

# **INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias  
Extractivas

## **“Síntesis de compuestos de tierras raras ligeras (La, Ce, Nd) para el estudio del reciclaje de pilas Ni/HM”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRIA EN INGENIERIA METALÚRGICA

**PRESENTA**

Ing. Horacio Piña Spezia

**DIRECTORA:** Dra. Elia G. Palacios Beas



Ciudad de México

Junio, 2018



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

SIP 14

*ACTA DE REVISIÓN DE TESIS*

En la Ciudad de México siendo las 13:00 horas del día 22 del mes de Junio del 2018 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

**“Síntesis de compuestos de tierras raras ligeras (La,Ce,Nd)  
para el estudio del reciclaje de pilas Ni/HM”**

Presentada por el alumno:

**PIÑA**  
Apellido paterno

**SPEZIA**  
Apellido materno

**HORACIO**  
Nombre(s)

Con registro: 

A	1	6	0	5	0	0
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

**MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALURGICA**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

**LA COMISIÓN REVISORA**

DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS

DRA. MARÍA DE LOS ANGELES HERNÁNDEZ PÉREZ

DR. JOSÉ ORTIZ LANDEROS

DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCÍA

DRA. ARACELI EZETA MEJÍA  
(EXTERNO)

FEDERICO CHÁVEZ ALCALÁ



EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DRA. GUADALUPE SIERRA  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESION DE DERECHOS**

En la Ciudad de México el día 22 del mes junio del año 2018, el (la) que suscribe Horacio Piña Spezia alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica con número de registro A160500, adscrito a la Sección de posgrado e investigación – E.S.I.O.I.E., manifiesta que es autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dra. Elia Guadalupe Palacios Beas y cede los derechos del trabajo titulado “Síntesis de compuestos de tierras raras ligeras (La, Ce, Nd) para el estudio del reciclaje de pilas Ni/HM”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección rinoamisato@hotmail.com Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Horacio Piña Spezia

Nombre y firma

# AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional y a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE), por brindar los medios necesarios para una formación académica de nivel superior.

A la Dra. Elia G. Palacios Beas, por su apoyo y guía incansable durante toda mi formación, así como por compartir sus conocimientos y recursos durante el tiempo que duro este trabajo.

A mi familia que a pesar de ser quien soy, creyeron en que podría terminar y conseguir esta meta. A mi madre, a mi padre y mis hermanos. Gracias.

A todos mis amigos que toleraron mi forma de ser y me acompañaron en el camino.

A mis profesores que a pesar de mis incoherencias y métodos de aprender supieron llevarme durante la formación de mi carrera

A CONACYT por el apoyo económico otorgado en la beca que recibí (CVU 349503) y al Programa Institucional de Formación de Investigadores PIFI.

# RESUMEN

Las condiciones actuales en temas de recursos y ecología han llevado al auge de los procesos de reciclaje en muchos ámbitos, desde la industria energética, del papel y por esta secuencia en la metalúrgica. La necesidad de recuperar recursos para su reutilización en cualquier ámbito productivo o de consumo es vital en este mundo globalizado. Este trabajo se enfoca en la síntesis de compuestos útiles de tierras raras (TR) para el análisis de un proceso de reciclaje de baterías Ni/HM.

Se usaran soluciones representativas de la etapa de lixiviación del material electródico, donde se identificaron las especies metálicas en solución, desde los metales base (MB) Ni, Cd, Co, Zn, Mn y Fe hasta los metales llamados tierras raras (TR), La, Ce y Nd, que son los de interés en este estudio.

Se estableció un proceso que incluye etapas de precipitación selectiva de las TR y su posterior disolución, para proceder a una conversión química para precipitar una especie química diferente. Esto para concentrar las TR en compuestos con altos contenidos de lantánidos con propiedades diferentes.

En inicio se produjeron soluciones representativas del licor de lixiviación que incluyeron las especies iónicas de metales base y de tierras raras que cumplieran con la concentración establecida en el estudio previo realizado en el grupo de trabajo.

La etapa de precipitación selectiva se llevó a cabo en condiciones acidas de aproximadamente  $\text{pH} = 1.0$ , este licor representativo de la lixiviación de material electródico se ajustó a un  $\text{pH} \approx 2.0$  con el agente alcalino NaOH.

Los sólidos insolubles en esta etapa fueron filtrados con bomba de vacío, secados y colectados para su caracterización mediante análisis de DRX, FTIR, EDS y ICP-OES. Donde los resultados obtenidos demostraron la precipitación de una mezcla de sulfatos dobles de lantánidos hidratados  $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  con una pureza alta con pequeñas impurezas de metales base precipitados durante el proceso.

El producto obtenido se disolvió en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M para no agregar iones diferentes al proceso inicial y se procedió a una segunda precipitación selectiva a un  $\text{pH} \approx 9.0$  para hacer una conversión química. El polvo insoluble fue filtrado con bomba de vacío, secado y colectado para pruebas de caracterización.

