividad en la fabricación de imanes que permiten almacenar energías magnéticas elevadas en imanes de pequeño volumen, lo que rápidamente dio lugar a la denominada miniaturización de dispositivos tales como motores y dispositivos audiovisuales entre los que cabe destacar el

los primeros auriculares miniaturizados de uso común hoy día.

En los años ochenta se produjo un encarecimiento más especulativo que real en el precio del cobalto materia prima clave en la fabricación de estos imanes, lo que obligó a las empresas dedicadas a su fabricación de estos materiales a la búsqueda de nuevos imanes permanentes en los que el cobalto no estuviera presente y el material resultante tuviera un precio competitivo. En el año 1984 de modo si-

multáneo la General Motors en USA y la Sumitomo en Japón descubren un nuevo material de fórmula $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ que posee un valor de $(\text{Br} \times \text{Hc})_{\text{max}}$ superior a 450 KJ/m³ el valor más elevado conseguido hasta ese momento (30). Rápidamente se produce su incorporación al proceso industrial y actualmente es el mejor imán permanente utilizado en la fabricación de diferentes dispositivos magnéticos. En la Figura 8, se ha representado la estructura magnética de este material

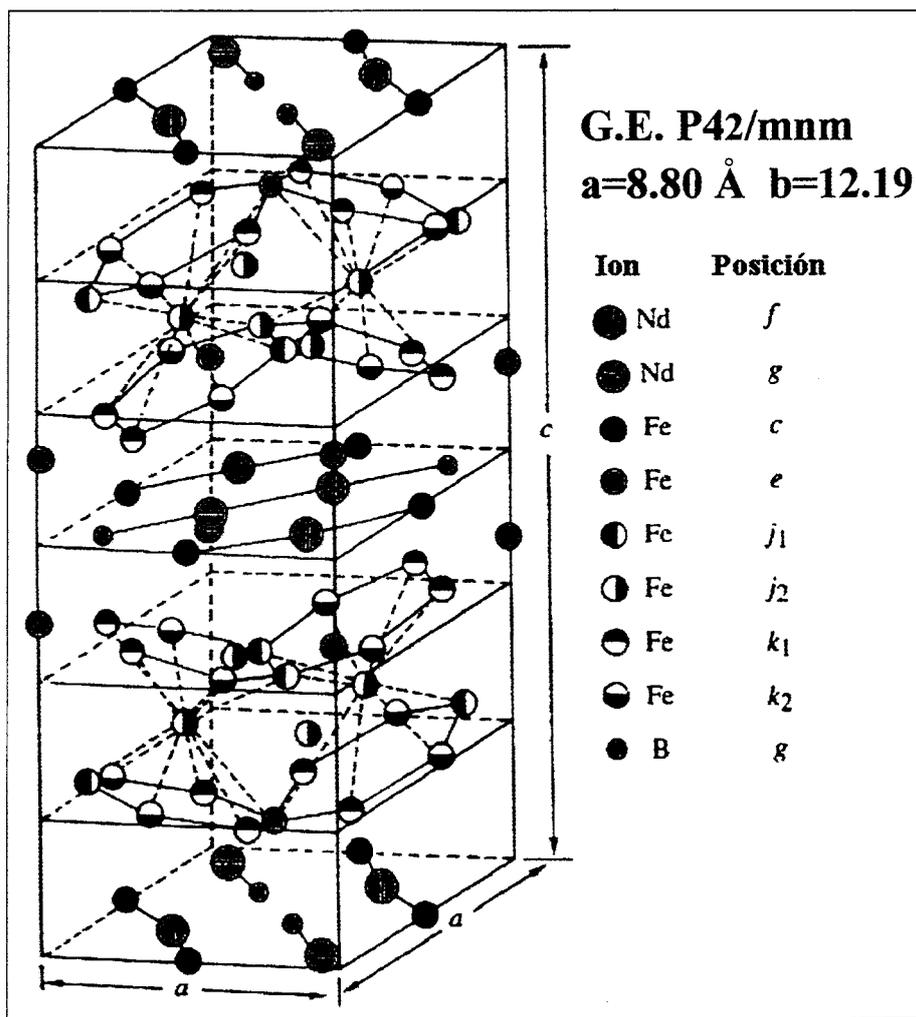


Figura 8.- Estructura cristalina del $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.(31)

(31). Hace solo algunos años se ha descubierto una nueva generación de imanes permanentes basados en nitruros de tierras raras, SmFeN , que son buenos candidatos para ser explotados comercialmente en un futuro próximo (32).

