



METALES CRÍTICOS PARA EL DESARROLLO DE NUEVAS TECNOLOGÍAS ENERGÉTICAS

Enrique J. Baran

Académico Emérito de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
E-mail: baran@quimica.unlp.edu.ar

Palabras clave
Nuevas tecnologías
energéticas
Metales críticos
Metales estratégicos
Propiedades de esos
metales
Producción
mundial
Situación y
oportunidades para
Argentina

Resumen Cuando se analizan las nuevas tecnologías energéticas, capaces de sustituir a las basadas en la utilización de combustibles fósiles, creando alternativas “verdes” de generación, se observa de inmediato que todos estos procesos habitualmente están fuertemente ligados a ciertos materiales muy específicos y en particular a un grupo de metales que han dado en llamarse metales críticos. Su importancia económica y el riesgo de suministro son los dos parámetros esenciales para determinar esa criticidad. Por otra parte, estos minerales y metales poseen también un carácter estratégico, como fuente de riqueza para quienes los poseen. En este trabajo se hace una breve presentación de una serie de energías alternativas de creciente importancia, así como de los metales críticos más importantes usualmente asociadas a ellas. A continuación se analizan las propiedades físico-químicas más relevantes de cada uno de esos metales, la producción mundial de los mismos y sus aplicaciones más importantes a la temática en discusión. Finalmente, se hacen breves comentarios acerca de la situación y oportunidades de nuestro país en el contexto de estas problemáticas.

Keywords
New energetic
technologies
Critical metals
Strategic metals
Properties of these
metals
Worldwide
production
Situation and
opportunities for
Argentina

Abstract Critical metals for the development of new energetic technologies. The analysis of new energetic technologies, which substitute those based in fossil fuels, generating “green” alternatives, immediately shows that all these processes are strongly related to certain very specific materials and, in particular, to a group of metals usually known as critical metals. The economic importance and supply risk are the two main parameters which determine such criticality. On the other hand, these minerals and metals have a strategic importance as a rich source

for those who possess them. In this paper we intend to make a brief presentation of a series of alternative energies of increasing importance, as well as of the most important critical metal usually related to them. The most relevant physico-chemical properties of these metals, their worldwide production and their most important applications to new energetic systems are discussed. Finally, brief comments on the situation and opportunities of our country in the context of these problematics are made.

1. Introducción

El desarrollo e implementación de nuevas tecnologías energéticas se ha transformado, durante los últimos años, en un tema central a nivel mundial. Tal es así, que en la próxima reunión del G-20, a desarrollarse durante noviembre de 2022 en Bali (Indonesia), la transición energética sustentable será uno de los temas a ser discutidos. Por otro lado, el desabastecimiento de gas y petróleo ocurrido en Europa como consecuencia de la invasión rusa a Ucrania, ha generado también nuevas señales de alerta respecto a la importancia de acelerar rápidamente el desarrollo de estas nuevas tecnologías.

Cuando se analizan las nuevas tecnologías energéticas, capaces de sustituir a las basadas en la utilización de combustibles fósiles, creando alternativas “verdes” de generación (p.ej. energía nuclear, solar, eólica, o bioenergía) así como la captura y almacenamiento de carbono y un amplio mejoramiento en el transporte de la energía, se observa de inmediato que todos estos procesos habitualmente están fuertemente ligados a ciertos materiales muy específicos y en particular a un grupo de metales que han dado en llamarse metales críticos.

De todas formas, todo lo que suele denominarse crítico depende siempre de la perspectiva y de los horizontes temporales, inclusive en forma explícita o implícita de las expectativas futuras. En este contexto, se pueden visualizar claramente cinco visiones diferentes: Desde el punto de vista científico-tecnológico aparecen en escena los metales con funciones o propiedades muy específicas. Desde el punto de vista medio-ambiental, el consumo de metales es de por sí crítico, dado que a lo largo de su cadena productiva se genera impacto continuado al medio ambiente. Desde el punto de vista económico, los países industrializados e importadores, consideran críticos a aquellos metales que son difíciles de sustituir y cuya adquisición está influenciada por el poder del mercado o de algún Estado. Desde el punto de vista de las políticas de desarrollo se estima que las reservas de materias primas encierran una importante fuente de desarrollo económico para países en desarrollo. Desde el punto de vista de la política exterior se remarca el importante número de conflictos que pueden llegar a generarse en la puja por

recursos naturales (Walz et al. 2016).

En muchos casos, suele hablarse también de metales estratégicos, para diferenciarlos de los críticos. Si bien no hay definiciones específicas para cada caso, el término de metales estratégicos es utilizado particularmente en los EEUU de NA como sinónimo de metales de relevancia -por ejemplo- para la defensa nacional, de los que existe una producción doméstica limitada. Y los metales críticos son un grupo de metales de gran importancia económica, pero con una elevada posibilidad de que se pueda interrumpir su cadena de suministro debido a que la oferta proviene de unos pocos centros mineros, o eventualmente un solo país es líder en dicha oferta. Por otro lado, un metal puede ser crítico para un país, pero tal vez no lo sea para otro, que cuenta con centros productivos propios para el mismo (Colombo 2020). Asimismo, estos minerales y metales también poseen un carácter estratégico, como fuente de riqueza y de ingresos importantes, para aquellos países que los poseen, logran extraerlos y colocarlos en el mercado mundial.

En los últimos años ha habido un creciente interés por esta problemática a nivel mundial. Así, en un artículo de revisión reciente (Watari et al. 2020), se presenta un análisis sistemático de 88 estudios realizados sobre el tema en los que se explora la situación a largo-plazo de metales críticos, cubriendo un total de 48 elementos y su demanda probable entre 2030 y 2050.

A efectos de analizar con algún detalle el problema, primeramente se hará una breve presentación de una serie de energías alternativas que están ganando creciente interés e importancia, así como los metales críticos más importantes y comúnmente asociados con ellas, y luego se discutirán diversos aspectos relacionados a esos metales. Para este análisis se han tomado como base los documentos elaborados por el Institute for Energy and Transport (IET) del Joint Research Centre (JRC) de la Comunidad Europea (Moss et al. 2011) y del Departamento de Energía de los EEUU de NA (U.S. Department of Energy 2010).

La comunidad europea ha fijado como prioridad para sus estudios el desarrollo de los siguientes aspectos: 1) Energía nuclear (procesos de fisión); 2) Energía solar (fotovoltaica y energía solar térmica); 3) Energía eólica; 4) Bioenergía; 5) Captura y almacenamiento de carbono; 6) Mejoramiento de las redes eléctricas. En cambio, el Departamento de Energía de los EEUU de NA, ha analizado el problema en base a cuatro tipos diferentes de materiales: 1) Imanes permanentes utilizados en turbinas de viento y vehículos eléctricos; 2) Baterías utilizadas en vehículos eléctricos; 3) Películas delgadas, utilizadas en celdas fotovoltaicas; 4) Fósforos utilizados en iluminación fluorescente.

2. Las nuevas tecnologías energéticas

En esta Sección analizaremos brevemente las características básicas de algunas de las nuevas tecnologías energéticas con las que buscan suplantarse, gradualmente, las tecnologías actualmente en uso.

2.1. Energía nuclear

La fisión nuclear es utilizada para generar electricidad a través de una reacción en cadena controlada, de un combustible nuclear dentro de un reactor (Haissinsky 1964). Este proceso genera una importante cantidad de calor, el que se utiliza para generar vapor, que es empleado para mover turbinas de generación eléctrica. Es importante de mencionar que en este campo los intereses están fuertemente concentrados en una nueva generación de reactores nucleares, los así llamados reactores de IVa. generación (Locatelli et al. 2013; Moss et al. 2011). Estos reactores podrían operar de nuevas maneras, logrando sacar el máximo provecho del combustible nuclear, maximizando también la seguridad y produciendo menos desechos radiactivos al final de su operación. Algunos de los reactores de este tipo también tendrían la posibilidad de co-generar electricidad y procesar el calor para fines industriales (por ejemplo, en las industrias químicas y petrolíferas, para la producción de hidrógeno o para la desalinización de aguas de mar). De todas maneras, es poco probable que estos nuevos reactores entren en operación antes de 2030 (Locatelli et al. 2013; Moss et al. 2011); por esta razón en la actualidad, los metales críticos más investigados todavía están concentrados en la utilización de los reactores de IIa. y IIIa. generación (Moss et al. 2011).

Actualmente están en estudio y en diverso grado de avance, numerosos diseños para estos reactores de IVa. generación apareciendo básicamente dos tipos diferentes, que suelen clasificarse como reactores térmicos y reactores rápidos. Entre los primeros, podemos mencionar los denominados reactores de muy alta temperatura, los reactores de agua supercrítica y los de sal fundida. Los reactores rápidos suelen clasificarse en base al sistema de refrigeración que utilizan, siendo los más usuales los refrigerados a gas (He), sodio o plomo (Locatelli et al. 2013; Pioro 2016). De todas maneras, por razones políticas, estratégicas y económicas, seguramente solo unos pocos de ellos llegarán a ser finalmente operativos (Locatelli et al. 2013).

2.2. Energía solar

La energía solar es una fuente de energía abundante, no contaminante, y que se encuentra disponible, en mayor o menor medida, en cualquier parte de nuestro planeta, pudiendo ser colectada y transformada en energía eléctrica o térmica en el lugar de utilización. Esta energía puede ser aprovechada de dos formas diferentes para la generación de energía eléctrica, esto es, como energía fotovoltaica o como energía solar térmica (Moss et al. 2011).