El polvo obtenido fue denominado como una fase de carbonato básico de lantánidos  $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , comprobada por análisis de DRX, FTIR, MEB y TGA. Por otro lado el análisis químico por ICP-OES determino que la conversión de sulfatos a carbonatos fue de prácticamente el 100% de las tierras raras presentes en el producto.

# ÍNDICE

<b>LISTA DE TABLAS .....</b>	<b>5</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>6</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>7</b>
<b>CAPITULO I.....</b>	<b>9</b>
<b>ANTECEDENTES.....</b>	<b>9</b>
1.1 PILAS Y BATERIAS.....	9
1.2 BATERÍAS Ni/MH .....	10
1.3 BATERIAS Y EL ENTORNO.....	11
1.4 TIERRAS RARAS.....	14
1.5 TIERRAS RARAS Y SU IMPORTANCIA .....	15
1.6 ESTADO DEL ARTE.....	17
<b>CAPITULO II.....</b>	<b>20</b>
<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>20</b>
2.1 MATERIALES Y EQUIPO.....	21
2.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES.....	22
2.3 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	24
2.4 PREPARACION DE LAS SOLUCIONES REPRESENTATIVAS.....	24
2.5 PRECIPITACIÓN DE SULFATOS DE TIERRAS RARAS .....	25
2.6 ALCALINIZACIÓN SULFATOS DE TIERRAS RARAS.....	26
<b>CAPITULO III.....</b>	<b>28</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>28</b>
3.1 SOLUCIONES REPRESENTATIVAS .....	28
3.2 PRECIPITACION DE TIERRAS RARAS .....	29
3.3 DRIFACCION DE RAYOS X.....	31
3.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.....	38
3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	45
3.6 CONVERSIÓN DE SULFATOS DOBLE DE TIERRAS RARAS .....	51
3.7 ANÁLISIS QUÍMICO .....	51
3.8 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LOS PRECIPITADOS ALCALINOS .....	52
3.9 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.....	57
3.10 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	64
3.11 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y TERMODIFERENCIAL.....	69
<b>CAPITULO IV.....</b>	<b>72</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>72</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>74</b>

# LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Consumo de baterías en México .....	13
Tabla 2.1 Reactivos utilizados.....	22
Tabla 2.2 Condiciones experimentales, precipitación sulfatos.....	23
Tabla 2.3 Composición del licor de lixiviación de materiales electródicos a partir de baterías Ni/HM gastadas. ....	25
Tabla 3.1 Composición del licor de lixiviación de materiales electródicos a partir de baterías Ni/HM gastadas. ....	28
Tabla 3.2 Porcentajes de precipitación de soluciones cargas con MB y TR. ....	29
Tabla 3.3 Composición de los principales minerales de TR. ....	31
Tabla 3.4 Números de onda reportados por distintos autores. ....	43
Tabla 3.5 Análisis semi-cuantitativo de sulfatos dobles de lantánidos. ....	46
Tabla 3.6 Comparación de distancias interplanares de la fase experimental .....	58
Tabla 3.7 Análisis semi-cuantitativo de carbonatos básicos de lantánidos. ....	66

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Proyección del consumo de pilas en México .....	14
Figura 2.1 Procedimiento experimental .....	21
Figura 3.1 Patrón de difracción de la muestra MB1 .....	32
Figura 3.2 picos más intensos de la muestra MB4 para la fase $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	33
Figura 3.3 picos más intensos de la muestra MB4 para la fase $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	34
Figura 3.4 Picos más intensos de la muestra MB4 para la fase $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	35
Figura 3.5 Patrón de difracción de la muestra TR1 .....	35
Figura 3.6 Comparación de patrones de difracción de fases con MB y TR. ....	36
Figura 3.7 Difractograma de la mezcla de $\text{NaTR}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . a) TR b) MB.....	38
Figura 3.8 Espectro de FTIR de la muestra MB4 .....	39
Figura 3.9 Espectro de FTIR de la muestra TR2.....	44
Figura 3.10 Comparación de espectros FTIR de las productos con MB y TR .....	45
Figura 3.11 Mapeo de la muestra MB5 .....	49
Figura 3.12 Mapeo de la muestra TR3.....	51
Figura 3.13 Micrografías a) Muestra MB5 b) Muestra TR3.....	52
Figura 3.14 Comparación de las muestras HMB8 y HTR1 .....	53
Figura 3.15 Comparación de las muestras con cristalinidad deficiente. ....	54
Figura 3.16 Comparación de fases con cristalización deficiente. ....	55
Figura 3.17 Comparación de fases con cristalización deficiente suavizada.....	55
Figura 3.18 a) Comparación de HMB9 y carta b) Picos más intensos muestra HMB9. .....	57
Figura 3.19 Espectro FTIR de la muestra HMB2.....	59
Figura 3.20 Sistema acuoso a 25°C, a) $[\text{La}] = 10^{-3} \text{ M}$ , b) $[\text{Nd}] = 10^{-3} \text{ M}$ , c) $[\text{Ce}] = 10^{-3} \text{ M}$ .61	
Figura 3.21 Espectro FTIR de la muestra HTR2 .....	62
Figura 3.22 Comparación de espectros FTIR.....	64
Figura 3.23 Mapeo de la muestra HMB1.....	67
Figura 3.24 Mapeo de la muestra HTR1. ....	69
Figura 3.25 Termograma muestra HMB8.....	70
Figura 3.26 Termograma muestra HMB8.....	71