Recientemente, se han preparado aleaciones de elementos de transición y tierras raras basadas en Gd, Tb-Co, Fe que han sido utilizadas en el registro magnetoóptico presentando densidades sumamente elevadas del orden de 20Mbit/cm^2 , que han permitido la fabricación de minidiscos cuya grabación y lectura se lleva a cabo con un laser (33).

2. Materiales ópticos basados en compuestos de tierras raras

Un material óptico se puede definir como un sólido que presenta fenómenos de interacciones (absorción, emisión, refracción, etc) en el margen óptico correspondiente a radiaciones con longitudes de onda comprendidas entre 200nm (ultravioleta) y $3\mu\text{m}$ (infrarrojo cercano). Constituyen un amplio grupo de materiales que pueden clasificarse en los siguientes tipos: luminiscentes, láseres, pigmentos y fibra óptica. En la preparación de los mismos las tierras raras son los elementos responsables de las propiedades que presentan, y en la mayoría de los casos se incorporan como dopantes y constituyendo solo un pequeño porcentaje en peso de la composición global del material óptico. Por ello, aunque son numerosos los materiales enmarcados en este apartado el consumo de tierras raras de muy alta pureza es de solo el 3% con respecto a otras aplicaciones, vease la Figura 6.

2.1. Materiales luminiscentes

Los materiales luminiscentes denominados también fósforos, son sólidos que excitados con diferentes tipos de energía, emiten radiación en la ventana del espectro electromagnético comprendida entre 200nm y $3\mu\text{m}$. La fuente de excitación utilizada frecuentemente se emplea para clasi-

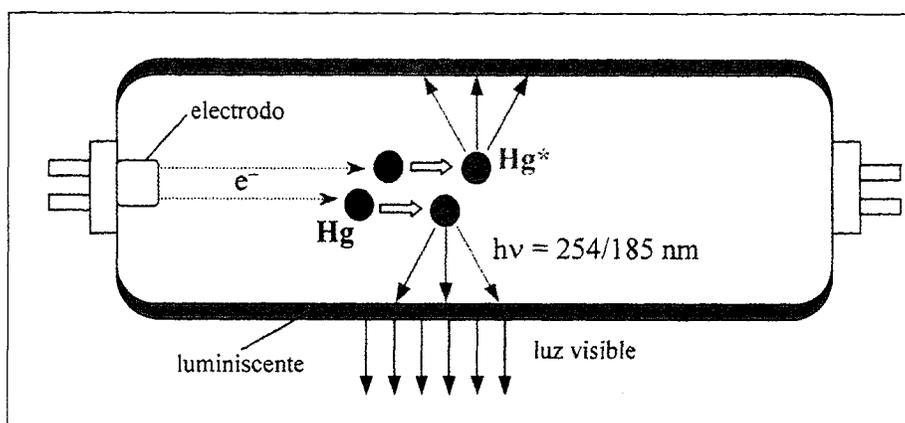


Figura 9.- Esquema de un tubo fluorescente.

ficar a su vez a los diferentes materiales luminiscentes (33).

La preparación de estos materiales y en general de casi la totalidad de los materiales ópticos requiere la utilización de tierras raras de gran pureza. Y por ello el desarrollo a escala industrial de estos materiales ha tenido lugar a partir de 1960, cuando se consiguen preparar estos elementos en estado muy puro a nivel industrial.

Tal vez una de las aplicaciones más conocidas de las tierras raras sea su utilización en sistemas de iluminación en las denominadas lámparas fluorescentes. Si bien, este tipo de iluminación se popularizó a partir de 1927, cuando en la Exposición Mundial de San Francisco se iluminó el Golden Gate con el material luminiscente $(\text{Zn,Be})_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$. Sin embargo, no fué hasta el año 1971, tras numerosas investigaciones, cuando casi simultáneamente Koedam en la Philips y Thornton en Estados Unidos con la incorporación de grupos luminóforos (emisores de luz) de tierras raras consiguen una iluminación de gran calidad pudiendo reproducir la luz del sol con la puesta a punto de la denominada luz día. Este tipo de iluminación se consigue con las denominadas lámparas tricolores en las que la luz emitida es el resultado de la emisión simultánea de los tres colores primarios: azul- 450nm , verde- 556nm y rojo- 610nm .