2.2.1. Energía fotovoltaica

Los sistemas fotovoltaicos captan luz solar por absorción y conversión de la luz solar en electricidad. Los componentes básicos de un sistema fotovoltaico son los materiales usados para absorber la energía de la luz solar, siendo el dispositivo fotovoltaico por excelencia la celda solar de silicio cristalino, consistente esencialmente en un diodo que transforma la radiación solar en corriente continua. Estas celdas se integran en forma de los llamados paneles solares. Existen, además, otras tecnologías fotovoltaicas alternativas basadas en la utilización de otros materiales, por ejemplo películas delgadas de telururo de cadmio (CdTe), silicio amorfo, arseniuro de galio (GaAs) o seleniuro de cobre-indio-galio (Plá et al. 2016). Asimismo, han comenzado a desarrollarse celdas solares electroquímicas, las que tienen su componente activo en una fase líquida. Utilizan un colorante sensitivo a la absorción de luz solar y generan pares electrón-hueco en una capa semiconductor nanocrystalina de TiO_2 (Moss et al. 2011).

2.2.2. Energía solar térmica

La producción de energía solar térmica, es otra forma de aprovechar la energía solar para producir calor con diferentes fines tales como la producción de agua caliente o la producción de energía mecánica y a partir de ella energía eléctrica. Usualmente, la radiación solar es concentrada para calentar un medio (usualmente un gas o un líquido) y ese calor es luego utilizado, como se dijo, para diversos fines (Moss et al. 2011; Placco y Saravia 2016). Para realizar esta operación es necesario concentrar los rayos solares para aumentar la densidad de la radiación, cosa que se hace mediante la utilización de diverso tipo de espejos y/o arreglo de espejos. Las tecnologías más avanzadas son las centrales de concentradores cilindro-parabólicos (CCP), las torres solares, los sistemas de discos parabólicos y los concentradores de Fresnel lineales. Estos dispositivos varían según los métodos de concentración y de conservación de la energía y las opciones de acumulación. El calor solar recogido durante el día puede

almacenarse en medios líquidos, sólidos o en sistemas que cambian de fase (sales fundidas, cerámicas, cementos, etc.) (Placco y Saravia 2016).

2.3. Energía eólica

Las turbinas eólicas generan electricidad capturando la energía del viento a través de paletas unidas a un eje rotatorio. Existen básicamente dos tipos de aerogeneradores, los de eje horizontal y los de eje vertical. Estos últimos aparecen como superiores en el sentido de que pueden aprovechar la energía del viento independientemente de la dirección del mismo y que no necesitan de un sistema para orientar sus paletas (Mattio y Foieri 2016).

La energía mecánica es convertida en energía eléctrica por un generador unido al eje de la turbina. Las turbinas habitualmente se agrupan constituyendo un parque eólico con el objetivo de asegurar los rendimientos energéticos y económicos adecuados (Mattio y Foieri 2016; Moss et al. 2011).

2.4. Bioenergía

La biomasa es básicamente una fuente de almacenamiento de energía solar inicialmente acumulada por las plantas durante el proceso de fotosíntesis. En general, se refiere a plantas y a otros materiales derivados de ellas, aunque el término se ha extendido e incluye también a otros residuos industriales y urbanos biodegradables. La obtención de energía a partir de la biomasa (bioenergía) constituye otra fuente importante de energía alternativa (Cukierman 2016). La bioenergía puede dividirse en calor y/o electricidad generada por la biomasa y en la producción de biocombustibles a partir de materias primas vegetales (Moss et al. 2011).

La biomasa es utilizada para la generación de energía, procesándola de diferentes maneras. Las dos principales rutas directas para la conversión de biomasa en bioenergía involucran procesos termoquímicos (combustión, pirólisis, gasificación, licuefacción) o bioquímico/biológicos (fermentación, digestión anaeróbica) (Cukierman 2016; McKendry 2002).

Los biocombustibles (a veces llamados también agro combustibles para hacer referencia a su origen derivado de la producción agrícola o forestal) pueden ser definidos groseramente como un tipo de combustible obtenido de la biomasa. Los biocombustibles más comunes son el biodiesel y los bio alcoholes, incluyendo el bio etanol y el bio butanol. Para la producción de bio etanol en gran escala se utiliza la fermentación de sacarosa, proveniente de cultivos de azúcar (caña de

azúcar, remolacha azucarera) y melazas, y de glucosa a partir de cultivos ricos en almidón (maíz, trigo). Este bio etanol, llamado de 1ra. generación, no es sustentable en todas las regiones del mundo, en las que no es posible emplear los suelos con fines energéticos. En consecuencia, el bio etanol de 2da. generación se obtiene a partir de celulosa generada a partir de biomasa lignocelulósica, como por ejemplo residuos agrícolas, lo que torna más complejos los procesos, que requieren una etapa previa de hidrólisis ácida o enzimática, debido a la presencia de polisacáridos de cadenas más largas (Cukierman 2016; McKendry 2002).

Para la obtención de biodiesel se utiliza una reacción de transesterificación entre triglicéridos y alcoholes de cadena corta (metanol, etanol, propanol, butanol), en presencia de un catalizador, lo que permite obtener una mezcla de mono ésteres y glicerol (Huang et al. 2012; Medina Ramírez et al. 2012).

3. Metales críticos para estas nuevas tecnologías energéticas

Los estudios llevados a cabo por los grupos de trabajo de la comunidad económica europea llevaron finalmente a la selección de catorce elementos metálicos críticos, cuyo acceso debería estar plenamente asegurado para garantizar la implementación de las nuevas tecnologías energéticas (Moss et al. 2011). Estos metales se muestran en la Tabla 1.

Por su parte, el reporte del Departamento de Energía de los EEUU incluye en su listado de elementos críticos sólo cinco de los elementos que figuran en la Tabla 1 (Ga, In, Te, Nd y Dy) pero agrega además al litio y al cobalto y a otros seis elementos lantánidos (La, Ce, Pr, Sm, Eu, Tb), así como al itrio (U.S. Department of Energy 2010). Estas diferencias están seguramente originadas en las diferentes perspectivas y formas de encarar la problemática por parte de la Comunidad Económica Europea y el Gobierno de los EEUU de NA (ver más abajo), y, probablemente, en parte también en los diferentes requerimientos y reservas propias o regionales, de los diferentes elementos en ambos espacios geográficos analizados.

Elemento	Número atómico	Símbolo
Cadmio	48	Cd
Disproso	66	Dy
Estaño	50	Sn
Galio	31	Ga
Hafnio	72	Hf
Indio	49	In
Molibdeno	42	Mo
Neodimio	60	Nd
Niobio	41	Nb
Níquel	28	Ni
Plata	47	Ag
Selenio	34	Se
Teluro	52	Te
Vanadio	23	V

Tabla 1. Metales críticos para la implementación de nuevas tecnologías energéticas, con indicación del nombre del elemento, su número atómico y su símbolo.

3.1. Análisis de los diferentes metales críticos

A continuación se hará un análisis de las propiedades y características más importantes de todos estos metales, enfatizando también su distribución y sus reservorios naturales más importantes. Finalmente, se discutirán también sus aplicaciones a las tecnologías que estamos discutiendo.

3.1.1. Cadmio

El cadmio es un metal blando, dúctil y maleable, presentando una coloración plateado-azulada. Su punto de fusión (PF) es de 321°C y el de ebullición 798°C. Por calentamiento, se combina en forma directa con el oxígeno, el azufre, el fósforo y los halógenos. También se disuelve fácilmente en los ácidos clorhídrico, nítrico y sulfúrico. Es relativamente poco abundante en la naturaleza y se lo encuentra siempre asociado con minerales de zinc, siendo el contenido típico del Cd de aproximadamente sólo el 0,03%. Cuando en los procesos metalúrgicos se obtiene zinc, impurificado con cadmio, este último puede ser separado por destilación, debido a su PF relativamente bajo. También se lo puede aislar de soluciones Zn(II)/Cd(II) por agregado de polvo de zinc (Heslop y Jones 1976).

La mayoría de la producción primaria de cadmio se genera en Asia. Según las estadísticas del año 2021 China produjo unas 10.000 toneladas, seguido por Corea del Sur (3.000 toneladas) y Japón (1.900 toneladas). Otros países productores fueron Canadá (1.800 toneladas), Kazajistán (1.500 toneladas) y Rusia (1.000 toneladas) (U.S. Geological Survey 2022).

En el campo de la energía el cadmio es utilizado en la construcción de las baterías de NiCd. Asimismo, en las barras de control utilizadas por los reactores nucleares aparecen involucradas aleaciones que suelen contener hasta un 5% de este metal (Moss et al. 2011).

3.1.2. Cobalto

Recientemente se ha dicho que el cobalto es el “Rey de los Metales Críticos”, remarcando la importancia que este metal está adquiriendo en las nuevas tecnologías energéticas y en la industria moderna (Baran 2018).