# INTRODUCCIÓN

En el mundo globalizado actual, el tomar acciones para conservar y proteger los recursos naturales es una actitud necesaria para la sustentabilidad. Actualmente ha tomado importancia el uso y planteamiento de técnicas enfocadas al reciclaje y reutilización de recursos no renovables, como son los minerales metálicos. Las baterías han sido objeto de diversos estudios para el aprovechamiento de los materiales agotados, debido a que sus componentes contienen una gran cantidad de metales y otros compuestos, que por una parte son contaminantes y por otro lado son compuestos de alto valor comercial, en particular los metales denominados “tierras raras” (TR).

Dichas tierras raras han aumentado su uso en aplicaciones de alta tecnología en los últimos años, ocasionando una alta demanda de sus compuestos para el uso industrial y, por lo tanto, aumentando la investigación sobre alternativas viables para su obtención.

Las baterías agotadas Ni/HM contienen una importante proporción de TR, por lo que el análisis de procesos para recuperar estos materiales está justificado; el reciclar los componentes es una opción viable para satisfacer las futuras necesidades de estos materiales.

La recuperación de elementos de interés industrial de los dispositivos electrónicos desechados es llamada “minería urbana”. En los últimos años, ésta ha aumentado en países desarrollados, donde las preocupaciones ecológicas y sustentables están siendo prioridad. Es posible afirmar que estos dispositivos serán las menas del futuro.

Dentro de los componentes electrónicos que contienen TR con carácter de interés para su reciclaje, además de las pilas gastadas Ni/MH, pueden mencionarse los materiales llamados “fósforos” (productos basados en fosforo), que comprenden lámparas fluorescentes, pantallas LCD, lámparas LED y pantallas de plasma CTR. Los imanes permanentes son también otros elementos de interés; éstos se encuentran en componentes como discos duros de computadoras, teléfonos móviles, audífonos y micrófonos.

Varios estudios han reportado procesos para el tratamiento de pilas de desecho Ni/MH, donde se describen los procesos de desensamblaje y separación del material electródico, procesos pirometalúrgicos<sup>1</sup> para disposición final, procesos hidrometalúrgicos con etapas de lixiviación, extracción por solventes y precipitación selectiva.

El objetivo de este trabajo es el desarrollo de una metodología hidrometalúrgica para la recuperación de tierras raras en forma de compuestos útiles para su posterior uso en aplicaciones tecnológicas; se analizan las variables en cada etapa de proceso para alcanzar purezas aceptables y así proponer una alternativa viable y sustentable.

En el grupo de trabajo se han obtenido los parámetros adecuados para la lixiviación de material electródico de pilas agotadas Ni/HM. Con estos datos constatados se propuso una metodología para realizar una recuperación de tierras raras ligeras contenidas en el material electródico. Se comenzó con la reproducción del licor de lixiviación a partir de sales grado reactivo, después se realizó una precipitación selectiva para tener un producto refinado con el contenido mínimo de metales base, posteriormente se redisolviaron los productos para realizar una conversión química para cambiar la especie iónica que contiene las tierras raras ligeras. Con esta metodología se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Determinación de la eficiencia de la precipitación selectiva para la obtención de sulfatos de tierras raras.
- Caracterización del polvo obtenido mediante técnicas de DRX, FTIR, EDS y ICP-OES para la determinación de la fase presente.
- Realizar una conversión química de la fase de sulfatos de tierras raras mediante una precipitación con agente alcalino.
- Caracterización por DRX, FTIR, EDS, TGA y ICP-OES del producto resultante de la conversión química para la determinación de la fase obtenida.

---

# CAPITULO I

## ANTECEDENTES

### 1.1 PILAS Y BATERIAS

Las pilas son sistemas electroquímicos que producen electricidad por medio de una reacción química; su carácter de generadores de energía “portátil” las hace tanto populares como necesarias, por lo que su uso es amplio y generalizado. Sin embargo, la ventaja de su autonomía se contrapone a los efectos negativos de los compuestos químicos empleados en la reacción química donde se produce la electricidad, ya que en su mayoría son metales pesados que, liberados al medio ambiente, producen serios problemas de contaminación.