De un modo esquemático describiremos los procesos que tienen lugar en tubo fluorescente para producir el

efecto de iluminación, ver Figura 9. Un tubo fluorescente está lleno con un gas noble a una presión de 400Pa y además contiene vapor de mercurio a una presión de solo 0.8Pa . Al producirse la descarga eléctrica los átomos de mercurio pasan a un estado excitado, que en un posterior proceso de desexcitación emiten radiación ultravioleta ($\lambda=254\text{nm}$ y 185nm), que produce la excitación seguida de la luminiscencia de los materiales depositados bajo la forma de una fina película en la superficie externa del tubo. En el caso de las lámparas tricolores mencionadas anteriormente estos materiales luminiscentes son: rojo- $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, verde- $(\text{Ce,Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$, azul- $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$.

Además de la calidad que presentan este tipo de sistemas de iluminación es preciso señalar la obtención de rendimientos superiores a 100lumen/W , lo que unido a su duración hace que estos dispositivos sean los más rentables y económicos medios de iluminación que existen actualmente.

Otra aplicación importante de los luminóforos basados en tierras raras es su utilización en las denominadas pantallas intensificadoras de rayos X. En 1896, un año después del descubrimiento de Röntgen; Pupin propuso como material luminiscente el CaWO_4 en la fabricación de pantallas intensificadoras de rayos X, y durante 75 años ha sido el material utilizado para tal fin. Aunque es bien conocido que, los rayos X pueden impresionar placas fotográficas; sin embargo, la ob-

Cuando la activación del material luminiscente se produce mediante rayos catódicos, como ocurre en el caso de las pantallas de TV, tiene lugar el fenómeno de catodoluminiscencia.

tención de una radiografía con resolución suficiente para poder emitir un diagnóstico requiere tiempos de irradiación demasiado prolongados con el consiguiente riesgo para la salud del paciente. Por ello, se requiere la utilización de materiales luminiscentes que reduzcan el tiempo de exposición tres órdenes de magnitud. En estos dispositivos el material luminiscente es activado mediante la absorción de rayos X y el posterior fenómeno de luminiscencia tiene lugar emitiendo luz visible que es la que produce de una forma eficaz y rápida la impresión de la placa fotográfica, que se encuentra entre dos láminas del material luminiscente. En los últimos 20 años se han investigado nuevos materiales con objeto de mejorar esta técnica, y el clásico CaWO_4 ha sido sustituido por nuevos materiales en los que los grupos luminóforos son tierras raras. Entre los mejores fósforos utilizados actualmente para esta aplicación, cabe destacar los siguientes materiales: $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}^{3+}$ (verde), LaOBr:Tm^{3+} y $\text{YTaO}_4\text{:Nb}$ o Tm (azul).

Cuando la activación del material luminiscente se produce mediante rayos catódicos, como ocurre en el caso de las pantallas de TV, tiene lugar el fenómeno de catodoluminiscencia. En el caso concreto de las pantallas de TV, el color rojo se obtiene mediante el oxisulfuro de itrio dopado con Eu^{2+} ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{:S:Eu}^{2+}$ 3%). Gracias al carácter casi monocromático de la emisión del europio en la parte roja del espectro electromagnético, la calidad del rojo obtenido mejora al obtenido inicialmente cuando el material usado era ZnS:Ag . El problema de saturación del color tiene menos importancia para el verde y el azul, puesto que el ojo posee mas sensibilidad en esta zona y estos dos

colores primarios se obtienen utilizando como luminiscentes $\text{ZnS:Ag}(\text{Cl})$ (azul) y $(\text{ZnCdS})\text{:Cu}^+\text{Al}^{3+}$ (verde).

La investigación en el campo de la mejora de propiedades luminiscentes utilizando diferentes matrices dopadas con distintos lantánidos es un área muy activa y de gran interés actual debido a la demanda de aplicaciones cada vez más importantes como es la fabricación de monitores de ordenador de alta calidad, de grandes pantallas en las denominadas TV de proyección, pantallas planas, iluminaciones especiales, etc.

Al lector interesado en las aplicaciones de tierras raras como materiales luminiscentes se le recomienda la consulta de la excelente monografía publicada por de G. Blasse y B.C. Grabmaier (34).

