

O FASCINANTE GRUPO DOS ELEMENTOS LANTANOIDES: TERRAS RARAS?

**RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ, AURORA; UZAL VARELA,
ROCÍO; ESTEBAN-GÓMEZ, DAVID; PLATAS IGLESIAS,
CARLOS**

*Departamento de Química
Universidade da Coruña*

1. INTRODUCCIÓN

O grupo dos elementos lantánidos ou lantanoides, que é a denominación recomendada pola IUPAC e cuxo uso está xa aceptado tanto en castelán como en galego, está constituído polos 15 elementos que seguen ao bario na táboa periódica, con números atómicos Z que abranguen desde o 57 (lantano) ao 71 (lutecio) [1]. A este conxunto de elementos se lles coñece como as *terras raras*, nas que se inclúen tamén os elementos do grupo III itrio ($Z = 39$) e escandio ($Z = 21$), por apareceren xunto cos ións lantanoides na natureza. Todos os elementos lantanoides presentan isótopos estables, excepto o promecio ($Z = 61$) que é radioactivo, e dentro do conxunto das *terras raras* considéranse ás veces tamén os elementos actinoides.

Cando Mendeleev deseñou a primeira versión da táboa periódica, hai uns 150 anos, só se coñecían catro elementos lantanoides: lantano, cerio, erbio e disprosio (**Figura 1**) [2,3]. Nótese que Mendeleev tivo que situar os elementos de transición nun grupo independente, que chamou grupo VIII. A táboa periódica sufriu unha primeira evolución ao incorporar aos elementos de transición nun bloque diferente da táboa periódica, que pasou a ter 18 columnas en lugar das oito propostas inicialmente por Mendeleev. Este novo bloque estaba inicialmente constituído por trinta elementos de transición, ao que se incorporaron outros dez máis recentemente [4].

Reihen	Gruppe I. R ² O	Gruppe II. RO	Gruppe III. R ² O ³	Gruppe IV. RH ⁴ RO ²	Gruppe V. RH ³ R ² O ⁵	Gruppe VI. RH ² RO ³	Gruppe VII. RH R ² O ⁷	Gruppe VIII. RO ⁴
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	—	—	—	— — — —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	— — — —
10	—	—	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	— — — —
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	— — — —

Figura 1. A Táboa periódica de Mendeleev publicada en 1872 [2], que contén catro elementos lantanoides: cerio (Ce), erbio (Er), lantano (La) e "didimio" (Di). Este último, o Didymium (Di), resultou ser unha mestura de dous elementos, praseodimio (Pr) e neodimio (Nd). Os pesos atómicos de erbio e lantano estaban equivocados.

As propiedades químicas similares dos ións dos elementos lantanoides fixeron que a súa separación nos elementos individuais fose complexa, o e dificultou a súa situación na táboa periódica. Ao longo do século XX, os ións lantanoides adoitan representarse nun apéndice á táboa periódica dos elementos xunto cos elementos actinoides. Esta é aínda hoxe a representación máis común, se ben desde un punto de vista sistemático, e considerando o coñecemento que se ten actualmente da estrutura atómica, parece máis lóxico incorporar aos elementos lantanoides ao corpo principal da táboa periódica. Deste xeito os elementos lantanoides e actinoides incorpóranse como un bloque adicional, situado entre os elementos dos grupos 2 e 3, orixinando unha táboa periódica de 32 columnas [5]. Esta maneira de representar a táboa periódica abre outro debate en relación a cales son os elementos químicos que constitúen o grupo 3, xa que existen dúas posibilidades atendendo á posición asignada na táboa para os elementos escandio (Sc), itrio (Y), lantano (La), lutecio (Lu), actinio (Ac) e laurencio (Lr): 1) Os elementos Sc, Y, Lu e Lr, ou ben 2) Os elementos Sc, Y, La e Ac (**Figura 2**). O debate nesta materia aínda non está pechado, e existe de feito un proxecto da IUPAC (2015-039-2-200), que ten como obxectivo proporcionar unha recomendación sobre a composición dos elementos do grupo 3 da táboa periódica. Dentro das tarefas do grupo de traballo que desenvolve este proxecto, non está recomendar o uso da táboa periódica de 18 ou 32 columnas, decisión que ficará a elección do usuario. Obviamente, desde a perspectiva de recoller os elementos químicos na táboa periódica en orde de número atómico crecente, é máis conveniente establecer que o grupo 3 está constituído por Sc, Y, Lu e Lr. Sen embargo, existen outro tipo de criterios a considerar, como as propiedades químicas e físicas dos elementos, as súas propiedades espectroscópicas ou as súas configuracións electrónicas [6].

O descubrimento dos elementos lantanoides foi un proceso longo e non carente de dificultades, asociadas ao seu comportamento químico similar. Ademais, os lantanoides representan o grupo máis amplo de elementos presentes na natureza. Este número sen embargo, non podía predicirse sen os coñecementos sobre a estrutura atómica que chegarían no primeiro cuarto do século XX.