Las baterías son sistemas compuestos por una serie de pilas o celdas galvánicas unidas en serie<sup>2</sup> y en la actualidad son la fuente de energía básica en los dispositivos portátiles de alta tecnología. Se clasifican en primarias y secundarias con respecto a su tipo de generación de energía eléctrica. Las pilas primarias son aquellas donde su reacción química no es reversible y por lo tanto la pila no puede recargar su energía agotando sus componentes internos. Dentro de esta clasificación se pueden encontrar las pilas alcalinas comerciales que están compuestas por Zn y MnO<sub>2</sub> como materiales electródicos y un electrolito de KOH.

En contraste las pilas secundarias tienen un carácter reversible en su reacción química, lo que permite recargarse de nuevo una vez que su energía se ha agotado (se descarga). Esta importante característica ha llevado a que su uso se incremente año con año de la mano con el consumo de dispositivos portátiles de alta tecnología. Dentro de este tipo de baterías se pueden mencionar las baterías Ni-Cd, Ion Litio y las níquel- hidruro metálico (Ni/HM).

Este trabajo se enfocara en las baterías Ni/HM debido a las características y compuestos de los que conforman el material electródico de las mismas.

## 1.2 BATERÍAS Ni/MH

Las baterías Ni-MH fueron desarrolladas en 1989 y comercializadas en 1990 en Japón<sup>3</sup>. Son pilas secundarias que tienen una estructura similar a las de Ni-Cd, donde el Cd ha sido reemplazado por una aleación metálica capaz de almacenar hidrógeno. Actualmente tienen un gran uso en aparatos de alta tecnología, portátiles y de alto uso energético y son de gran importancia en el desarrollo de autos híbridos (HEVs) debido a que mantienen el monopolio de los arreglos de baterías de estos automoviles<sup>4</sup>.

De acuerdo a S.M. Shin<sup>5</sup> el electrodo positivo (cátodo<sup>6</sup>) se construye de una placa porosa de Ni con hidróxido de níquel y el electrodo negativo (ánodo<sup>7, 8, 9</sup>) consiste de una malla metálica que contiene una aleación en polvo capaz de almacenar hidrógeno (HM), esta aleación es la que contiene una mezcla de tierras raras las cuales conforman una aleación llamada “mischmetal”<sup>6, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16</sup> la cual puede contener aproximadamente La 50%, Ce 30%, 14 Nd% respectivamente<sup>14</sup>.

La aleación denominada como mischmetal es un una aleación del tipo AB<sub>5</sub> donde A preferiblemente es La, pero por razones económicas este ha sido sustituido por una aleación de tierras raras<sup>10</sup> lo cual explica la presencia de cerio y neodimio dentro de los componentes electródicos de las baterías gastadas, B consiste en Ni metálico que completa la aleación, por otro lado existen otras baterías Ni/HM que contienen en su ánodo una aleación tipo AB<sub>2</sub> la cual tiene como componente complementario al Ni el Ti, por lo tanto estas quedan fuera de este estudio. Larsson<sup>17</sup> en su estudio de baterías Ni/HM provenientes de automóviles eléctricos híbridos caracteriza la aleación “mischmetal<sup>12</sup>” como una aleación de AB<sub>5</sub> proveniente de una batería de forma prismática Panasonic de 6.5 Ah y 7.2V constituida de la siguiente manera:

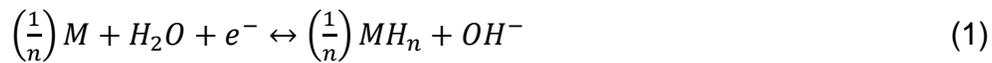


Esta composición la justifica diciendo que A = La, Ce, Nd y Pr mientras que B = Ni, Co, Mn y Al. Estas variaciones son característicos de cada fabricante de baterías, por lo cual cada batería tiene diferentes contenidos de lantánidos, la literatura reporta otras aleaciones<sup>14</sup> AB<sub>5</sub> con rangos de La 18-28 % de La, 50-55% de Ce, 12-18% Nd y 4-6% de Pr en contraste con La en 50%, Ce en 30% y Nd en 18%.

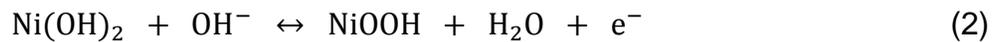
El electrolito es hidróxido de potasio<sup>17</sup>. Mientras que los electrodos están separados por una capa de material inerte que comúnmente es nylon.

Las reacciones químicas<sup>3,16, 9</sup> que se presentan en los dos electrodos se describen en las expresiones siguientes:

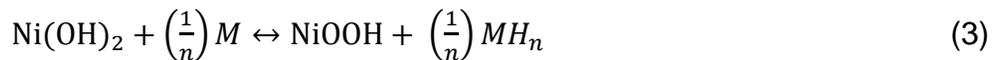
Reacción catódica:



Reacción anódica:



Reacción global:



Donde la dirección hacia la derecha es la reacción de carga y la inversa es la reacción de descarga. M representa la aleación para ser hidratada y almacenar hidrogeno<sup>4</sup>. La densidad de energía producida por las pilas Ni/MH es el doble de la producida por las de Ni/Cd, a voltajes operativos similares, por lo que representan la nueva generación de pilas recargables. Las mejoras son evidentes, no solo por la densidad de energía generada, sino también porque son menos tóxicas para el medio ambiente y no contienen el efecto de memoria que tienen las Ni-Cd, esto es, si se recargan antes de haber sido totalmente agotadas se estropean<sup>1</sup>.