2.2. Pigmentos

Los pigmentos inorgánicos en general están basados casi exclusivamente en óxidos de los elementos de transición (35, 36). Sin embargo, el empleo de compuestos de elementos pesados, como cobalto, cadmio, cromo y plomo por citar algunos, les confiere un cierto grado de toxicidad, por lo que en los últimos 30 años se han intentado sustituir por otros menos contaminantes. En este sentido, y dado el gran incremento existente en la utilización de estos materiales que han llegado a crear problemas de contaminación medio ambiental, en la mayoría de los países desarrollados se comienzan a elaborar leyes que limitan y posiblemente en un futuro próximo prohíban el uso de muchos de ellos. Por ello, la utilización de compuestos de tierras raras, teniendo en cuenta la prácticamente nula toxicidad de estos elementos, ofrece perspectivas muy interesantes

en la búsqueda de nuevos pigmentos. De hecho, algunos elementos lantánidos como el praseodimio en el compuesto $\text{Zr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{SiO}_4$ (Pr 3%), que posee la estructura tipo zircón, es uno de los mejores pigmentos amarillos en la industria cerámica. Más recientemente aún, en el año 1996 cabe mencionar la utilización de una de las variedades polimórficas sesquisulfuro de cerio, $\sigma\text{-Ce}_2\text{S}_3$, bajo el nombre comercial de Neolor como pigmento rojo en la coloración de plásticos y pinturas en Europa, Japón y USA, donde de modo progresivo está sustituyendo al clásico sulfoseleniuro de cadmio ($\text{SSe})\text{Cd}$ (37). La producción bajo el nombre de Neolor, de Rhodia Terres Rares, inicialmente es de 500 Tm/año e incluye una gama variada de colores que van desde el marrón claro pasando por el naranja hasta el rojo.

2.3. Láseres

Los láseres constituyen un grupo importante de los nuevos materiales en los que las tierras raras desempeñan un papel fundamental. La versatilidad y aplicabilidad de las tierras raras como láseres derivan de sus propiedades espectrales. El gran número de niveles de energía asociados a las diferentes configuraciones electrónicas $4f^n$ de los iones trivalentes de las tierras raras, R^{3+} , les hace susceptibles de ser utilizados en el bombeo óptico, así como las líneas estrechas de emisión $f-f$ son los factores más importantes que favorecen su aplicación en sistemas láser. Se ha observado emisión láser en tres tierras raras en estado de oxidación R^{2+} y nueve en R^{3+} que se encuentran como dopantes en diferentes matrices de sólidos cristalinos y amorfos y en líquidos. Pueden funcionar en régimen continuo y pulsa-

do y emiten en un amplio margen de longitudes de onda en el infrarrojo, visible y ultravioleta. El Nd^{3+} constituye el ion más importante en este campo y se han descrito más de 100 cristales, numerosos vidrios y líquidos que presentan este efecto y emiten con longitudes de onda comprendidas entre 0,8 y 1,8 μm . Sin lugar a dudas, el láser más conocido y utilizado lo constituye el denominado YAG de neodimio que corresponde al granate de composición $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopado con concentraciones menores del 1% de Nd^{3+} .

Los láseres de tierras raras son excelentes fuentes de radiación monocromática de alta intensidad, coherencia y direccionalidad. Existen excelentes tratados específicos sobre láseres de tierras raras donde se describen de una manera pormenorizada los mecanismos implicados en la emisión láser y se recomienda al lector interesado su consulta (38).

Entre las aplicaciones de los láseres podrían destacarse: usos en investigación (espectroscopía óptica, fusión láser, medicina, etc.), procesamiento de materiales (cortado, soldadura, perforado, moldeado), comunicaciones (óptica integrada, transmisión de datos a alta velocidad, comunicaciones vía satélite) y militares (detectores, blancos).

2.4. Otras aplicaciones

Mencionaremos ahora algunas aplicaciones en el campo de la óptica que posee el Ce^{4+} . Debido a su gran poder oxidante se utiliza como agente protector frente a la radiación en vidrios expuestos a la radiación del sol (radiación ultravioleta) o el ennegrecimiento de vidrios causado por

la radiación X o γ . En ambos casos, la exposición prolongada a estos tipos de radiación da lugar a reacciones fotoquímicas que favorecen la aparición de electrones libres que pueden modificar los estados de oxidación de los elementos y por tanto el color de los elementos contenidos en el vidrio o bien inducir la formación de centros de color. El Ce^{4+} es una buena trampa para captar estos electrones reduciéndose a Ce^{3+} que es un ion incoloro, ejerciendo un poder protector frente a las radiaciones.