Se conoce un importante número de minerales de cobalto, siendo los más importantes los sulfuros y arseniuros; en ellos el Co está invariablemente asociado con Ni, Cu o Pb y es obtenido habitualmente como subproducto de la recuperación de esos otros metales. Usualmente, el mineral enriquecido por flotación es tostado y luego tratado con H_2SO_4 . Luego, el hierro se precipita por agregado de cal y de inmediato se precipita el cobalto en forma de $\text{CoO}(\text{OH})$ por adición de NaOCl . Por calentamiento, este precipitado es convertido en Co_3O_4 y este óxido puede ser reducido al metal tratándolo con carbón a altas temperaturas. El metal forma los cuatro haluros de estequiometría CoX_2 , con los diferentes halógenos, combinándose en forma directa con el cloro, bromo y yodo. Por su parte, el CoF_2 puede obtenerse calentando CoCl_2 en una corriente de HF. Por otro lado, el tratamiento de cobalto con F_2 elemental permite obtener CoF_3 . Forma dos óxidos, el CoO y el Co_3O_4 , el primero de ellos se puede obtener fácilmente por calentamiento del metal en corriente de aire o por descomposición térmica del CoCO_3 . Su calentamiento al aire o en corriente de oxígeno a temperaturas por encima de los 900°C , lo convierte en Co_3O_4 . Un aspecto especialmente remarcable es que la química de coordinación del cobalto es extraordinariamente rica y variada. De hecho, los inicios de la moderna Química de Coordinación a través de la obra de Alfred Werner, y que culminó con la obtención de su Premio Nobel de Química en 1913, estuvieron fuertemente ligados a la química de coordinación de este elemento. Estos complejos pueden ser de $\text{Co}(\text{II})$ (estructura electrónica d^7) o $\text{Co}(\text{III})$ (estructura electrónica d^6). Y el Co forma tanto complejos mono nucleares como polinucleares. También se conocen varios carbonilos y complejos organometálicos de cobalto (Baran 2018; Heslop y Jones 1976).

Durante 2021 los principales productores mundiales del elemento fueron la República Democrática del Congo (120.000 toneladas), Australia (5.600 toneladas), Rusia (7.600 toneladas), Filipinas (4.500 toneladas), Canadá (4.300 toneladas), Cuba (3.900 toneladas) y China (2.200 toneladas) (U.S. Geological Survey 2022). El mayor consumidor mundial de Co refinado en este momento es China, quien lo aplica sustancialmente a la construcción de electrodos para baterías recargables.

Históricamente, una de las primeras aplicaciones comerciales del Co, iniciada ya a principios del siglo XX, fue su participación en aleaciones que se describen como muy resistentes al desgaste, a la corrosión y a la temperatura. Esto es, aleaciones fuertes aún a temperaturas elevadas. Son aleaciones del tipo Co/Cr/Mo y Co/Cr/W. Algunas aleaciones basadas en cobalto juegan también un papel sumamente importante en la tecnología armamentista, siendo esta una de las razones que han convertido al elemento en un metal estratégico para varias de las grandes potencias mundiales. Así, algunas de estas aleaciones han sido usadas profusamente como recubrimiento para los caños de ametralladoras y otras armas a efectos de reducir su desgaste y erosión. También en los rotores y en las hélices de helicópteros y en varias partes importantes de los aviones de combate se utilizan aleaciones basadas en cobalto. Por otro lado, la industria elabora también una gran variedad de colorantes y pigmentos cerámicos basados en óxidos de cobalto y una gran variedad de procesos industriales (por ejemplo, oxidación de p-xileno, síntesis oxo, síntesis de ciclopentanonas, oxidación de tolueno, etc.) utilizan catalizadores basados en compuestos de cobalto (Baran 2018). Por otra parte, existe una gran variedad de aleaciones metálicas conteniendo Co que se comportan como imanes permanentes (como las clásicas Permandur y Alnico), pero los avances más reciente en las tecnologías magnéticas han ido permitiendo diseñar imanes cada vez más pequeños y más eficientes, especialmente mediante la utilización de algunos elementos del grupo de los lantánidos. También en estos nuevos desarrollos el cobalto sigue desempeñando un papel sumamente importante. En la actualidad, los imanes permanentes del tipo Tierra Rara/Metal de Transición (RE-TM) tales como Nd-Fe-B y Sm-Co constituyen materiales esenciales para una gran variedad de aplicaciones, incluyendo componentes de motores eléctricos para automóviles, almacenamiento de datos, magnetoelectrónica e implementos electromecánicos y electrónicos. Finalmente, debe mencionarse que junto al litio, el cobalto ha adquirido una importancia central en el diseño de las nuevas baterías destinadas a su empleo en vehículos eléctricos o para el almacenamiento de energía y esto ha hecho que ambos elementos sean considerados actualmente como materiales estratégicos para las nuevas tecnologías energéticas. El compuesto LiCoO_2 es uno de los materiales catódicos más utilizados en las nuevas baterías de litio para automóviles (Baran 2018; U.S. Department of Energy, 2010).

3.1.3. Estaño

El estaño pertenece al grupo XIV del Sistema Periódico de los Elementos y comparte diversas similitudes con sus aledaños en ese grupo, el germanio y el plomo. Su punto de fusión es de 232°C y el de ebullición de 2267°C. Existe en tres formas sólidas, el α -Sn (llamado estaño gris) que a los 13°C pasa a la forma de β -Sn (llamado estaño blanco). Esta forma pasa a otra, llamada estaño quebradizo, a una temperatura de 161°C.

El mineral más importante para su obtención es la casiterita, SnO_2 , el que una vez purificado por tostación para la eliminación de azufre y arsénico, es reducido con carbono para obtener el metal. El metal reacciona en caliente con el oxígeno y el azufre dando SnO_2 y SnS_2 , respectivamente, así como con los halógenos, generando SnX_4 . También se disuelve fácilmente en HNO_3 dando el nitrato hidratado (Heslop y Jones 1976).

Los tres mayores productores mundiales de este elemento se encuentran nuevamente en Asia y su producción alcanzó durante el 2021 las siguiente cifras: China (91.000 toneladas), Indonesia (71.000 toneladas) y Myanmar (28.000 toneladas). También hay tres países sudamericanos que muestran en ese año una interesante producción: Perú (30.000 toneladas), Brasil (22.000 toneladas) y Bolivia (18.000 toneladas). También la República Democrática del Congo (16.000 toneladas) y Australia (8.300 toneladas) siguen siendo productores importantes (U.S. Geological Survey 2022).

El estaño forma fácilmente aleaciones de Sn/Cu (bronce), Sn/Pb (soldadura) y Sn/Pb/Sn y muchas de ellas son utilizadas industrialmente. Recientemente también se han comenzado a utilizar algunas aleaciones de Zr/Sn (conteniendo hasta un 1,5% de Sn) en la tecnología nuclear y se ha explorado su aplicabilidad en el diseño de nuevas películas delgadas utilizadas en las tecnologías fotovoltaicas (Moss et al. 2011).

3.1.4. Galio

El galio presenta fuertes analogías químicas con el aluminio y además es el elemento que permanece líquido en el intervalo de temperaturas más amplio. Su punto de fusión es muy bajo (30°C) pero el de ebullición es sumamente elevado (2067°C). Se presenta en concentraciones muy bajas en algunos sulfuros de zinc como la blenda y en algunos tipos de bauxita. El metal, que puede ser obtenido por electrólisis a partir de soluciones alcalinas de sus sales, es duro y presenta una coloración plateada. Se disuelve fácilmente en HNO_3 y HSO_4 ; su

calentamiento con amoníaco gaseoso a temperaturas elevadas genera GaN y por reacción con O_2 en caliente produce el óxido Ga_2O_3 , mientras que su tratamiento con cloro lleva a la formación de $GaCl_3$ (Heslop y Jones 1976).

Según las estadísticas más recientes (2021) los cuatro productores mundiales más importantes de galio son China (420 toneladas), Rusia (5 toneladas), Japón (3 toneladas) y Corea del Sur (2 toneladas) (U.S. Geological Survey 2022).

Casi toda la producción de galio es utilizada en la preparación de materiales semiconductores tales como GaAs y GaN. El GaAs es utilizado en la construcción de circuitos integrados, diodos de láser, fotodetectores y celdas solares, mientras que el GaN también se emplea en diodos de láser (Moss et al. 2011). Se espera que estos usos del galio se incrementen considerablemente durante los próximos años (U.S. Department of Energy 2010). El Ga metálico mismo es utilizado en termómetros de alta temperatura y en la confección de espejos de alta calidad (Moss et al. 2011).

3.1.5. Hafnio

El hafnio es un metal de coloración gris-azulada y en sus propiedades químicas se asemeja fuertemente al zirconio, razón por la cual la separación de ambos metales resulta dificultosa. Su punto de fusión es sumamente elevado ($2197^\circ C$), propiedad que lo hace sumamente apto para varias de sus aplicaciones principales. Es extremadamente resistente a la corrosión a temperaturas ordinarias, seguramente porque la formación superficial del HfO_2 lo pasiva. Sin embargo, reacciona fácilmente, en caliente con O_2 , H_2 , C, S y los halógenos. Su reacción con el N_2 , para generar HfN , es particularmente violenta. No se disuelve fácilmente en ácidos minerales y tampoco en soluciones alcalinas, frías o calientes. Se lo obtiene a partir de minerales de zirconio, algunos de los cuales pueden contener hasta un 7% de Hf. La separación, que es dificultosa, generalmente se realiza por extracción con solventes a partir de mezclas de $ZrCl_4$ y $HfCl_4$ o por procedimientos de intercambio iónico (Heslop y Jones 1976).