### 1.3 BATERIAS Y EL ENTORNO

Actualmente el consumo de baterías en dispositivos portátiles ha venido en crecimiento, esto se atribuye a la tendencia de dispositivos de alta tecnología en reducir su tamaño y aumentar su requerimiento de energía portátil. En este rubro los teléfonos portátiles, las tabletas y computadoras portátiles están en su mayoría provistas de energía portátil por baterías secundarias de Ion Litio.

El uso de las baterías Ni/HM es extenso a nivel mundial destacando principalmente en el circuito eléctrico de los autos eléctricos híbridos (HEV)<sup>18</sup> donde por citar un ejemplo la batería del Toyota Prius tiene 2.5 Kg en su material electrodico.

Según esta tendencia las baterías Ni/MH están teniendo demanda en un rubro importante y en crecimiento, se estima que el aumento en el consumo de autos eléctricos híbridos siga en aumento en reino unido y países europeos donde ha alcanzado hasta un 30 % de aumento anual<sup>4</sup>.

Esto trae como consecuencia que los anteriores dispositivos electrónicos que las usaban estén cayendo en desuso. Esto indica que las baterías Ni/HM se encuentran como componente de teléfonos celulares de tecnología anterior, desgastada, obsoleta y por lo tanto una fuente de componentes reciclables los cuales son perfectos para la nueva tendencia mundial llamada “minería urbana”<sup>19</sup>.

Esta tendencia se basa en la recuperación de elementos de interés a partir de dispositivos electrónicos que ya han sido desechados, anteriormente se consideraban como simple basura y en los últimos años esta visión ha cambiado debido a que estos elementos pueden ser una fuente de elementos para su beneficio, en este caso baterías gastadas Ni/MH.

Actualmente en México las baterías Ni/MH están consideradas como residuos de manejo especial (RME) bajo el Programa Nacional para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos<sup>20</sup>. El cual tiene como objetivo cubrir las necesidades de medio ambiente con respecto a la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos publicada en el diario oficial de la nación el 8 de octubre del 2003. Con los siguientes datos aportados (tabla 1.1) por el Instituto nacional de Ecología<sup>21</sup>, es difícil calcular el consumo real de este tipo de baterías debido a que generalmente vienen ya incluidas en diferentes aparatos y no se ven reflejadas en las estadísticas oficiales y se calculó el volumen de ellas en base a datos oficiales.

Año	Número de usuarios	Incremento anual de usuarios	Tipo de batería	Peso prom (Kg)	Ton.
1995	688,513	688,513	Ni-Cd	0.14	96.39
1996	1,021,900	333,387	Ni-Cd	0.13	43.34
1997	1,746,972	725,072	Ni-Cd	0.12	87.01
1998	3,349,475	1,602,503	Ni-Cd	0.1	160.25
1999	7,731,635	4,382,160	Ni-Cd	0.09	394.39
2000	14,073,741	6,342,106	50% Ni-Cd	0.08	253.68
			50% Ni/MH	0.09	285.39
2001	21,757,090	7,683,349	50% Ni-Cd	0.07	268.92
			25% Ni/MH	0.085	163.27
			25% Ion-Li	0.06	115.25
2002	25,928,263	4,171,173	30% Ni-Cd	0.07	87.59
			40% Ni/MH	0.045	75.08
			30% Ion-Li	0.04	50.05
A mayo de 2003	27,164,729	1,236,466	15% Ni-Cd	0.07	12.98
			50% Ni/MH	0.045	27.82
			35% Ion-Li	0.035	15.15
<b>TOTALES</b>		27,164,729			2,136.58

Tabla 1.1 Consumo de baterías en México

Analizando estos datos se puede observar un aumento en el número de usuarios debido al aumento de la tecnología el consumo en México ha aumentado en manera proporcional. Dentro del “Diagnóstico básico para la gestión integral de los residuos” documento publicado por IME20. En el país se consumieron 27,013 toneladas anuales de pilas en el periodo de 2001-2007 (equivalentes a 1,678 millones de piezas. Para llegar a los valores reportados se tomaron en cuenta: Importaciones, exportaciones, producción y consumo de pilas, así como el peso promedio para cada tipo de pila. Con los datos reportados en el estudio del Instituto Nacional de Ecología (INE, 2009), se realizó una proyección de aumento de residuos de pilas, obteniendo una generación promedio, durante el período de 2006 a 2012, de 33,980 toneladas por año, que representan 1,534 millones de piezas (figura 1). De esta recolección solamente el 3.13 % es aprovechado para operaciones de reciclaje o reutilización. Petranikova<sup>22</sup> reporta que hasta un 7% de una batería típica de Ni/HM está fabricado de elementos de tierras raras, esto es hasta 1g de estos compuestos por cada batería AAA desechada.