El óxido de cerio es además un buen opacificante con mejores prestaciones que los clásicos SnO_2 y ZrO_2 utilizados en esmaltes y decoraciones.

Otra aplicación que conviene no pasar por alto debido a su interés es el uso de los láseres con fibras ópticas. Estos dispositivos poseen un gran interés como amplificadores en la región espectral en torno a 2 μm que es una longitud de onda de gran interés en las comunicaciones a media y a larga distancia. Las fibras ópticas de sílice y fluoradas dopadas con Er^{3+} están siendo explotadas comercialmente. El interés de estas fibras ópticas radica en que muestran fenómenos de absorción muy pequeños en la zona espectral mencionada y ello constituye uno de las características más importantes por las que se han incorporado a los sistemas de comunicaciones actuales.

CATALIZADORES

Las tierras juegan un papel muy importante en diferentes procesos catalíticos, y como puede observarse en la Figura 6, casi la mitad del consumo

total de estos elementos se utiliza en la preparación de este tipo de materiales. Los dos procesos catalíticos más importantes en los que las tierras raras están implicadas son: craqueo de hidrocarburos en el proceso del refino del petróleo y el uso del CeO_2 en los denominados catalizadores de tres vías (CTV) en los tubos de escape de los automóviles (39)

Los catalizadores utilizados en el craqueo del petróleo poseen dos fases, una que es el denominado soporte y está constituida por sílice-alúmina en estado amorfo y supone un 80% en peso del catalizador y el 20% restante es la denominada zeolita Y, que a su vez contiene un 20% en peso de elementos lantánidos. La utilización de la zeolita presenta grandes ventajas al aumentar la capacidad de refino, disminuir la cantidad de coque producido en el proceso catalítico y además permite trabajar a temperaturas más elevadas que utilizando otro tipo de catalizadores.

Las tierras raras se introducen en las cavidades de la zeolita Y mediante un proceso de intercambio iónico con el sodio que contiene inicialmente zeolita. La zeolita intercambiada presenta modificaciones importantes en sus propiedades que son las responsables de su actividad catalítica. Estas modificaciones consisten en:

i) Aumento de la acidez de la zeolita, lo que favorece la facilidad del catalizador para romper moléculas orgánicas de alto peso molecular.

ii) Mejora de la estabilidad térmica de la zeolita lo que permite realizar el craqueo del petróleo y la regeneración de la zeolita a temperaturas más elevadas lo que conlleva un aumento en el rendimiento del proceso catalítico.

Las tierras raras se introducen en las cavidades de la zeolita Y mediante un proceso de intercambio iónico con el sodio que contiene inicialmente zeolita. La zeolita intercambiada presenta modificaciones importantes en sus propiedades que son las responsables de su actividad catalítica.

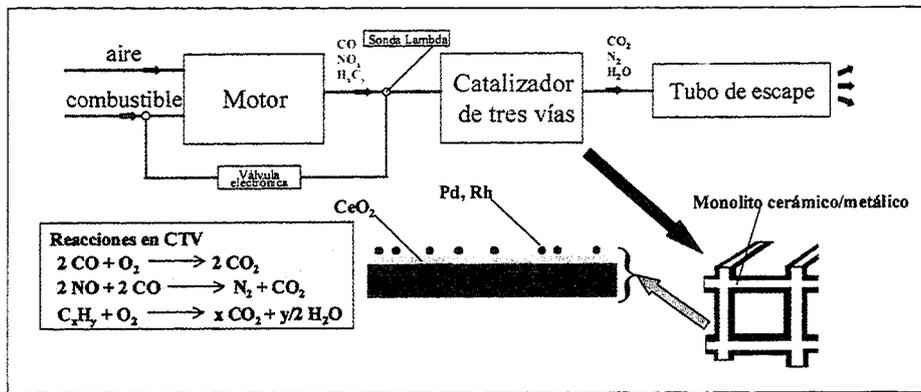


Figura 10.- Procesos que tienen lugar mediante el uso de los denominados catalizadores de tres vías (CTV) en automóviles.