No existen datos muy fehacientes sobre la producción mundial de hafnio, aunque se estima que, en total, estaría en el orden de las 100 toneladas anuales (Moss et al. 2011). De acuerdo a datos proporcionados por el U.S. Geological Survey (2022), sobre minerales concentrados de zirconio (que contienen una muy baja concentración de hafnio), durante 2021 los principales productores de estos minerales fueron: Australia (400 toneladas), Sudáfrica (270 toneladas), China (140 toneladas) y Mozambique (110 toneladas).

Actualmente, los principales usos del hafnio se ubican en la industria aeroespacial como componente de super-aleaciones basadas en níquel, así como en barras de control para reactores nucleares, aprovechando su excelente resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas y a su capacidad de absorción de neutrones. También se lo utiliza en la fabricación de cerámicos de alta temperatura y se han hecho interesantes ensayos para utilizarlo en algunos sistemas de semiconductores para computadoras (Moss et al. 2011).

3.1.6. Indio

El indio es un metal relativamente blando, de color plateado brillante. Tiene un punto de ebullición relativamente bajo (156°C) y su punto de fusión es de 2097°C . Se encuentra generalmente asociado al zinc en la blenda, en concentraciones que raramente superan el 0,1%. Se lo suele separar del Zn(II) en solución por agregado de polvo de zinc y luego se lo purifica electrolíticamente. Su comportamiento químico general es similar al del Al y el Ga, difiriendo de ellos en que se mantiene insoluble en soluciones alcalinas calientes (Heslop y Jones 1976).

Durante 2021 los principales productores del metal fueron China (530 toneladas), Corea del Sur (200 toneladas), Canadá (60 toneladas) Japón (60 toneladas) y Francia (35 toneladas). Entre los países latinoamericanos cabe mencionar que Perú produjo 10 toneladas (U.S. Geological Survey 2022).

La aplicación dominante en la actualidad es la obtención de In_2O_3 , utilizado como revestimiento en la construcción de pantallas planas. Asimismo, es utilizado en la preparación de aleaciones especiales, entre otras en barras de control de reactores nucleares, así como en la preparación de películas delgadas para pantallas de cristales líquidos. También se lo utiliza en la construcción de componentes eléctricos y semiconductores para diodos de láser y en sistemas de protección catódica (Moss et al 2011). Recientemente, también se iniciado la utilización de películas delgadas de diseleniuro de Cu/In/Ga, conteniendo un 28% de indio para su utilización en la preparación de sistemas fotovoltaicos captadores de luz solar. Asimismo, es utilizado en la preparación del óxido de indio/estaño, que tiene diversas aplicaciones en el campo de la electrónica (U.S. Department of Energy 2010).

3.1.7. Litio

El litio es el metal más liviano del Sistema Periódico de los elementos y el más liviano de los metales alcalinos. Los minerales más importantes y

explotables de litio son el espodumeno, la epidolita, la petalita y la ambligonita, pero en la actualidad la mayoría del litio se obtiene por extracción de los depósitos de sales de litio existentes en salares. Los Andes Centrales de América del Sur contienen la mayor concentración de litio en salmueras a escala planetaria. En el llamado “Triángulo del Litio”, la región cordillerana que abarca los salares de la Puna (Argentina), Uyuni (Bolivia) y Antofagasta (Chile) se encuentran más del 70% de las reservas mundiales. (Alonso 2017, 2018; Calvo 2017). El metal puro se obtiene por electrólisis de una mezcla fundida de LiCl/KCl (52% del primero y 48% del segundo, mezcla eutéctica que funde a los 352°C). Es un metal plateado y liviano y el más liviano de todos los elementos sólidos (densidad = 0,534 g/mL) y posee el mayor punto de fusión (180,5°C) y la mayor temperatura de ebullición (1326°C), entre todos los metales alcalinos, presentando así el al mayor rango de estado líquido entre todos ellos. El hidruro de litio, LiH, se obtiene fácilmente haciendo reaccionar los dos elementos a temperaturas de unos 600°C. Asimismo, por combustión directa del metal con O₂ se obtiene el correspondiente óxido, Li₂O, cuya disolución en agua permite obtener el respectivo hidróxido, Li(OH). Forma también fácilmente los cuatro haluros simples, haciendo reaccionar por ej., Li(OH) o Li₂CO₃ con los diferentes hidrácidos de los halógenos. Por otra parte, el nitruro de litio, Li₃N, es el único nitruro de un metal alcalino que puede ser obtenido por reacción directa del metal caliente con N₂ gaseoso. Como los otros metales de su grupo el litio también se disuelve fácilmente en amoníaco líquido generando las conocidas y ampliamente discutidas soluciones de coloración azul. También es interesante recordar que en su comportamiento químico general el Li(I) muestra fuertes similitudes a las del Mg(II) (las llamadas “relaciones en diagonal”; Baran 2017b; Heslop y Jones 1976).

Australia, que en 2021 fue el mayor productor mundial de minerales de litio (55.000 toneladas), es el único país que lo explota de minerales, especialmente espodumeno y, en menor medida, lepidolita. Los otros tres países con mayores aportes, Chile (26.000 toneladas), China (14.000 toneladas) y Argentina (6.200 toneladas), lo obtienen a partir de sus depósitos en salares, aunque China también ha abierto la explotación a partir de una de sus reservas minerales. Menores contribuciones provienen en este momento de Brasil, Portugal, EEUU de NA y Zimbawe (U.S. Geological Survey 2022).

En este momento, la mayor parte del litio producido se utiliza en la fabricación de baterías para diversas aplicaciones, incluidos los automóviles eléctricos. También se lo emplea en la industria de los cerámicos y los vidrios y como espesantes para grasas y lubricantes (en este caso en forma de estearato o 12-hidroxi-estearato de litio). También son importantes las aleaciones de Al/Li, muy utilizadas en la industria aeronáutica y aéreo-espacial y recientemente también han despertado mucho interés las aleaciones Mg/Li cuyo consumo por

parte de la industria automotriz se ha incrementado notablemente en años recientes. Por otra parte, el litio, tanto ${}^6\text{Li}$ como ${}^7\text{Li}$, se ha convertido en un elemento estratégico en la tecnología nuclear. Asimismo, en las modernas tecnologías ópticas ha ganado importancia creciente el LiNbO_3 . Tampoco debe olvidarse que durante la obtención electrolítica de aluminio (proceso Hall-Héroult) el agregado de pequeñas cantidades de LiF (1-3%) reduce apreciablemente la temperatura de fusión del electrolito, aumenta su conductividad eléctrica, disminuye su viscosidad y reduce su tensión de vapor. Varias sales de litio, y en particular el Li_2CO_3 , se vienen usando exitosamente como fármacos en los tratamientos de manías depresivas y otros desórdenes. Todas estas aplicaciones del litio, y algunas otras, fueron detalladamente resumidas en dos publicaciones recientes (Alonso 2018; Baran 2017a).

3.1.8. Molibdeno

El molibdeno es un metal de color plateado muy duro y resistente y con uno de los puntos de fusión más elevados entre los metales (2617°C). Usualmente, se lo extrae de la molibdenita, MoS_2 . Los concentrados del sulfuro, obtenidos por procesos de flotación, se convierten en MoO_3 por tostación que puede purificarse por sublimación o ser transformado en molibdato de amonio por tratamiento con amoníaco. Tratando el óxido o el molibdato con H_2 a unos 800°C se obtiene polvo de molibdeno. El metal, en su forma masiva, puede obtenerse calentando el polvo con H_2 a presión y temperaturas por encima de 2000°C . El metal reacciona con F_2 a temperatura ambiente, pero el ataque por cloro o bromo ocurre solo a temperaturas por encima de los 300°C . No es atacado por HF , HCl o H_2SO_4 , en cambio es atacado rápidamente por agentes oxidantes fundidos tales como Na_2O_2 , KClO_3 o NaNO_3 (Heslop y Jones 1976).

Según estadísticas recientes, los principales países productores durante 2021 fueron China (130.000 toneladas), EEUU de NA (48.000 toneladas), Chile (51.000 toneladas), Perú (32.000 toneladas) y México (18.000 toneladas) (U.S. Geological Survey 2022).

Debido a que se trata de un metal altamente refractario es utilizado principalmente como agente de aleaciones en aceros, hierro fundido, y superaleaciones para reforzar su dureza, tenacidad y resistencia a la corrosión. Para obtener esas propiedades metalúrgicas deseadas, el Mo principalmente en forma de MoO_3 o ferromolibdeno, se combina con Cr, Mn, Ni, W, Nb y otros metales. La versatilidad del Mo en exaltar una gran variedad de propiedades en las aleaciones que lo contienen le han dado un papel central en la tecnología contemporánea que requiere continuamente de materiales adecuados para trabajar en condiciones de tensión, temperaturas elevadas y entornos altamente

corrosivos. En las nuevas tecnologías energéticas el Mo es utilizado en aleaciones de aceros inoxidable para diferentes componentes de reactores nucleares y en la preparación de aceros especiales (a base de Mo/Ni) requeridos para la construcción de las paletas de turbinas eólicas (Moss et al. 2011).