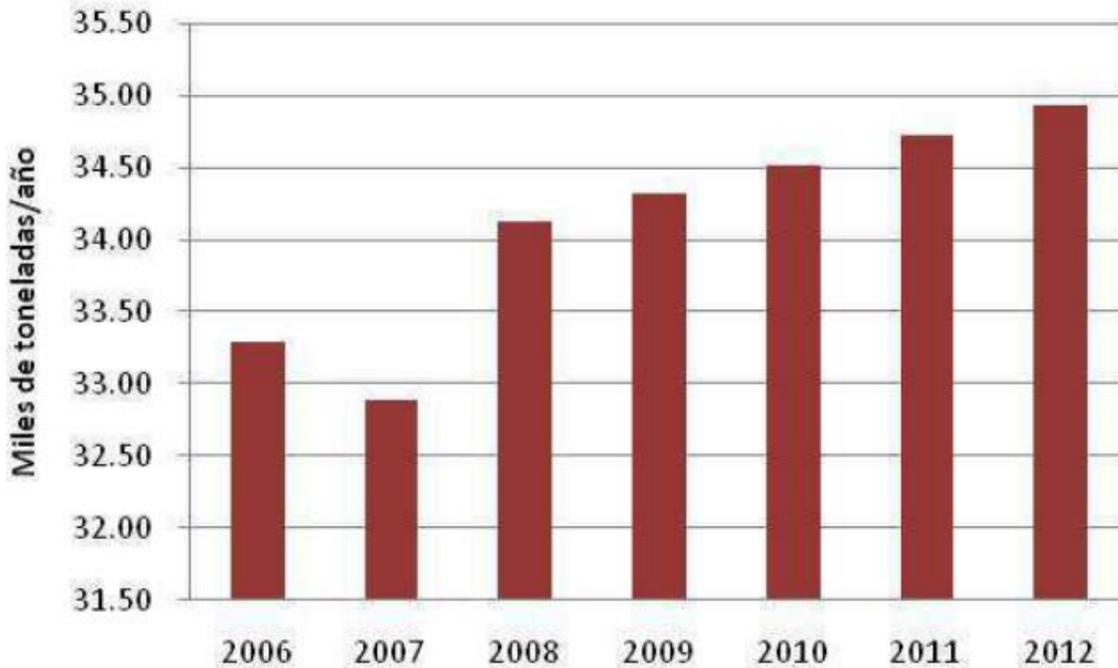


Figura 1.1 Proyección del consumo de pilas en México

#### 1.4 TIERRAS RARAS

Se definen como tierras raras, o también llamados metales especiales, un conjunto de 17 elementos químicos metálicos: el escandio (número atómico 21), el itrio (número atómico 39) y el llamado grupo de los lantánidos, que contienen a los elementos: lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio, cuyos números atómicos están comprendidos entre 57 y 71. Aunque el escandio y el itrio no forman parte del grupo de los lantánidos del sistema periódico, se comportan físicamente de forma muy similar a éstos<sup>23</sup>.

Generalmente se comercializan en forma de polvo y como óxidos metálicos. Se extraen de unos 25 minerales que se encuentran en la naturaleza en cantidades no tan escasas como su nombre da a entender. Sin embargo, este nombre está justificado por la baja concentración en que se suelen encontrar y la consiguiente dificultad para localizarlos en proporciones que permitan su explotación comercial, la cual es compleja, costosa y agresiva con el medio ambiente.

En la actualidad se conocen más de 200 minerales en los que las tierras raras entran en su composición lo que nos indica que estos elementos no son tan raros como se piensa, sino que al contrario son mucho más abundantes que otros minerales conocidos y se encuentran en una cantidad de alrededor del 0.08% en la corteza terrestre. El cerio que es el elemento más abundante de las tierras raras ya que ocupa el puesto 25 entre los 78 elementos estables y comunes<sup>24</sup>. El cerio es más abundante en la corteza terrestre que el Cu mientras el La, y Nd más que Pb, Ni y Co.

Aunque son numerosos los minerales de tierras raras; actualmente, como menas industriales de estos elementos se utilizan a gran escala la monacita, bastnasita, xenotimo en pequeñas cantidades, siendo la loparita la mena utilizada que posee una concentración menor de metales. La monacita<sup>25</sup> es un ortofosfato de tierras raras y torio (TRTh)PO<sub>4</sub>, es el mineral más abundante y se obtiene como un subproducto de la ilmenita que acompaña al circón en arenas playa. La bastnasita es un fluorcarbonato, TRFCO<sub>3</sub>, que al igual que la monacita posee un contenido mayoritario de las denominadas tierras raras céricas o elementos lantánidos ligeros (La-Nd).