Táboa 1. Nomes, símbolos, descubrimento, configuración electrónica dos lantanoideos [8] e radios iónicos [9] dos seus íóns trivalentes.

Z	Nome	Símbolo	Descubridor (ano)	Configuración	Radio (Å)
57	Lantano (do grego <i>lanthanein</i> , o que xace oculto)	La	C. G. Mosander (1839)	[Xe]5d ¹ 6s ²	1,216
58	Cerio, do asteroide ceres	Ce	Berzelius (1803)	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	1,196
59	Praseodimio (do grego <i>praseios</i> , verde, e <i>didymos</i> , xemelgo)	Pr	C. A. von Welsbach (1885)	[Xe]4f ³ 6s ²	1,179
60	Neodimio (do grego <i>neos</i> , novo, e <i>didymos</i> , xemelgo)	Nd	C. A. von Welsbach (1885)	[Xe]4f ⁴ 6s ²	1,163
61	Promecio (de <i>prometeo</i> , o titán da mitoloxía grega)	Pm	J. A. Marinski, L. E. Glendenin, C. D. Coryell (1945)	[Xe]4f ⁵ 6s ²	-
62	Samarío (do mineral do que foi illado, samarskita)	Sm	P.-E. L. de Boisbaudran (1879)	[Xe]4f ⁶ 6s ²	1,132
63	Europio (de Europa)	Eu	E.-A. Demarcay (1901)	[Xe]4f ⁷ 6s ²	1,120
64	Gadolinio (do mineral gadolinita, de J. Gadolin)	Gd	J. C. G. De Marignac (1880)	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	1,107
65	Terbio (de Ytterby)	Tb	C. G. Mosander (1843)	[Xe]4f ⁹ 6s ²	1,095
66	Disprosio (do grego <i>dysprositos</i> , inaccesible)	Dy	P.-E. L. de Boisbaudran (1886)	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	1,083
67	Holmio (de Holmia, o nome latino de Estocolmo)	Ho	P. T. Cleve (1879)	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	1,072
68	Erbio (de Ytterby)	Er	C. G. Mosander (1843)	[Xe]4f ¹² 6s ²	1,062
69	Tulio (de Tule, a localización máis ao norte na tradición grega)	Tm	P. T. Cleve (1879)	[Xe]4f ¹³ 6s ²	1,052
70	Yterbio (de Ytterby)	Yb	Marignac (1878)	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	1,042
71	Lutecio (de Lutetia, París)	Lu	C. A. von Welsbach G. Urbain, C. James (1907)	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	1,032

medioambientais. Unha das principais desvantaxes da explotación das monacitas é que conteñen normalmente niveis elevados de torio. A pesares de que o torio presenta baixa radioactividade, ven acompañado de produtos da súa descomposición que son altamente radioactivos, singularmente radio, feito que eleva considerablemente o risco de manipulación dos refugallo xerados.

Polo que respecta a Galicia, a presenza de monacitas nos seus areais costeiros detectouse hai máis de 100 anos. A súa posible explotación foi obxecto de estudo incluso polo afamado xeólogo Isidro Parga Pondal, quen xa en 1935 destacou a elevada porcentaxe de monacita existente nas áreas das praias de Palmeira na Ría de Arousa [11]. A distribución xeográfica dos depósitos naturais de monacitas existentes en Galicia, permite establecer unha clara diferenciación entre a monacita amarela procedente de zonas costeiras, rica en torio, lantanoides lixeiros e pobre en europio, e aquela acumulada en depósitos secundarios de aluviós, monacita gris, de alto contido en europio, ferro e aluminio. A máis abundante no noso territorio é sen dúbida a monacita amarela, da que existen numerosos depósitos costeiros que van desde a costa de Fisterra, ata as Rías de Vigo e Pontevedra, pasando pola costa norte da Ría de Arousa. Igualmente, podémola atopar en xacementos primarios como os da Serra do Galiñeiro, sistema granítico que percorre o suroeste galego desde Vigo ata Tui. Por outra banda, a monacita gris que é moito menos abundante, é máis fácil de atopar en depósitos tipo placer no interior do país, coma son os existentes ao sur da provincia de Ourense e na fronteira Asturoccidental-Leonesa [12]. A pesar da riqueza que nestes elementos presentan algunhas das mostras analizadas, as dimensións dos areais galegos, moito máis pequenos que aqueles explotados noutros litorais como poden ser o australiano ou brasileiro, non espertou un interese comercial de cara a súa posible explotación.