3.1.9. Niobio

El niobio es un elemento poco abundante en la naturaleza y, generalmente, aparece asociado al tantalio. Una de las fuentes para su extracción es un mineral que es un niobato y tantalato mixto de hierro y manganeso, $(\text{Mn,Fe})(\text{Nb,Ta},\text{O}_3)_2$ que se llama columbita cuando contiene más Nb que Ta o tantalita cuando contiene más Ta. Otra fuente del metal son los pirocloros que son oxo-hidróxidos fluorados complejos que además de Nb y Ta suelen contener otros metales (Ca, U, Y, Ti, Ce, Ba, etc.). Los minerales generalmente son tratados con HCl en caliente durante un período prolongado, llevando al Nb y al Ta a solución. Los dos metales pueden luego ser separados por un procedimiento de extracción por solventes. Una vez separadas las fases orgánicas conteniendo a cada uno de los elementos, el Nb se precipita como NbOF_3 , se separa, se seca y se calcina para llevarlo a Nb_2O_5 . El metal se puede obtener reduciendo el pentóxido con carbono o al NbCl_5 con sodio. Es un metal dúctil de color grisáceo, con un punto de fusión relativamente elevado (2467°C). Reacciona con todos los halógenos en caliente generando los respectivos pentahaluros, NbX_5 . No se disuelve fácilmente en ácidos minerales pero puede ser llevado fácilmente a solución, en forma de fluorocomplejos, usando mezclas calientes de HF/HNO_3 . Sorpresivamente, se disuelve bien en álcalis fundidos, liberando H_2 y formando niobatos. A temperaturas elevadas reacciona con el N_2 , generando NbN, un nitruro muy duro y estable (Heslop y Jones 1976).

El principal productor mundial de niobio es Brasil, que posee los dos depósitos más grandes de pirocloros del Mundo, en Araxá y Catalão, y produjo 66.000 toneladas de Nb en 2021. El segundo productor del metal es Canadá con 7.400 toneladas. Brasil exporta su producción especialmente a China, los Países Bajos y Corea del Sur (U.S. Mineralogical Survey 2022).

Debido a sus características físicas y químicas, el Nb se emplea fundamentalmente en la industria de los aceros como una superaleación en forma de ferro-niobio. También se utilizan frecuentemente superaleaciones basadas en Nb/Ni/Fe y Nb/Co/Fe. Estas aleaciones se utilizan en la construcción de reactores nucleares, en la construcción de cohetes y otro material aeronáutico así como en equipamientos que trabajan a temperaturas elevadas y en la industria electrónica. En combinación con estaño y titanio también se lo está empleando en imanes superconductores (Moss et al. 2011).

3.1.10. Níquel

En la naturaleza el níquel existe generalmente en forma de sulfuros, cuya tostación genera NiO. El metal puro se obtiene por el llamado proceso de Mond. En el mismo, primeramente se reduce al óxido con gas de agua y el metal impuro así generado se transforma en el tetracarbonilo volátil, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, tratándolo con CO a una temperatura de unos 60°C. La descomposición del tetracarbonilo a 180°C produce, finalmente, el metal muy puro. El mismo tiene un brillo plateado característico y funde a los 1455°C. El calentamiento del metal al aire o con vapor de agua sobrecalentado conduce a la formación de NiO. Tratando Ni con Cl_2 , Br_2 o I_2 se obtienen los correspondientes dihaluros, NiX_2 . Estos dihaluros se disuelven fácilmente en medio alcalino generando $\text{Ni}(\text{OH})_2$, cuyo tratamiento con ácidos minerales permite obtener diversas sales de Ni(II). El NiF_2 se puede obtener por tratamiento de los dihaluros NiX_2 con HF. El calentamiento del metal con NH_3 a temperaturas del orden de los 450°C produce el nitruro Ni_3N . Por otra parte, el Ni(II) forma una gran variedad de complejos de coordinación, tanto con ligandos orgánicos como inorgánicos (Heslop y Jones 1976).

Hay una gran variedad de países productores de este metal, y en cantidades ciertamente importantes. Durante 2021 los principales productores fueron: Indonesia (1.000.000 toneladas), Filipinas (370.000 toneladas), Rusia (250.000 toneladas), Nueva Caledonia (190.000 toneladas), Australia (160.000 toneladas), Canadá (130.000 toneladas), China (120.000 toneladas) y Brasil (100.000 toneladas) (U.S. Mineralogical Survey 2022).

El Ni es utilizado tanto en forma del metal puro, en forma de polvo o como ferro-níquel. La mayoría de la producción mundial es utilizada en la preparación de aceros y superaleaciones. Estas aleaciones son utilizadas primordialmente por su alta resistencia a la corrosión. La industria aéreo-espacial es una de las que más utiliza estos materiales. También se los utiliza en turbinas, reactores nucleares y plantas de generación eléctrica, así como en la construcción de las paletas para molinos de viento en la generación de energía eólica (Moss et al. 2011).

3.1.11. Plata

Naturalmente la plata suele encontrarse en forma nativa, pero en algunas regiones también en forma de argentita, Ag_2S o pirargirita, Ag_3SbS_3 . La plata metálica, tanto la nativa, como la que está presente en sus sulfuros, puede extraerse fácilmente del mineral por cianuración. En este proceso se forma el

complejo $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ del cual el metal puede ser precipitado por agregado de zinc metálico. Presenta un color bien característico, es muy dúctil y maleable y un excelente conductor del calor y la electricidad y su punto de fusión es de 962°C . Se disuelve rápidamente en ácido nítrico generando AgNO_3 cuyo tratamiento en medio alcalino acuoso produce Ag_2O . Este óxido tratado con una solución acuosa de HF permite obtener AgF. Los otros tres haluros se obtienen fácilmente a partir de soluciones de sales de Ag(I) por agregado de los respectivos iones haluro (Cl^- , Br^- o I^-). El calentamiento del metal con azufre produce el sulfuro Ag_2S (Heslop y Jones 1976).

Numerosos países son importantes productores del elemento, entre ellos cuatro países sudamericanos: Perú, que por su producción de 3.000 toneladas se ubica como tercer productor mundial, Chile (1.600 toneladas), Bolivia (1.000 toneladas) y Argentina (800 toneladas). El principal productor durante 2021 fue México (5.600 toneladas), seguido por China (3.400 toneladas), Australia (1.300 toneladas), Rusia (1.300 toneladas), Polonia (1.300 toneladas) y los EEUU de NA (1.000 toneladas) (U.S. Mineralogical Survey 2022).

Las aplicaciones industriales más importantes de la plata que básicamente aprovechan su alta reflectividad óptica y su buena conductividad térmica y eléctrica, están relacionadas a la construcción de espejos, convertidores catalíticos, celdas solares, productos eléctricos y electrónicos, así como algunas aleaciones especiales (Moss et al. 2011).

3.1.12. Selenio

El selenio pertenece al grupo de los calcógenos y, en general, su química muestra fuertes analogías con la de sus congéneres azufre y telurio. Su nombre le fue dado por *Selene*, la personificación griega de la luna y con el correr del tiempo se ha visto que muy pocas veces el nombre de un elemento fue tan bien elegido ya que al igual que el cuerpo celeste que le dio nombre, el elemento nos muestra dos caras: una oscura, la otra brillante. Por un lado, es un tóxico poderoso y por el otro se ha revelado como un bioelemento esencial, sin el cual no sobreviviríamos (Baran 1995, 1997). El elemento ocurre en cantidades muy pequeñas en diverso tipo de sulfuros, especialmente en los de hierro, cobre y plomo. Es común que se lo recupere de los polvos volátiles que pueden recogerse durante la tostación de esos sulfuros, o bien de los barros de las cámaras de plomo utilizadas en la fabricación de H_2SO_4 o de los barros anódicos que quedan durante el refinado electrolítico de cobre. En todos los casos, estos productos se tratan con soluciones de KCN, lo que lleva a la formación de KCNSe y por agregado de HCl a esas soluciones se logra la precipitación del selenio elemental. Es interesante mencionar que el Se se presenta en al menos seis formas

alotrópicas, las tres formas rojas (α -Se, β -Se y γ -Se) son termodinámicamente inestables y consisten en anillos Se_8 , similares a los presentes en el α -S o azufre amarillo, mientras que la forma más estable es el llamado Se-gris, que posee características “metálicas” y una estructura en cadenas helicoidales. Se conocen además formas amorfas y vítreas. Al igual que el azufre, el selenio genera una gran cantidad de óxidos y haluros de variadas estequiometrías, por ejemplo, SeO_2 , SeO_3 , SeF_4 , SeF_6 , SeCl_4 , Se_2Cl_2 , SeBr_4 , etc., así como también oxohaluros tales como OSeF_2 , OSeCl_2 , O_2SeF_2 y OSeBr_2 y dos oxoácidos H_2SeO_3 y H_2SeO_4 (Baran 1997; Heslop y Jones 1976).

Durante 2021 los cinco principales países productores del elemento fueron China (1.100 toneladas), Japón (750 toneladas), Alemania (300 toneladas), Rusia (300 toneladas) y Bélgica 200 toneladas) (U.S. Mineralogical Survey 2022).

Una propiedad interesante del selenio gris y que lo hace adecuado para muchas de sus aplicaciones es que su conductividad eléctrica se incrementa más de 200 veces en presencia de luz. En la actualidad una cantidad importante del Se se utiliza en la industria del vidrio, para decolorar el tinte verde que dan al vidrio las impurezas de hierro. Crecientemente se lo empieza a emplear también en sistemas electrónicos y en la preparación de películas delgadas para celdas solares (p. ej. en forma del diseleniuro de indio y galio). También se utilizan diversos pigmentos basados en el sulfoseleniuro de cadmio con aplicaciones en las industrias del vidrio, del plástico y de las cerámicas (Moss et al. 2011).