El proceso de intercambio de sodio en la zeolita Y por tierras raras tiene lugar mediante la agitación de la zeolita en una disolución de los cloruros de las tierras raras mencionadas durante 24 horas a la temperatura ambiente, consiguiéndose intercambios del orden del 90%.

Las tierras raras y fundamentalmente el CeO_2 , desempeñan un papel muy importante en los denominados catalizadores de tres vías (CTV) utilizados para reducir de un modo eficaz la contaminación ambiental producida por los automóviles. Su interés y uso se ha acrecentado en los últimos años en los que las administraciones de los países desarrollados han elaborado leyes que exigen la disminución de las emisiones de gases tóxicos y por ello obligan a su incorporación en los vehículos. Si se tiene en cuenta, que actualmente existen más de 700 millones de vehículos, ello justifica, que sea precisamente esta aplicación la que requiere un mayor consumo de tierras raras en la actualidad, ver Figura 6.

Los motores de combustión de los automóviles emplean gasolinas, que como es bien conocido, son mezclas de hidrocarburos que al quemarse dan lugar a la emisión de gases a través del tubo de escape. La composición de estos gases es compleja y además de aire, contienen CO_2 , vapor de agua y en menor concentración otros gases como CO , óxidos de nitrógeno NO_x y una mezcla de hidrocarburos no quemados HC (pa-

rafinas, olefinas y aromáticos). Estos últimos compuestos, aunque minoritarios, poseen un elevado grado de toxicidad y constituyen actualmente el foco más importante de contaminación atmosférica en las grandes ciudades. Conviene recordar que el NO_2 es capaz de producir bronquitis, neumonías así como alteraciones importantes en el sistema inmunológico. Además es un importante componente de la lluvia ácida y contri-

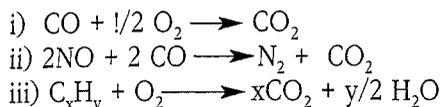
buye de una manera importante a la producción de ozono en las capas bajas de la atmósfera. Por su parte, el monóxido de carbono, CO , cuyo porcentaje en las emisiones de los tubos de escape es de alrededor de 0,5-2%, es sumamente tóxico y puede producir hipoxia en concentraciones menores de $30\text{mg}/\text{m}^3$ con solo una hora de exposición. De una manera análoga, los hidrocarburos H_xC_y , que alcanzan concentraciones de 0,1% son altamente cancerígenos. En cualquier caso, la composición de estas emisiones tóxicas va a depender de las condiciones en que tiene lugar la combustión, es decir de la relación aire/combustible (A/C), que es lo que se denomina la mezcla.

Las numerosas investigaciones realizadas para eliminar o al menos disminuir la emisión de estos contaminantes han conducido como resultado final al descubrimiento de los catalizadores de tres vías, denominados así por ser activos de modo simultáneo en las reacciones que se

Tabla VI. Otras aplicaciones de las tierras raras

Cerámicas Tenaces	Si_3N_4 SiAlON ZrO_2 AlN	Y_2O_3 , R_2O_3
Pulido de vidrio	CeO_2	
Absorbentes de neutrones	EuB_6 Gd_2O_3	
Conductores iónicos	ZrO_2 CeO_2	Y_2O_3 Pr , Gd
Sensores de oxígeno	ZrO_2	Y_2O_3 , R_2O_3
Conductores electrónicos	LaCrO_3	
Termistores	BaTiO_3	
Resistores	R_2Ba_6	
Magnetorresistentes	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	
Superconductores	$\text{R}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	
Recubrimientos en aleaciones	Fe-Cr-Al	Y , R
Agentes de contraste en RM	Gd(DOTA) Gd(DTPA)	
Aplicaciones en Medicina	Ensayos inmunológicos Agentes anticoagulantes Agentes antiinflamatorios Agentes antimicrobianos	Criptatos de t.r. 3-sulfoisonicotinato de Nd Complejos de t.r. Nitrato de Ce-sulfadiazina de Ag

indican en la Figura 10, y que dan lugar a productos inocuos para el medio ambiente, como se muestran a continuación:



La reacción ii) no tiene lugar en condiciones oxidantes; mientras que, la existencia de atmósfera reductora dificulta las reacciones i) y iii), por ello, es preciso mantener una relación A/C definida. Este objetivo se logra con un sensor de oxígeno denominado sonda lambda, basada en óxido de zirconio dopado con itrio, que de un modo electrónico regula la composición de la mezcla.