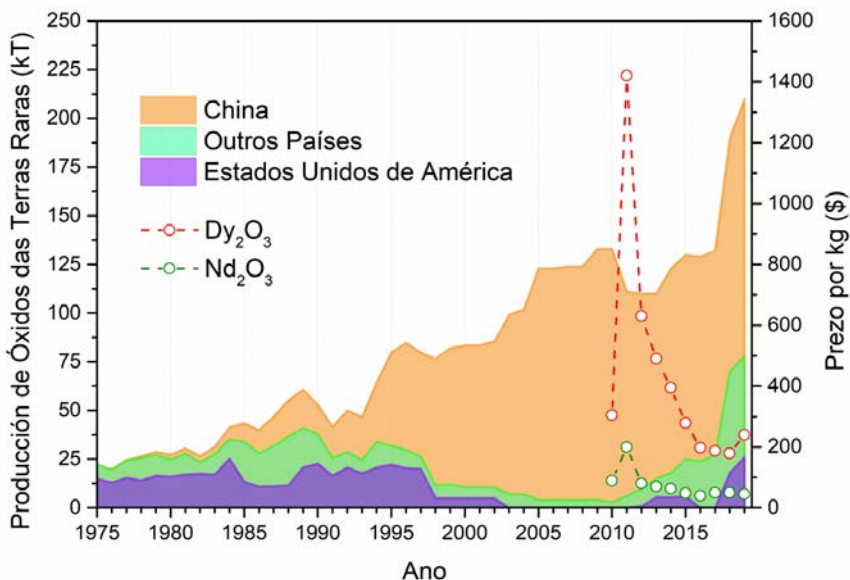


Figura 4. Evolución da produción dos óxidos das terras raras en kilotoneladas métricas e prezos de dous óxidos representativos (Dy_2O_3 e Nd_2O_3) no período 2010-2019. Datos obtidos do U.S. Department of Interior, National Minerals Information Center (<https://www.usgs.gov/centers/nmic>).

A produción das terras raras mudou de xeito dramático ao longo do tempo. A mediados dos anos 1970 a produción mundial (22 kT) estaba dominada polos EUA (15 kT), grazas á produción do xacemento de Mountain Pass, no deserto de Mojave. O resto da produción mundial proviña de

Australia, India e a antiga Unión Soviética (unhas 2 kT cada un) e cantidades menores orixinarias de Malasia e Brasil. A produción de *terras raras* na China comezou a finais dos anos 1970, aumentando ata ser moi similar á dos EUA no período 1986-1993. A partir dese momento a produción China pasou a ser dominante, chegando a estar por riba do 96% entre os anos 2005 e 2010 (**Figura 4**). No ano 1999 a China impuxo restricións ás súas exportacións, para satisfacer a demanda interna, e no ano 2010 rebaixou a cota de exportacións. Isto provocou un aumento drástico dos prezos das *terras raras*, orixinando a coñecida como *crise das terras raras*, asociada ao monopolio da produción mundial por parte da China e ao seu elevado valor estratéxico polas súas importantes aplicacións tecnolóxicas. Os prezos baixaron progresivamente a partir do seu valor máximo de 2011, estabilizándose despois de 2015. A estabilización dos prezos está relacionada, ao menos en parte, ao aumento da produción de *terras raras* noutros países, tal e como se reflicte no gráfico da **Figura 5**, onde se presentan os datos de produción de 2019. Destacan as producións de Australia, Myanmar e os EUA, os tres por riba das 20 kT, se ben os datos globais seguen dominados pola China (132 kT).

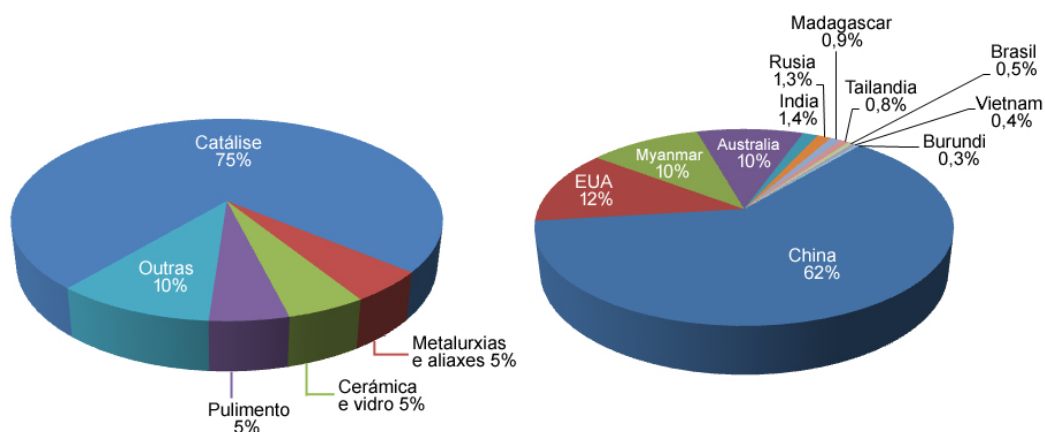


Figura 5. Produción anual a nivel mundial de terras raras no ano 2019 expresada en porcentaxe segundo o país produtor de orixe (dereita) e sectores produtivos finais de principal aplicación na industria dos ións lantanoides (esquerda). Datos obtidos do U.S. Department of Interior, National Minerals Information Center (<https://www.usgs.gov/centers/nmic>).