3.1.13. Teluro

El teluro, al igual que el selenio, pertenece al grupo de los calcógenos y como aquél sólo se lo encuentra en bajas concentraciones en algunos sulfuros, particularmente en los de cobre. También se conocen algunas formaciones de telururos de plata (el mineral llamado hessita) y de oro (montbrayita) o de oro y plata (silvanita, calaverita). De todas maneras, la fuente principal para la obtención del elemento son los barros anódicos generados durante la refinación electrolítica de cobre. En este caso, los mismos son tratados con H_2SO_4 concentrado y luego el Te es precipitado de la solución diluida por agregado de Zn metálico. Presenta una sola forma alotrópica estable que es de color gris y que tiene una fuerte analogía estructural con el Se-gris. Al igual que sus dos análogos más livianos forma una extensa serie de haluros, entre otros, TeF_4 , TeF_6 , TeCl_4 , TeBr_2 , TeBr_4 y TeI_4 . También forma tres óxidos TeO , TeO_2 y TeO_3 y un oxoácido, H_6TeO_6 . (Heslop y Jones 1976).

Según las estadísticas más recientes del U.S. Mineralogical Survey (2022), durante 2021 los cinco mayores productores mundiales de teluro fueron China

(340 toneladas), Japón (75 toneladas), Rusia (70 toneladas), Canadá (45 toneladas) y Suecia (40 toneladas).

En las nuevas tecnologías energéticas el telurio es utilizado en la preparación de películas delgadas de telururo de cadmio, para su aplicación en paneles solares. También se lo utiliza como catalizador en la manufactura de algunas fibras sintéticas, y en la de gomas. En aleaciones con cobre o con algunos tipos de aceros, mejora las características mecánicas de los mismos (U.S. Department of Energy 2010; Moss et al. 2011).

3.1.14. Vanadio

Junto al níquel, el vanadio es el único metal de la primera serie de transición considerado como elemento crítico. Existen en la naturaleza unos 60 minerales de vanadio, aunque solo unos pocos son aprovechables para la extracción del elemento. Los dos más adecuados son la carnotita, $K(UO_2)VO_4 \cdot 1,5 H_2O$, que también es una fuente para la obtención de uranio, y la vanadinita, $Pb_5(VO_4)_3Cl$. También muchos petróleos contienen cantidades importantes de vanadio en forma de complejos porfirínicos y además, en la actualidad, una gran cantidad de vanadio se obtiene procesando residuos generados en la producción de hierro y titanio. En los procedimientos comerciales habituales la vanadinita o los residuos de vanadio son transformados en vanadato de sodio por calentamiento con NaCl. Este vanadato es extraído con agua y al ser acidificado precipita una masa rojiza de polivanadatos. Esta masa, fundida a 700 °C, genera V_2O_5 de grado técnico. También puede ser disuelta en una solución de Na_2CO_3 a partir de la cual y por agregado de una sal de amonio se logra precipitar el NH_4VO_3 el cual puede ser convertido en un pentóxido de mejor calidad por descomposición térmica. El metal se obtiene reduciendo el V_2O_5 con Ca metálico y puede ser refinado electrolíticamente. El metal muy puro puede obtenerse también utilizando el método de van Arkel y de Boer, por descomposición térmica del VI_2 . El metal tiene un brillo plateado lustroso y funde a los 1917 °C. Puede adoptar una gran variedad de estados de oxidación y hay ejemplos de compuestos de vanadio en estados de oxidación que van desde -1, hasta +5, pasando también por 0. Se conoce una gran variedad de haluros y oxohaluros del elemento, como ser VX_2 y VX_3 ($X = F, Cl, Br, I$), VF_4 , VCl_4 , VF_5 , OVX_2 y OVX_3 ($X = F, Cl, Br$), VO_2F y VO_2Cl . También forma cuatro óxidos muy característicos: V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 y VO. El V_2O_5 se disuelve fácilmente en soluciones alcalinas concentradas dando soluciones incoloras en las que en la región fuertemente alcalina, $pH > 13$, la especie predominante es el anión VO_4^{3-} . A medida que se disminuye el pH comienza a ocurrir una serie muy compleja de reacciones que inicialmente generan especies dinucleares que luego aumentan en complejidad, dependiendo del pH y de la concentración de V. Incluso en la región de pH entre 2 y 6 la especie

predominante es el anión decavanadato, $V_{10}O_{28}^{6-}$, que puede existir en varios estados de protonación. Esta es la especie de vanadio más fuertemente condensada que se conoce y está conformada por la agrupación de diez octaedros VO_6 . El vanadio también forma una gran cantidad de complejos de coordinación, tanto con ligandos orgánicos como inorgánicos, sobre todo en sus estados de oxidación V(II), V(III) y V(IV), siendo muy abundantes los derivados del catión oxidovanadio(IV), VO^{2+} . Por otra parte, existe también una gran variedad de compuestos organometálicos del elemento con diferente tipo de ligandos (Baran 2017c; Heslop y Jones 1976).

Durante 2021 los tres principales productores mundiales de vanadio fueron China (73.000 toneladas), Rusia (19.000 toneladas) y Sudáfrica (9.100 toneladas). A éstos se agrega ahora Brasil, con una producción de 6.700 toneladas, en una planta instalada recientemente (U.S. Mineralogical Survey 2022). También se sabe que Canadá, Japón, los EEUU de NA, así como Alemania y otros países europeos trabajan actualmente en forma muy activa en la recuperación de vanadio a partir de petróleos (Baran 2017). La importancia de China en el mercado de vanadio queda evidenciada claramente por el espectacular aumento de su consumo en años recientes, acrecentado sobre todo por su aumento en la producción de ferrovandio y el desarrollo de las baterías redox de flujo de vanadio. En el período 2006-2014 el consumo chino de vanadio se incrementó en un 217%, mientras que el aumento total, en el resto del mundo alcanzó apenas el 37%. Es más, en muy pocos años China se ha transformado de un fuerte exportador de vanadio en un país que ahora importa grandes cantidades, lo que ha contribuido notablemente a la alteración de sus precios internacionales (Baran 2017c).

En la industria y tecnología modernas el vanadio ha encontrado innumerables e importantes aplicaciones, siendo sin duda la más importante su participación en aleaciones metálicas. Los aceros que lo contienen presentan gran dureza y resistencia a la corrosión. La aleación de vanadio básicamente utilizada en las aplicaciones metalúrgicas es la denominada ferrovandio. Comercialmente la misma es producida por reducción de minerales de vanadio, escorias conteniendo este elemento o el llamado V_2O_5 grado técnico, en presencia de hierro, óxidos o minerales de hierro, mediante carbono, aluminio o ferrosilicio. De esta forma se obtienen aleaciones que contienen variable cantidad de vanadio (usualmente entre 35 y 80%) y la elección del reductor más adecuado está generalmente relacionada con el tipo de aleación a preparar. Un tipo muy particular de aleaciones de vanadio que ha ido ganado creciente importancia, son las empleadas en la tecnología nuclear, caracterizadas por una notable resistencia estructural, aún a temperaturas muy elevadas, junto a una muy baja sección eficaz de captura para neutrones. La aleación de referencia en este campo ha pasado a ser el sistema V-Cr-Ti conteniendo 4-5% de Cr y 4-5% de Ti. En los

últimos años se ha avanzado notablemente en el conocimiento de este material, habiéndose logrado la fabricación de láminas gruesas y delgadas y varillas, así como hilos, alambres y tubos de diversos tamaños y espesores. Por sus características fisicoquímicas generales, estas nuevas aleaciones aparecen también como adecuadas para su eventual aplicación en reactores de fusión. Otra de las aplicaciones más importantes de compuestos de vanadio es su utilización como catalizadores en diferentes procesos industriales relevantes (por ejemplo, en la síntesis del H_2SO_4 , o en la preparación de los anhídridos maleico y ftálico, en la oxidación de antraceno a antraquinona, en la polimerización de olefinas, o en reacciones de halogenación, etc.). En el campo de las nuevas tecnologías energéticas el vanadio empieza también a ocupar un papel central, a través de la utilización de las llamadas baterías redox de flujo de vanadio, que son grandes sistemas de almacenamiento de electricidad, que almacenan energía química y generan electricidad a través de un proceso redox entre iones de vanadio disueltos en el electrolito. La primera batería de este tipo fue diseñada y fabricada en Australia en 1984 y a partir de ese momento se han seguido construyendo e instalando con notable éxito en diferentes lugares del mundo (Tailandia, Japón, China, EEUU de NA y Austria, entre otros) (Baran 2017c).