## 1.5 TIERRAS RARAS Y SU IMPORTANCIA

Durante décadas los materiales denominados “tierras raras” fueron prácticamente desconocidos y por lo tanto pocamente estudiados. Durante las últimas décadas los descubrimiento de sus propiedades no han dejado de sorprender a la comunidad científica, actualmente están presentes prácticamente en todos los dispositivos de alta tecnología e involucradas en sus procesos de fabricación. También son parte fundamental en la nueva tendencia de generación de energía limpia<sup>26</sup> y la mejora de productos en la industria petrolera<sup>27</sup>.

Dentro de sus aplicaciones se pueden mencionar entre otros: pantallas de LCD, discos duros de computadoras, lámparas de ahorro de energía (fluorescentes), pantallas táctiles, imanes permanentes, en vehículos híbridos, paneles solares, turbinas eólicas, teléfonos inteligentes y tecnología militar<sup>25</sup>.

Su mercado ha sido progresivamente controlado por China en cuestión de muy pocos años, mediante una política de inversión en la explotación de los yacimientos existentes en este país<sup>28</sup>, principalmente la gran mina de Baotou<sup>25</sup>, situada en la región autónoma de Mongolia Interior, así como la compra de empresas que explotan yacimientos en otros países o la creación de plantas especializadas en el procesamiento del mineral obtenido y sus derivados.

Todo ello, unido a unos costes muy bajos de explotación, altos rendimientos en su producción ejemplificando que para el año 2015 China exportó un total de 27,728 toneladas métricas de concentrados de elementos de tierras raras a más de 42 países con un valor de 374.84 millones de dólares<sup>28</sup>, las condiciones medioambientales y salariales, ha provocado el abandono de las inversiones en la explotación de estos recursos en los países occidentales en los últimos quince años (el cierre de Mountain Pass<sup>25</sup>), con consecuencias muy graves en la actualidad, con esto China ha llegado a controlar el 97% de este mercado<sup>29, 30, 31, 13</sup>. Este acaparamiento de los minerales y de la producción de compuestos de tierra raras trae consigo consecuencias económicas a las productoras fuera de China, la mina más importante de California, Mountain Pass que tuvo que cerrar su producción en 2002 debido a su baja competitividad de precios a nivel internacional siendo en los ochentas la mayor productora de minerales de tierras raras.

La estrategia China impide la exportación de más de 70 % de exportación de sus minerales donde claramente ha roto las reglas impuestas por la Organización Mundial del Comercio (OMC) donde ingreso en el 2001. Como consecuencia los precios de los materiales de tierras raras han incrementado verticalmente y sin precedentes<sup>3233, 28</sup>. Se especula que china ocupa su producción de tierras raras en satisfacer la demanda de empresas que fabrican alta tecnología en sus territorios, siendo una estrategia económica para atraer inversiones a su economía y así creando un ambiente global donde la carencia de estos materiales provocan una necesidad de investigar nuevas metodologías de obtención de tierras raras, como el reciclaje basado en la minería urbana donde las “menas” del futuro serán los dispositivos electrónicos ya desechados por el avance turbulento de la tecnología<sup>19</sup>.

## 1.6 ESTADO DEL ARTE

Dadas las condiciones globales que presentan los materiales de tierras raras, su acaparamiento por china, sus altos costos y su complejidad de separación traen consigo un gran número de trabajos de investigación<sup>25</sup>. Estos están enfocados en la obtención de tierras raras a partir de materiales de desecho, nos enfocaremos en los que reportan extracciones a partir de baterías Ni/MH desechadas<sup>3</sup>.

Jimenez<sup>34</sup> caracterizo material electródico de pilas gastadas Ni/MH reportando una composición en % (w/w) de 9.71 % La, 3.73 % Ce y 1.91 % Nd. Propuso una metodología de una sola etapa de lixiviación donde a temperatura de 25 °C con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M por dos horas se alcanzan porcentajes de lixiviación mayores del 50%. Posteriormente mediante una precipitación selectiva reporta que las mejores condiciones de precipitación están en pH 1.5-2.0 con el agente alcalino NaOH obteniendo precipitaciones superiores del 90% en forma de sulfatos de tierras raras.

Innocenzi<sup>13</sup> Propone un proceso hidrometalúrgico con dos etapas de lixiviación secuenciales: la primera etapa se realiza con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M a una temperatura en un rango de 80 – 85 °C a un tiempo de 3 h. La segunda etapa se realiza con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M a una temperatura de 25 °C y una hora de contacto. Obteniendo una extracción después de ambas etapas de hasta 99% de TR. Realizan precipitación selectiva con NaOH ajustando el pH <1.5 para obtener sólidos precipitados con cerca de 80% de TR recuperadas.

Li y colaboradores<sup>35</sup> reportan un proceso hidrometalúrgico que consta de una etapa de lixiviación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M a temperatura de 95 °C durante 4 horas. Con esto obtenían 94.5 % de extracción de elementos de tierras raras como sulfatos poco solubles. Los metales base en licor de lixiviación son separados mediante una extracción por solventes. Precipitan las tierras raras como TR(OH)<sub>3</sub> después del tratamiento de las fases orgánicas de la etapa de extracción por solventes para redissolver estos productos con HCl para finalmente cristalizar las tierras raras en forma de cloruros mediante evaporación. La recuperación de las tierras raras en su proceso fue cerca del 98%.