3. PROPIEDADES QUÍMICAS

Os lantanoides representan o grupo de elementos máis homoxéneos en canto ás súas propiedades químicas en toda a táboa periódica. As configuracións electrónicas dos elementos caracterízanse polo enchido progresivo dos orbitais $4f$, que teñen unha enerxía similar aos orbitais $5d$ ao principio da serie (**Táboa 1**). O último elemento da serie, o lutecio, ten os orbitais $4f$ completamente ocupados, mentres que o primeiro, o lantano, tenos completamente baleiros. A configuración electrónica anómala do gadolinio ($[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$) explícase pola estabilización que proporciona a semioocupación da capa $4f$. Os elementos pódense obter a partir dos cloruros mediante electrólises das sales fundidas (con NaCl ou CaCl_2), ou ben reducindo os fluoruros con calcio. Os metais son altamente reactivos, con alta tendencia a oxidarse.

Os lantanoides caracterízanse por adoptar por regra xeral o estado de oxidación +3, con configuracións electrónicas $[\text{Xe}]4f^n$ ($n = 0-14$). Como resultado, todos os ións trivalentes dos lantanoides presentan electróns desapareados, e son por tanto paramagnéticos, coa excepción do

lantano ($[\text{Xe}]4f^0$) e o lutecio ($[\text{Xe}]4f^{14}$), que son diamagnéticos. O estado de oxidación +4 é relativamente estable no caso do cerio, mentres que o estado de oxidación +2 é máis estable no caso do europio, o que se explica polas configuracións de capa baleira ($[\text{Xe}]4f^0$) e semichea ($[\text{Xe}]4f^7$) do Ce(IV) e o Eu(II), respectivamente.

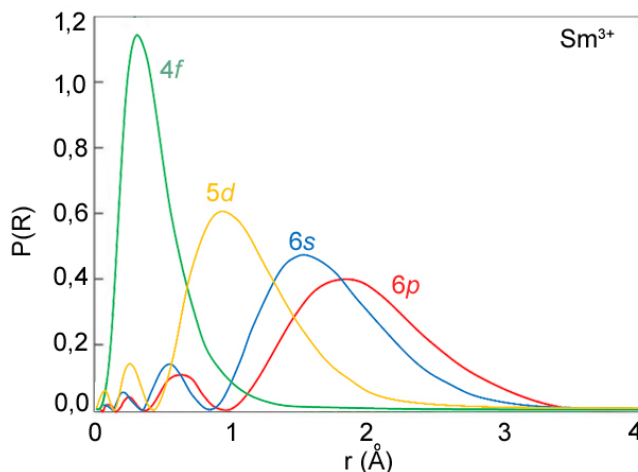


Figura 6. Representación da función de probabilidade radial de atopar os electróns a unha distancia dada do núcleo para os orbitais 4f, 5d, 6s e 6p do ión Sm^{3+} .

Os electrons de valencia que se atopan nos orbitais 4f están apantallados polos orbitais 5s e 5p, por seren os orbitais 4f moi internos (**Figura 6**). Como resultado, os orbitais 4f practicamente non participan na formación de enlaces covalentes, e a química dos ións lantanoides está dominada polas interaccións electrostáticas (enlace iónico). Outra consecuencia de que os orbitais 4f sexan orbitais internos, é que os diferentes ións teñen unha química moi similar ao longo da serie, de xeito que moitos compostos son isoestruturais, isto é, presentan a mesma estrutura para todos os ións lantanoides da serie. Os cambios que se producen ao longo da serie están xeralmente asociados á contracción paulatina do radio iónico ao avanzar na serie, que diminúe arredor dun 15% de lantano a lutecio (**Táboa 1**). Esta similitude no comportamento químico de todos os ións lantanoides fixo que a súa separación resultase extraordinariamente complexa ata que se implantaron os métodos modernos como a extracción líquido-líquido ou as resinas de intercambio iónico.

A diferente ocupación da capa 4f ten como consecuencia unha variación extraordinaria en propiedades físicas como o magnetismo e nas propiedades ópticas, dando lugar a importantes aplicacións tecnolóxicas. No que respecta ao seu comportamento magnético, atendendo á configuración electrónica, poderíamos pensar que aquel elemento co maior número de electróns desapareados, o gadolinio ($[\text{Xe}]4f^7$), debería ser o máis paramagnético de todos. Sen embargo, nestes elementos cómpre ter en conta a existencia dun acoplamento espín-órbita cunha contribución orbital importante. Isto provoca que algúns elementos cun menor número de electróns desapareados, coma o terbio, disprosio e holmio, podan presentar momentos magnéticos efectivos máis elevados que o gadolinio [13]. Este paramagnetismo acusado presenta importantes aplicacións no deseño de imáns permanentes con diferentes usos, ou incluso como se comentará máis adiante, na preparación de fármacos con aplicación na diagnose clínica mediante imaxe por resonancia magnética (IRM).