3.1.15. Metales lantánidos

Los metales lantánidos (símbolo general Ln), muchas veces llamados incorrectamente tierras raras, están ubicados en el sexto período de la Tabla Periódica y tienen en común la presencia del orbital $6s^2$ y cantidades crecientes de electrones 4f. Comprenden a los elementos que van del $_{57}\text{La}$ al $_{71}\text{Lu}$ y entre ellos suele incluirse también al escandio y al itrio, que usualmente se encuentran asociados con estos elementos en la naturaleza. Todos ellos tienen propiedades químicas muy similares, lo que dificulta enormemente su separación (Baran 2016) y esas muy pequeñas diferencias se asocian a la llamada “contracción de los lantánidos”, la que se origina en el hecho que por cada protón adicional en el núcleo el electrón correspondiente ocupa una orbital 4f la que es muy difusa para apantallar efectivamente al núcleo, eso hace que la atracción nuclear aumenta constantemente con el aumento de Z. Los lantánidos más livianos generalmente se extraen de la monazita, un fosfato complejo de Th/Ce/Nd/La, el europio se encuentra frecuentemente asociado con minerales alcalino-térreos en forma de Eu(II) y los lantánidos más pesados se extraen de la xenotima, YPO_4 , de la cual también se obtiene el itrio, o de la gadolinita, $\text{FeBe}_2\text{Y}_2\text{Si}_{10}$. Los minerales generalmente se solubilizan por tratamiento inicial enérgico con H_2SO_4 y luego se fracciona la solución resultante de diferentes maneras para encarar la recuperación de los elementos. Históricamente, estos fueron separados por cristalización fraccionada de diversas de sus sales, pero en los procesos industriales actuales la separación se efectúa mediante el uso de resinas de

intercambio iónico o por medio de extracción con solventes. El estado de oxidación típico de todos los lantánidos es Ln(III), aunque para el Eu, y en menor medida para Sm e Yb, también es importante el estado de oxidación +2, mientras que para el cerio es importante el +4. Todos ellos se comportan como elementos metálicos típicos. Reaccionan con O₂ en caliente para dar Ln₂O₃ y con los halógenos LnX₃. Se disuelven bien en ácidos minerales con liberación de H₂ y generando las correspondientes sales de Ln(III). Forman boruros, carburos y nitruros a altas temperaturas por reacción directa. Forman complejos de coordinación con diverso tipo de ligandos, siendo especialmente estables aquellos que forman con ligandos quelantes a través de átomos de oxígeno (Heslop y Jones 1976; Moeller, 1963). Los siguientes de estos metales, que han ido ganado importancia creciente hasta ser considerados críticos o estratégicos para el desarrollo de nuevas tecnologías energéticas son: ⁵⁷La, ⁵⁸Ce, ⁵⁹Pr, ⁶⁰Nd, ⁶²Sm, ⁶³Eu, ⁶⁵Tb, ⁶⁶Dy, e ³⁹Y.

Los principales productores mundiales de los óxidos Ln₂O₃ durante 2021 fueron China (168.000 toneladas), EEUU de NA (43.000 toneladas), Burundi (26.000 toneladas), Australia (22.000 toneladas), Tailandia (8.000 toneladas y Madagascar (3.200 toneladas). En Sudamérica el único país que produce óxidos de estos elementos es Brasil, que produjo 500 toneladas) (U.S. Mineralogical Survey 2022).

Los metales lantánidos han encontrado, durante los últimos años, una gran variedad de aplicaciones, muchas de ellas relacionadas a las nuevas tecnologías energéticas.

El **lantano** ya se emplea en las llamadas baterías NiMH, tanto en forma metálica de alta pureza, como en forma de *mischmetal* (una combinación de La, Ce, Nd y Pr) y estas baterías se utilizan corrientemente en vehículos eléctricos híbridos. El La también se utiliza como fósforo luminoso en bulbos de luz fluorescente. También el cerio tiene las mismas aplicaciones, en la construcción de baterías, pero no en el caso de la luz fluorescente, donde no puede reemplazar al La.

El **praseodimio** suele ser uno de los componentes minoritarios del *mischmetal* de las baterías de NiMH. También puede sustituir parcialmente al Nd en imanes permanentes del tipo NdFeB. Esta sustitución puede permitir aumentar la fuerza del campo magnético, en los casos que al imán se agrega también una pequeña fracción de disprosio, para aumentar su desempeño en un mayor rango de temperaturas.

El **neodimio** es también un componente del *mischmetal* en las baterías NiMH, pero su uso principal está actualmente en la construcción de imanes de

alto campo utilizado en las turbinas de los molinos de viento y en los motores de vehículos eléctricos. Imanes de menor tamaño conteniendo Nd se utilizan en micrófonos, amplificadores de sonido y discos duros de computadoras. El Nd también es utilizado en las pantallas de televisión y en lámparas fluorescentes. En algunos casos también se lo utiliza como colorante en esmaltes y algunas de sus sales han encontrado aplicación como catalizadores en reacciones de polimerización. Recientemente también ha habido algunas experiencias para incorporar al **samario** en la construcción de imanes permanentes, por ej. de SmCo, aunque todavía no ha habido grandes avances con los mismos y sus posibles aplicaciones.

En el caso del **europio** se han encontrado excelentes resultados al combinar fósforos de Eu con sus análogos de **terbio** en la generación de luz blanca en bulbos de luz fluorescente y es un componente principal de los llamados tubos fluorescentes T5 y T8, y también es utilizado en pantallas de televisión y en pantallas de cristales líquidos. El Tb también ha sido utilizado como aditivo en los imanes permanentes de Nd-Fe-B. También el **disproso** se utiliza en bajas cantidades en la construcción de imanes, y es crucial para imanes que puedan operar a temperaturas elevadas, especialmente en motores de vehículos. Otras aplicaciones del Dy son su presencia en algunos tipos de barras de control en reactores nucleares y, en combinación con V y otros elementos, se lo usa en la fabricación de materiales láser.

El **itrio** es un componente clave en la fabricación de algunos tipos especiales de luces fluorescentes, también se lo utiliza en pantallas de televisión. En algunos casos, se ha recurrido al Y para producir aleaciones estructurales de Mg y Al, a los que da mayor dureza y estabilidad (U.S. Department of Energy 2010; Moss et al. 2011).

4. Resumen de resultados

En la Tabla 2 se presenta una síntesis de las aplicaciones de los diferentes metales discutidos en las nuevas tecnologías energéticas (Moss et al. 2011). En esta Tabla se han incluido también como un apartado separado las aleaciones especiales que poseen una variedad de propiedades y que pueden ser aplicadas en diversas de las tecnologías discutidas.

Cabe destacar que algunos de los elementos mencionados en la Tabla 2 también se utilizan en tecnologías relacionadas con las energéticas, como fuera discutido en los apartados anteriores, por ejemplo en sistemas de iluminación y luminotecnia, televisión, tecnologías láser, y una variedad de sistemas

electrónicos, por lo que también quedan indirectamente relacionados con las tecnologías presentadas en la Tabla.

	Cd	Co	Sn	Ga	Hf	In	Li	Mo	Nb	Ni	Ag	Se	Te	V	Ln
Solar FV	M	B	B	A		M	B			B		M	A		B
Termosolar		B		A		M	B	M		M	M	M			B
Bioenergía	B	B		B	B					B		B	B		B
Nuclear	B	B		B	M		M	M	B	M				M	B
Eólica	B	B		B	B	B		M		M		B	B		A
Baterías	A	A					A			A				M	A
Aleaciones		M	M		A		A	A	A	A	B		A	A	

Tabla 2. Síntesis del requerimiento de metales crítico/estratégicos en las nuevas tecnologías energéticas (A: alto, M: moderado, B: bajo).

5. Minerales y metales crítico/estratégicos: perspectivas y oportunidades para la República Argentina

Los resultados de largos años de exploración geológica-minera indican que nuestro país cuenta con un amplio potencial de elementos críticos. Sin embargo se requieren inversiones para poner en valor, estandarizar y elaborar críticamente todos los datos disponibles. Asimismo, es imperativo jerarquizar dichos minerales en las agendas públicas e incentivar su exploración. La potencialidad en recursos secundarios es muy difícil de estimar dada la falta de datos sobre generación y reciclaje de chatarra industrial, baterías y otros productos desechados. Por otra parte, en un contexto de crecientes exigencias socio-ambientales y persistente conflictividad, lograr una gestión sostenible, tanto de los minerales críticos como de los no críticos, implica superar el modelo “extractivista” (exportación de commodities). Para ello es esencial comenzar a transformar los vínculos entre el sector minero, el sistema científico-tecnológico, el entramado productivo local y las comunidades, como también las formas de tomar decisiones estratégicas sobre su utilización (Murguía 2022). Todo esto es lo que podría llamarse desarrollar una minería inteligente, apuntando a lograr una cadena de suministro sustentable de materiales, con la vista puesta también en materia de desarrollo y la lucha contra el cambio climático. Según el Banco Mundial, las principales líneas de acción deben centrarse en datos geológicos sólidos, buen gobierno y buena gestión medio-ambiental, así como inversión tecnológica para reducir la huella de carbono del sector minero, planificación a nivel paisaje y resiliencia y adaptación climática (Zappettini 2021).

En nuestro país todavía no existen pautas muy claras y bien definidas en torno a estos aspectos. El Código Minero vigente establece que el Poder Ejecutivo Nacional clasificará las sustancias minerales estratégicas, conforme lo establece el artículo 354: “Art. 354. El Poder Ejecutivo Nacional, a propuesta conjunta de los Ministerios de Defensa y de Economía y Obras y Servicios Públicos y en coordinación con las autoridades superiores de las Fuerzas Armadas, clasificará periódicamente las sustancias minerales estratégicas, a los fines señalados en el presente Código”. Por otra parte, el Decreto 703/2018 establece los lineamientos y las prioridades estratégicas de la política de Defensa en relación a sus recursos estratégicos, priorizando el deber de ser preservados para garantizar el desarrollo de la Nación y la libertad de sus habitantes; y a los fines de garantizar la integridad territorial. Asimismo, hace expresa mención de los riesgos actuales en la competencia por recursos estratégicos, resaltando que el resguardo de la soberanía sobre los recursos naturales de la Nación configura una problemática de interés creciente; por lo cual la política de Defensa se manifiesta en su obligación de fortalecer su capacidad de ejercer una vigilancia y control efectivo sobre los espacios geográficos con reservas de recursos estratégicos (Zappettini 2021).