El catalizador de tres vías está soportado sobre un monolito cerámico o metálico, que presenta un gran número de canales paralelos, a través de los cuales pasan los gases de combustión del motor y tienen lugar las reacciones catalíticas mencionadas, ver Figura 10. Sobre este sustrato se deposita la fase activa, que está constituida por $\sigma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que es el denominado soporte del catalizador y su función más importante es dispersar a los otros ele-

mentos del mismo para conseguir la mayor eficacia. La adición de tierras raras, La_2O_3 o Nd_2O_3 , parece ser muy importante para evitar la sinterización de la alúmina y preservar su alta superficie específica.

La fase activa del catalizador de tres vías está constituida por metales del grupo del platino, Pt, Pd y/o Rh. Aunque inicialmente se empleó Pt y Pd por su alta actividad a la oxidación de hidrocarburos y CO; sin embargo, el progresivo endurecimiento de las leyes en lo referente a la emisión de NOx ha dado lugar a la incorporación de Rh de gran eficacia en la conversión de estos gases tóxicos de nitrógeno, NOx, mediante la reacción ii). Es de destacar, que la fracción del contenido metálico total es de solo 1-2% y la fracción de rodio en peso está comprendida entre 0,1 y 0,2%.

El CeO_2 es otro de los componentes activos del catalizador y su eficacia está basada en su facilidad de ser reducido, pasando el Ce^{4+} a Ce^{3+} , para dar lugar a las fases no-estequiométricas CeO_{2-x} . Este proceso hace que el óxido de cerio actúe de regulador de oxígeno formando vacantes oxígeno que participan de forma decisiva en las reacciones que tienen lugar en el proceso catalíti-

co. En la Figura 10 se muestra un esquema del catalizador de tres vías así como su emplazamiento en el automóvil.

Las tierras raras están implicadas en otros procesos catalíticos y entre ellos cabe destacar un grupo de aplicaciones que engloban los procesos catalíticos de polimerización de compuestos orgánicos.

OTRAS APLICACIONES

Además de las aplicaciones a las que hemos hecho alusión anteriormente las tierras raras poseen otras muchas, algunas de las cuales solo mencionaremos en la Tabla VI y que el lector puede encontrar de una manera más detallada consultando la bibliografía que se incluye en el presente trabajo.

Por todo lo anterior nos permite concluir que las tierras raras tienen un futuro prometedor en la preparación de nuevos materiales que presenten propiedades físicas y químicas adecuadas para ser incorporados a las nuevas tecnologías, en las que es preciso tener en cuenta el carácter ecológico que presentan estos elementos y por ello su mínimo impacto con el medio ambiente. **AQ**

BIBLIOGRAFÍA

- M.A. Alario Franco, Superconductores y otros materiales, Publicaciones de la Real Academia de Ciencias, Madrid 1993.
- C.H.Evans, Editor Episodes from the History of the Rare Earth Elements, Kluwer Academic Publish. (1996)
- L. Niinisto, Rare Earths, Editores R.Sáez Puche y P.Caro, Editorial. Complutense, Madrid (1998).
- F. Szabadvary, The history of the discovery and separation of rare earths, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Ed. K.A. Gschneider, L.Eyring, G.Lander y G. Chopin, Capítulo 73, Vol. 11, Ed. North-Holland,(1988).
- T. Moeller, The Chemistry of the Lanthanide, Reinhold, New York, pág. 117, 1963
- O. Erämettsa, Separation of Promethium from a Natural Lanthanum Mixture, Acta Polytechn. Scand. Ch 37, 21, (1965).
- F. Weigel, Fortschr. Chem. Forsch. 12, 539-621, (1969).
- V. Karpenko, Amix 27, 77, (1980).
- H. Meier, E. Zimmerhackl, W. Albrecht, D. Bosche, W. Hecker, W. Menge, P. Unger y E. Zeitler, Z. Naturforsch. 25^a, 1945, (1970).
- L.A. Haskin y T.P. Paster, Geochemistry and Mineralogy of the Rare Earth, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Ed. K.A. Gschneider y L.Eyring, , Capítulo 21, Vol. 3, Ed. North-Holland,(1979).
- R.C. Vickery, The Chemistry of Yttrium and Scandium, Pergamon Press, (1960)
- R.D.Shannon, Acta Crystallogr. A32, 751 (1976).
- R.C. Vickery, Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press (1973).