No que respecta ás propiedades ópticas destes ións, cómpre dicir que estas son únicas e igualmente dependentes da configuración electrónica do elemento. Por unha banda, o feito de

que os electróns internos $4f$ estean tan apantallados xunto coa existencia do acoplamento espín-órbita, permite a xeración de múltiples niveis electrónicos moi ben definidos onde se atopan os electróns e que dan lugar a bandas de absorción e emisión moi estreitas e claramente diferenciadas para cada un dos elementos. Por outra, a marcada compoñente iónica de enlace que presentan os compostos derivados destes ións, provoca igualmente que as lonxitudes de onda destas bandas sexan moi pouco sensibles á natureza do entorno do ións. Como consecuencia, cada elemento mostrará un patrón de absorción e emisión característico que os fai inconfundibles entre si. As propiedades luminescentes destes ións, son as que tal vez resultan máis interesantes desde o punto de vista da súa aplicación tecnolóxica. Sen embargo, existe un problema inherente á propia natureza das transicións electrónicas implicadas que limita o poder emisivo dos materiais xerados con estes ións. As transicións electrónicas $4f-4f$ están prohibidas tanto pola regra de Laporte como pola do espín electrónico, e consecuentemente, as bandas asociadas posúen moi baixa intensidade, que só se manifesta traballando a elevadas concentracións destes ións ou excitando a mostra con láseres axeitados. Sen embargo, de novo a rareza destes elementos permite sobordar este problema. Cando se fai incidir radiación electromagnética sobre un fragmento orgánico cromófono que se atopa nas súas proximidades, pódese apreciar un incremento substancial da emisión do ión lantanoide asociado ao que se denomina *efecto antena* [14]. O cromóforo tras ser excitado, pode chegar a transferirle a súa enerxía ao ión lantanoide, que é así capaz de amplificar o seu sinal emisivo, obténdose como resultado compostos extremadamente luminescentes detectables incluso cando se atopan en moi baixas concentracións (Figura 7).

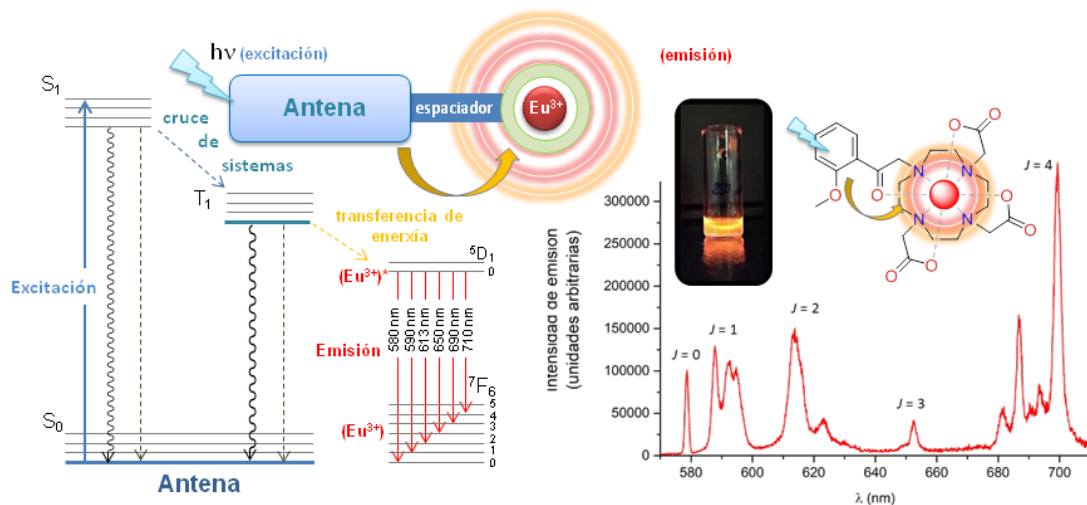


Figura 7. Diagrama de Jablonski onde se representa o proceso de transferencia de enerxía entre un ligando con antena a un centro luminescente de Eu^{3+} (esquerda), espectro de emisión típico dun complexo de Eu^{3+} que recolle as compoñentes características deste elemento (dereita) e foto real do efecto xerado nunha disolución do sistema modelo recollido na figura.

4. APLICACIÓNS

Podería dicirse que as aplicacións actuais dos elementos lantanoides son tan *raras* como a acepción orixinal que estes recibiron, perante a gran diversidade de usos que o ser humano foi atopando para eles desde o seu descubrimento ata o día de hoxe (**Figura 8**). Algunhas son tan dispares como: o seu uso coma pedra en chisqueiros (ferrocerio), aproveitando a pirofocidade desta aliaxe metálica de alto contido en cerio; a marcaxe de billetes de curso legal mediante pigmentos baseados en europio para asegurar a súa autenticidade; ou a profusa aplicación en medicina de compostos baseados en gadolinio coma axentes de contraste en imaxe de resonancia magnética para a diagnose e seguimento de diferentes patoloxías.