De todos los elementos críticos analizados en este trabajo, Argentina actualmente sólo produce litio. Y, si bien no se trata de un elemento crítico, también se ubica entre los principales exportadores de boratos (U.S. Mineralogical Survey 2022), también obtenidos en la Puna. Por otra parte, existen antecedentes históricos de la explotación de minerales de tantalio, wolframio y niobio en varias provincias argentinas (San Luis, Córdoba, La Rioja, Catamarca y Mendoza) (Murguía 2022), así como de tierras raras y torio en Valle Fértil (San Juan) (Zappettini 2022).

Se hace pues evidente que el país debería fijar prioridades en torno a materiales y metales crítico/estratégicos tanto para nuestro país como para el mercado mundial y establecer una metodología para empezar con su explotación. Esto requiere la coordinación adecuada de varios aspectos y políticas: 1) analizar la disponibilidad geológica de los recursos de interés; 2) encontrados los recursos, saber si estamos en condiciones de extraerlos y, eventualmente procesarlos; 3) estar seguros de que tanto la extracción como el procesamiento pueda ser realizado de manera ambiental y socialmente responsable; 4) garantizar que existan acciones políticas y gubernamentales que garanticen todo lo antedicho; 5) un análisis político-económico claro y pormenorizado de los esquemas producción/exportación/importación, riesgos geopolíticos y contextos internacionales (Zappettini 2021). Asimismo, debería irse apuntando paulatinamente a una política ordenada y científicamente controlada, sobre la recuperación de material crítico a partir del procesamiento adecuado de desechos industriales, o de depósitos mineros en explotaciones mineras ya clausuradas.

De esta manera, y aunque sea muy lentamente, el país podría comenzar a entrar en la producción de materiales cuya demanda a nivel mundial seguramente va a ir incrementándose y aumentando fuertemente durante las próximas décadas.

Según datos recientes publicados por la Secretaría de Minería dependiente del Ministerio de Desarrollo Productivo, existen en el país reservas importantes de algunos metales críticos (y no críticos), susceptibles de ser explotados en el mediano plazo. Estos elementos son: cobalto, cobre, cromo, manganeso, níquel zinc y tierras raras. Existe ya una incipiente producción de minerales de zinc en la provincia de Jujuy (Aguilar y Pirquitas) y también hay explotación de oro y plata en diversas regiones del país (San Juan, Santa Cruz, Catamarca, Jujuy). Asimismo, aparece como destacable que el país podría tener reservas importantes de elementos lantánidos (tierras raras), habiéndose localizado depósitos de interés en el Distrito Rangel (Córdoba), en Valle Fértil (San Juan), en Jasimampa (Santiago del Estero), en Ra, Isis, Osiris (Jujuy) pero principalmente en Rodeo de los Molles (San Luis). En 2011 la empresa canadiense Wealth Minerals realizó un importante estudio en esa región minera la que aparece como muy promisorio para su explotación, pero la misma finalmente parece no haberse concretado. Asimismo, hay referencias de la existencia de tierras raras en depósitos arcillosos de la zona de Barker (Prov. de Buenos Aires) y aún en la Plataforma Continental Argentina (Zappettini 2022).

Por otra parte, también sería muy valioso encarar la reactivación de los yacimientos uraníferos de Mendoza y Chubut, los que dejaron de operar desde 1997, por lo que actualmente las tres centrales nucleares de nuestro país funcionan con materia prima importada. Esta potencial reactivación podría sustituir las importaciones de uranio y derivados, necesarios para todas las actividades de producción, investigación y desarrollo de tecnología nuclear (Murguía 2022).

Referencias

- Alonso RN (2017) Depósitos de litio en salares de Argentina. En: Baran EJ (ed.) Litio. Un recurso natural estratégico. Publicación Científica N° 12, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, pp. 53-72.
- Alonso RN (2018) Litio. El metal de los salares andinos. Mundo Editorial, Salta, pp.1-119.
- Baran EJ (1995) Química Bioinorgánica, McGraw-Hill Interamericana de España S.A., Madrid, pp. 1-321.
- Baran EJ (1997) Selenio: La importancia de un elemento traza esencial. Ciencia & Investigación, 50:39-44.
- Baran EJ (2016) La fascinante historia del descubrimiento de las tierras raras. Anales de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Argentina), 68:85-105.
- Baran EJ (ed.) (2017a) Litio. Un recurso natural estratégico. Publicación Científica N° 12, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Argentina), pp. 1-240.
- Baran EJ (2017b) Aspectos básicos de la química del litio. En: Baran EJ (ed.) Litio. Un recurso natural estratégico. Publicación Científica N° 12, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Argentina), pp. 89-101.

- Baran EJ (2017c) Vanadio: Un nuevo elemento estratégico? Anales de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Argentina), 69:84-114.
- Baran EJ (2018) Cobalto: Un elemento crítico y estratégico. Anales de la Academia Nacional de Ciencias Exactas Físicas y Naturales (Argentina), 70:77-106.
- Calvo EJ (2017) Procesos de extracción de litio de sus depósitos en salares argentinos. En: Baran EJ (ed.) Litio. Un recurso natural estratégico. Publicación Científica N° 12, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Argentina), pp. 73-87.
- Colombo A (2020) Metales críticos, actores centrales para la generación de energías verdes. Panorama Minero (Argentina), 487:14-20 (https://issuu.com/diegocasale/docs/panorama_minero_ed_487).
- Cukierman AL (2016) Generación de bioenergía mediante procesos termoquímicos de conversión de biomasa. En: Laborde MA, Williams RJJ (eds.), Energías renovables derivadas del aprovechamiento de aguas, vientos y biomasa. Publicación Científica N° 9, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Argentina), pp. 56-80.
- Haissinsky M (1964) Nuclear chemistry and its applications, Addison Wesley, Reading (MA), pp. 1-834.
- Heslop RB, Jones H (1976) Inorganic Chemistry. A guide to advanced study, Elsevier, Amsterdam, pp. 1-830.
- Huang D, Zhou H, Lin L (2012) Biodiesel: an alternative to conventional fuel. Energy Procedia, 16C:1874-1885.
- Locatelli G, Mancini M, Todeschini, N (2013) Generation IV nuclear reactors: Current status and future prospects. Energy Policy, 61:1503-1520.
- Matto H, Foieri F (2016) Energía eólica: Aspectos generales y lineamientos para el desarrollo de proyectos. En: Laborde MA, Williams RJJ (eds.) Energías renovables derivadas del aprovechamiento de aguas, vientos y biomasa. Publicación Científica N° 9, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Argentina), pp. 35-55.
- McKendry P (2002) Energy production from biomass (part 2): Conversion technologies. Bioresource Technologies, 83:47-54.
- Medina Ramírez IE, Chávez V NA, Jáuregui Rincón J (2012) Biodiesel: Un combustible renovable. Investigación y Ciencia, 20:62-70.
- Moeller T (1963) The chemistry of the lanthanides. Rheinhold Publishing Corporation, New York, pp. 1-117.
- Moss RL, Tzimas E, Kara H, Willis P, Kooroshy J (2011) Critical Metals in Strategic Energy Technologies. Publications Office of the European Union, Luxembourg, pp. 1-164.
- Murguía D (2022) Minerales y materias primas críticas: potencial y oportunidades para Argentina. Visión de Futuro (Universidad Nacional de Misiones, Argentina), 26:81-104.
- Plá J, Pérez MD, Durán JC (2016) Energía solar fotovoltaica. En: Laborde MA, Williams RJJ (eds.) Energías renovables derivadas del aprovechamiento de aguas, vientos y biomasa. Publicación Científica N° 9, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Argentina), pp. 3-37.
- Piolo IL (2016) Handbook of generation IV nuclear reactors. Woodhead Publishing Series in Energy, N° 103. Elsevier, Amsterdam, pp. 1-940.
- Placco C, Saravia L (2016) Generación de energía eléctrica solar térmica. En: Laborde MA, Williams RJJ (eds.) Energías renovables derivadas del aprovechamiento de aguas, vientos y biomasa. Publicación Científica N° 9, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Argentina), pp. 38-57.
- U.S. Department of Energy (2010), Critical Materials Strategy, Washington DC, pp. 1-166.
- U.S. Geological Survey (2022) (U.S. Department of Interior), Minerals Yearbook.
- Walz R, Bodenheimer M, Gandenberger C (2016). Kritikalität und Positionalität. Was ist kritisch für wen – und weshalb? En: Exner A, Held M, Kümmerer K (eds.) Kritische Metallen in der grossen Transformation, Springer, Berlin/Heidelberg, pp. 1-360.
- Watari T, Nansai K, Nakajima K (2020) Review of critical metal dynamics to 2050 for 48 elements. Resources, Conservation & Recycling 155:104669.
- Zappettini EO (2021) Minerales y metales críticos y estratégicos. Análisis de situación y metodología de clasificación para la República Argentina. Recursos Minerales (Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino, Serie Contribuciones Técnicas), 45:1-19.
- Zappettini EO (2022) Elementos de las Tierras Raras. Panorama General y Evaluación del Potencial en la República Argentina. Recursos Minerales (Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino. Serie Contribuciones Técnicas), 48:1-95.