BIBLIOGRAFÍA

14. K.L. Nash, Separation Chemistry for Lanthanides and Trivalent Actinides, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Ed. K.A. Gschneider y L.Eyring., Capítulo 121, Vol. 18, Ed. North-Holland,(1994).
15. K.L. Gschneider, Two Hundred Years of Rare Earths, RIC, North-Holland, (1987).
16. V.M. Goldschmidt, T. Barth y G. Lunde, SKR.Nor. Vidensk-Akad. Oslo, Mat-Naturvidensk. K1 (7), 59 (1925).
17. G. Urbain, P. Weiss y F. Trombe, C.R. Acad. Sci. 2000, 2132, (1935).
18. K. Mendelssohn y J.G. Daunt, Nature (London) 139, 473 (1937).
19. E. Greinacher en Industrial Applications of Rare Earths Elements, Ed. K.L. Gschneider, Amer. Chem. Soc. Symp. Serv. 164, 3 (1981).
20. J.E. Powell en : The Rare Earths, Eds. F.H.Spedding y A.H. Daane, pag.55, Wiley, New York, (1961).
21. J.M. Lafferty, J.Appl. Phys. 22, 299 (1931).
22. J.J. Baker, Sci. Am. 92, 223 (1970).
23. J.H.N. van Vucht, F.A. Kuijpers y H.C.A.M. Bruning, Philips Res.Rep. 25, 133 (1970).
24. J.J. Croat, Appl. Phys.Lett. 39, 357 (1981).
25. R.M. Mueller, C.Buchal.,H.R. Folle, M. Kubota y F.Pobell, Cryogenics, 20, 395 (1980).
26. J.C.Bednorz y H.K. Muller, Z. Phys. B64, 189 (1986).
27. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H.Hor, R.L. Meng, I. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang y C.W. Chu, Phys. Rev. Letters 58, 1676, (1987).
28. R. Mahesh, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri y C.N.R. Rao, J. Solid State Chem. 114, 297 (1995).
29. K. Strnat, G. Hoffer, J.Olson, W. Ostertag y J. Becker, A family of new cobalt based permanent magnet material, J. Appl. Phys. (USA), 28(3), 1967.
30. I.V. Mitchell Ed. Nd-Fe permanent Magnets their Present and Future Applications, Elsevier Applied Sc. Publish. London (1985).
31. J.F. Herbst, J.J. Croat, F.E. Pinkerton y W.B. Yelon, Phys. Rev. B, 29, 4176 (1984).
32. J.M.D. Coey, Science, 146, (1995).
33. F.J.A.M. Greidanus y W. Bas Zeper, Magneto-optical Storage Materials, M.R.S. Bull. (USA) 15(4), (1990).
34. G. Blasse y B.C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer-Verlag, Berlin (1994).
35. G.Buxbaun Ed. Industrial Inorganic Pigments, VCH, (1993).
36. R.A. Eppler, Uhlmann's Encyclopedia of Science and Technology, Vol A5, 545 (1986).
37. P. Maestro, E.P. Patent nº 0203838, (1985).
38. M.J. Weber, Rare Earth Lasers, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Ed. K.A. Gschneider y L.Eyring, Capítulo 35, Vol. 4, Ed. North-Holland,(1976).
- 39.- Recent Progress in Catalysis by Ceria and Related Compounds, Eds. S. Bernal, J. Kaspar y A. Trovarelli.Catal. Today, Vol.50(2), pág. 173-443, (1999).

ENLACES CON PÁGINA WEB CON INFORMACIÓN RELATIVA A LAS TIERRAS RARAS

Australian Rare Earth Newsletter

<http://www.ozemail.com.au/~marcusr/aren>

European Rare Earth and Actinide Society

<http://www.eres.unil.ch>

High Tech Materials

<http://www.RareEarthsMarketPlace.com>

Rare-earth Information Center, Ames, Iowa (USA)

<http://www.external.ameslab.gov/ric>

Rare Earths Statistics and Information, United States Geological Survey

http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earth

Rhodia Rare Earths

<http://www.rhodia-terres-rares.com/>

The Rare Earth Society of Japan

<http://kidorui.chem.eng.osaka-u.ac.jp/Eindex.html>

4th International Conference on f-elements

Madrid, Spain. 17-21 September 2000

<http://www.icmm.csic.es/icfe4/>