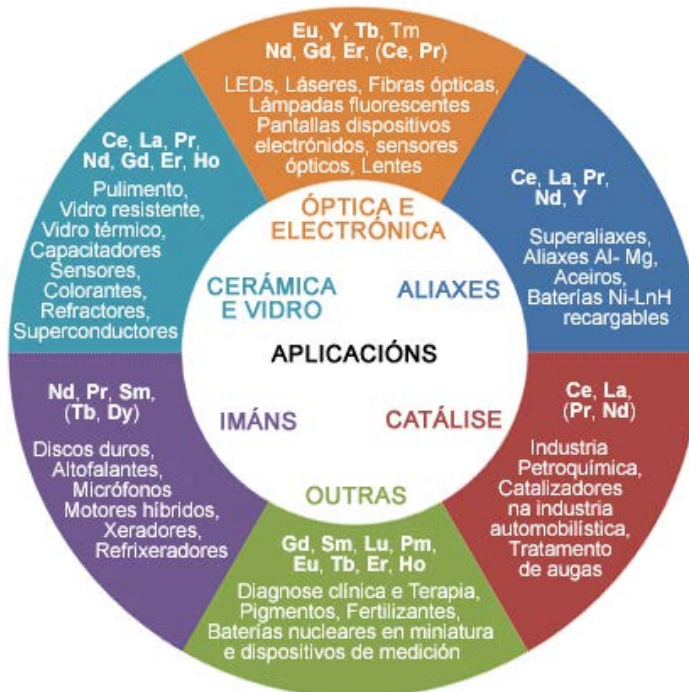


Figura 8. Algúns exemplos dos posibles usos e aplicacións que se están a facer dos elementos lantanoides en diferentes eidos na actualidade.

Como elementos metálicos, e polas propiedades únicas que presentan (alta resistencia térmica e condutividade eléctrica, elevado magnetismo ou gran brillo) é frecuente o seu uso en metalurxia no desenvolvemento de catalizadores, super-aliaxes e imáns permanentes de interesantes aplicacións industriais. Así, é habitual atopalos entre os compoñentes de catalizadores de aplicación na industria petroquímica e automobilística, onde se empregan no refinado do cru ou na redución das emisións de óxidos de nitróxeno (NO_x) nos motores de combustión, ou na composición de novas baterías recargables de estado sólido empregadas en novos vehículos híbridos, portátiles e outros dispositivos móbiles. Sen embargo, é no seu estado de oxidación formal +3, onde debido ás extraordinarias propiedades ópticas e magnéticas derivadas da diferente ocupación da capa electrónica $4f$ destes elementos, atopamos un maior desenvolvemento de novos materiais que sitúan aos ións lantanoides como elementos únicos desde o punto de vista tecnolóxico. O europio, por exemplo, tivo un papel fundamental no deseño dos primeiros televisores en cor a mediados dos anos 60, e o neodimio na produción dos

primeiros dispositivos portátiles de audio para ocio (*walk-man*) creados por Sony nos anos 80. Nas últimas tres décadas o consumo das terras raras disparouse dun xeito exponencial, chegando a ser considerados como "*as novas vitaminas da industria moderna*", ao terse convertido en compoñentes indispensables dos novos materiais empregados en dispositivos ópticos en pantallas LED e OLED de móbiles, televisores ou lámpadas, ou de novos superconductores e imáns permanentes presentes en discos duros de ordenadores, micrófonos, altofalantes e moitos outros dispositivos electrónicos de uso cotián [15-17]. A súa presenza tamén resulta indispensable no desenvolvemento de materiais empregados en tecnoloxías de telecomunicación, como pode ser a presenza de erbio en fibras ópticas para asegurar a amplificación de sinais, ou ser compoñentes imprescindibles en equipos de visión nocturna ou en sistemas de radar e sonar.

A súa presenza pasa desapercibida en moitos dos obxectos que temos nas nosas casas ou que podemos chegar a empregar a diario. De feito, moitos destes elementos son empregados coma pigmentos na industria do vidro e cerámica para dar cor a diferentes pezas, xogando coa dopaxe de ións alcalinos e alcalinotérreos para acadar unha ampla gama de tonalidades ou de resistencia fronte ás inclemencias do tempo ou radiación ultravioleta. É frecuente o seu uso na produción de lentes ópticas de gran calidade e resistencia empregadas en cámaras fotográficas, microscopios ou telescopios. Igualmente, e polas súas propiedades ópticas con niveis enerxéticos electrónicos tan ben definidos, podémolos atopar na matriz de diferentes láseres con usos moi variados, que van desde un simple punteiro láser para facer presentacións, ata aqueles empregados na medicina para cirurxía ocular, tratamento da pel ou de uso en clínicas dentais.

E é neste eido, no da medicina, onde moitos compostos moleculares derivados dos ións lantanoides desempeñan actualmente un papel fundamental. De novo, as propiedades ópticas e magnéticas destes compostos, son as que permiten a súa aplicabilidade, e son empregados con éxito na diagnose e seguimento de moitas enfermidades ou incluso como radiofármacos para o tratamento de diferentes tipos de cancro cando estes son xerados a partir de diferentes radioisótopos. Para imaxe óptica, e aproveitando o *efecto antena* descrito na **Figura 7**, presentan especial interese compostos derivados de europio, terbio, disprosio, erbio, tulio, iterbio ou samario, para os que xa existen no mercado sondas luminescentes para o seu uso en imaxe celular, e cuxa luminescencia permite sinalizar selectivamente compoñentes subcelulares como mitocondrias, nucléolos ou o retículo endoplasmático no interior das células. Importante é tamén o emprego de compostos baseados en gadolinio ou en lutecio e itrio radioactivos, nos que facendo uso das excelentes propiedades magnéticas do gadolinio ou do decaemento radioactivo dos isótopos, os compostos sintetizados poden ser empregados como axentes de contraste en imaxe por resonancia magnética (IRM) ou como radiofármacos.

Independentemente do seu uso final, todos estes fármacos presentan un denominador común. Todos eles son **compostos de coordinación** obtidos a partir de sistemas orgánicos deseñados estratexicamente para "atrapar" selectivamente no seu interior aos ións lantanoides. Facendo uso deles, se xeran compostos estables e quimicamente inertes dos que se poden aproveitar de forma inocua as súas propiedades ópticas, magnéticas ou de decaemento radioactivo. Entre os sistemas orgánicos empregados, destacan aqueles preparados a partir da plataforma macrocíclica *cyclen* (1,4,7,10-tetraazaciclododecano), como son o DOTA (ácido 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7,10-tetraacético) ou o DO3A (ácido 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7-triacético) e os seus derivados (**Figura 9**).

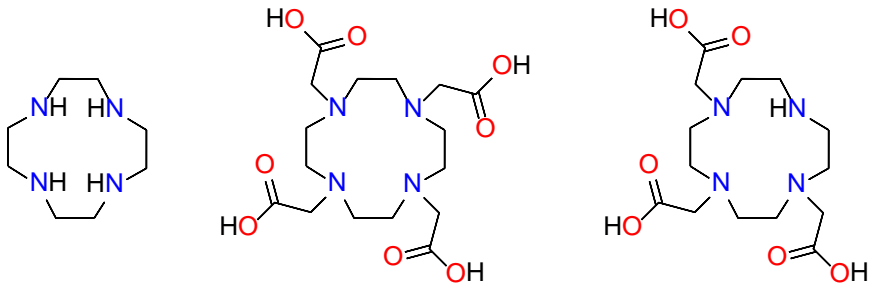


Figura 9. Plataforma macrocíclica cyclen (esquerda), ácido 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7,10-tetraacético (DOTA) (centro) e ácido 1,4,7-tetraazaciclododecano-1,4,7-triacético (DO3A), (dereita).

Sen dúbida, o composto de coordinación de gadolinio preparado a partir do DOTA, merece unha especial mención polo emprego que se fai diariamente del en diferentes hospitais de todo o mundo na realización de imaxes por resonancia magnética. O contraste existente nas imaxes xeradas mediante esta técnica, baséase no diferente valor do tempo de relaxación dos protóns das moléculas de auga que están presentes nos tecidos dos órganos cando sobre eles se aplica campo magnético externo. Este parámetro, o tempo de relaxación, vese profundamente afectado en presenza dun axente de contraste paramagnético como o Dotarem® (**Figura 10**). O mecanismo de acción implica a interacción directa durante un curto espazo de tempo, de moléculas de auga do medio biolóxico co ión gadolinio (mecanismo T_1). Así, as moléculas de auga que se atopan na proximidade do axente de contraste, contáxianse temporalmente do paramagnetismo do ión, e adquiren valores de tempo de relaxación moi diferentes respecto ao que presentan o resto de moléculas de auga da súa contorna. Consecuentemente, cando se rexistran os valores dos tempos de relaxación para as moléculas de auga nun órgano en presenza do axente, a imaxe asociada que se xera presenta unha contraste con moi boa resolución. Mentres o axente de contraste estea presente no organismo, ou acumulado no interior dun tecido ou tumor, a imaxe de resonancia magnética resultante presentará unha contraste elevada alí onde este se atopa, o que delatará a súa presenza ata que este finalmente sexa excretado.

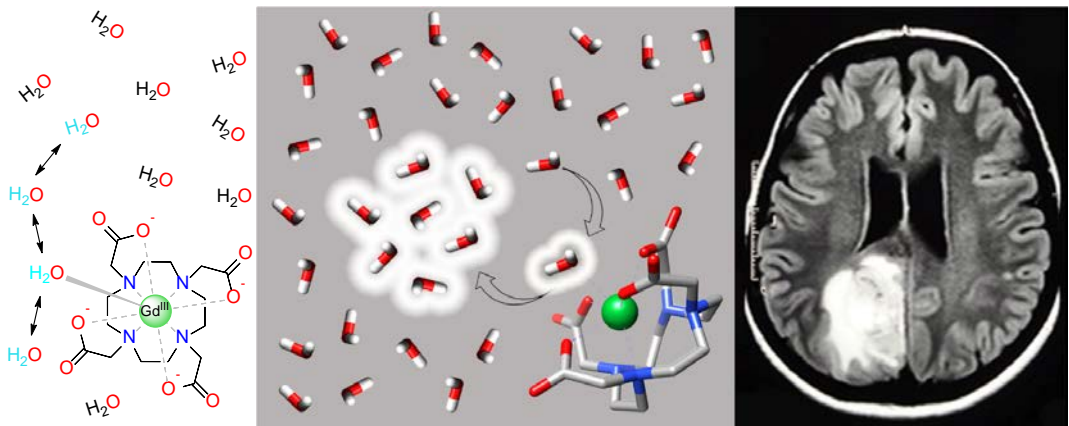


Figura 10. Esquema de funcionamento dun axente de contraste de Imaxe por Resonancia Magnética (IRM) con mecanismo T_1 baseado no ión gadolinio (Dotarem®) e imaxe de resonancia típica xerada mediante esta técnica, na que se pode observar o aumento da contraste asociado á presenza do axente nunha lesión.

5. CODA

Desde o seu descubrimento, a clasificación dos lantanoides como *terras raras* parecía estar vencellada a aspectos asociados á súa baixa proporción nos diferentes minerais a partir do cales podían ser extraídos, ou incluso á propia dificultade que presentaban para ser illados. A súa sonda como elementos *raros* da táboa periódica acrecentouse incluso co paso do tempo, xa que foron considerados de pouca utilidade e tiveron que pasar moitos anos para poder darlles un uso comercial. Sen embargo, a investigación levada adiante por químicos e físicos a finais do século XX e principios do século XXI, permitiu aproveitar as propiedades únicas destes elementos e atopar aplicacións tecnolóxicas tan variadas como indispensables a día de hoxe na sociedade actual. Á vista da crecente demanda existente no mercado internacional, tanto no eido tecnolóxico como no da biomedicina, parece bastante evidente que o verdadeiramente *raro* sería non recoñecer a importancia que estas *terras raras* teñen e terán para as futuras xeracións.

6. REFERENCIAS

- [1] N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC recommendations 2005*. Cambridge RSC Publishing (2005).
- [2] D. Mendeleev, *Die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente, Annalen der Chemie und Pharmacie*, **1872**, 8, 133-229.
- [3] R. Cid, *D. I. Mendeleev: lembranza en tres actos, Boletín de la Ciencias*, 2009, 67, 37-59.
- [4] M. R. Bermejo, A. M. González Noya, M. Maneiro Maneiro, *Guía dos Elementos Químicos: Historia, propiedades e aplicacións*, Xunta de Galicia (2018).
- [5] E. R. Scerri, *A review of Research History and Philosophy of the Periodic Table. Journal of Science Education*, **2011**, 12, 4-7.
- [6] Chemistry International, Volume 38, Issue 2, Pages 22–23, <https://doi.org/10.1515/ci-2016-0213>.
- [7] *Abundance of the Elements in the Earth's Crust and in the Sea*. Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition (2016-2017) 14-17.
- [8] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd Ed. (1997), pp 1227-1249.
- [9] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, 32, 751-767.
- [10] (a) G. Oddo, *Die Molekularstruktur der radioaktiven Atome, Zeitschrift für Anorganische Chemie*, **1914**, 87, 253-268; (b) W. Harkins, *The evolution of the elements and the stability of complex atoms, J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39(5), 856879.
- [11] A. Ferrero, J. Ruíz, A. Vidal, *Investigación de Tierras Raras en el noroeste peninsular. Galicia (España), Cuaderno Lab. Xeolóxico de Laxe*, **1989**, 14, 255-270.
- [12] A. Ferrero Arias, J. Fernández Suárez, J. Rubio Navas, F. Pérez Cerdán, J. M. Baltuille Martín, *Mapa de Rocas y Minerales Industriales de Galicia*. Instituto Geológico y Minero de España, **2008**
- [13] J.-C. G. Bünzli, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Lanthanides*, Wiley Blackwell Publishing (2013).

-
- [14] M. Heffern, L. Matosziuk, T. Meade, *Lanthanide Probes for Bioresponsive Imaging*. *Chemical Reviews*, **2013**, 114(8), 4496-4539.
- [15] R. Prego Reboredo, *Las Tierras Raras*, Ed. CSIC-los libros de la Catarata, Madrid (**2019**).
- [16] V. Balaram, *Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling and environmental impact*, *Geoscience Frontiers*, **2019**, 10, 1285-1303.
- [17] R. Ganguli, D. Cook, *Rare earths: A review of the landscape*, *MRS Energy&Sustainability*, **2019**, 5,E9.