Yun XIA<sup>36</sup> Uso un proceso de lixiviación del material electródico con una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M y 0.6% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a temperatura ambiente con una relación 20/1 de líquido-sólido durante 2 días, la solución cargada fue puesta en contacto con una fase orgánica donde se obtuvo cerca 97% de extracción de TR con amina N1923 como agente extractante, comprobando así su selectividad con respecto a los otros metales base. El despojado fue llevado a cabo con HCl 3M reportando un 97.7 % de extracción de la fase orgánica en condiciones de 25°C en relación acuoso-orgánico 1/3 durante 5 minutos. Después precipitaron con ácidos oxálicos a 70 °C a pH=1.5 Obteniendo una mezcla de oxalatos de 99.94% de pureza cuya composición en %(w/w) se reportó de la siguiente forma: 35.22 % La, 13.32 % Ce y 0.43 % Nb. Se concluyó que se necesitaban cinco fases de extracción por solventes para estas condiciones de pureza.

En el trabajo de Xiuli Yang <sup>37</sup> se reporta una composición de tierras raras provenientes de baterías gastadas Ni/HM provenientes de Jianxi China, mediante la técnica EDS: 7.56% La, 3.94% Ce y 1.04% Nb en %(w/w) respectivamente. En la primer etapa experimental lixivio materiales electródicos con HCl a 20% en volumen de concentración, temperatura de 70°C después de 100 minutos de contacto alcanzo extracciones superiores a 95 %. Se saturó la solución cargada con ácido oxálico se hasta saturarla y se controló el pH con NaOH hasta un rango de 0.4-0.6.

Después de la precipitación completa los oxalatos de tierras raras se lavaron varias veces usando HCl diluido para obtener oxalatos de TR puros. Finalmente se calcinaron a 810 °C para obtener un producto final de óxidos de tierras raras con un 99% de pureza.

Pietrelli<sup>38</sup> en su investigación demostró que en el tratamiento de tierras raras a partir de pilas de desecho Ni/MH se extrajo hasta 80% de las tierras raras presentes en el material electródico de las baterías. Utilizó lixiviación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.0M a 20 °C durante dos horas. Reportó porcentajes de lixiviación para el material anódico de 92.5% La, 93.0% Ce, y 95.6% Nd respectivamente. Subsecuente uso una precipitación selectiva con NaOH en pH <1.5 para evitar la precipitación de Fe que se produce a un pH cercano a 2.5. Obtuvo como producto una mezcla de sulfatos dobles de TR (NaTR(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> • H<sub>2</sub>O).

Un trabajo más de Zhang<sup>9</sup> disolvió el material electródico con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.0M a 95°C con una eficiencia de lixiviación de 96% de tierras raras seguido por una etapa de extracción por solventes y una precipitación final con ácido oxálico. Bertuol<sup>11</sup> reporto la disolución de los materiales electródicos con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.0M a temperatura ambiente para depues precipitar a un pH < 1.6, con estas condiciones pudo obtener extracciones de hasta 98%.

---

# CAPITULO II

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología experimental utilizada para la síntesis de compuestos funcionales de tierras raras ligeras (La, Ce y Nd) para la aplicación en el estudio de reciclaje de pilas Ni/MH. Se encontraran las condiciones que generen el mejor beneficio para recuperar los concentrados de tierras raras. Se parte de las condiciones encontradas dentro del grupo de trabajo<sup>34</sup>

Se realizan las pruebas de este estudio con soluciones sintéticas representativas de los licores de lixiviación provenientes del material electródico de pilas gastadas, se precipitan las especies de tierras raras en forma de sulfatos con un agente alcalino (NaOH) con condiciones de pH con un rango de 1.5 – 2.0, esto se evitara la precipitación de Fe que sucede aproximadamente en pH=2.5<sup>39, 11</sup>y de los demás metales base, donde hasta el 70 % del Zn se precipita aproximadamente en pH = 7<sup>11</sup>. El precipitado se filtra y se lava para obtener los sólidos purificados y posteriormente se secan para así proceder a su caracterización. Se lleva este solido posteriormente a una redisolución para tenerlo en estado acuoso, esto con el objetivo de tener especies iónicas de TR<sup>+3</sup> en solución pero sin los metales base.

En este sistema acuoso se usara el agente precipitante nuevamente para obtener distintos contra iones y así precipitar especies alcalinas de tierras raras.

Para la precipitación de compuestos de tierras raras alcalinas se usa NaOH como agente alcalino en condiciones de pH = 9.0 para así obtener una conversión química y obtener nuevos solidos insolubles. Estos son lavados y filtrados para posteriormente ser caracterizados y corroborar las especies químicas obtenidas en esta etapa experimental.

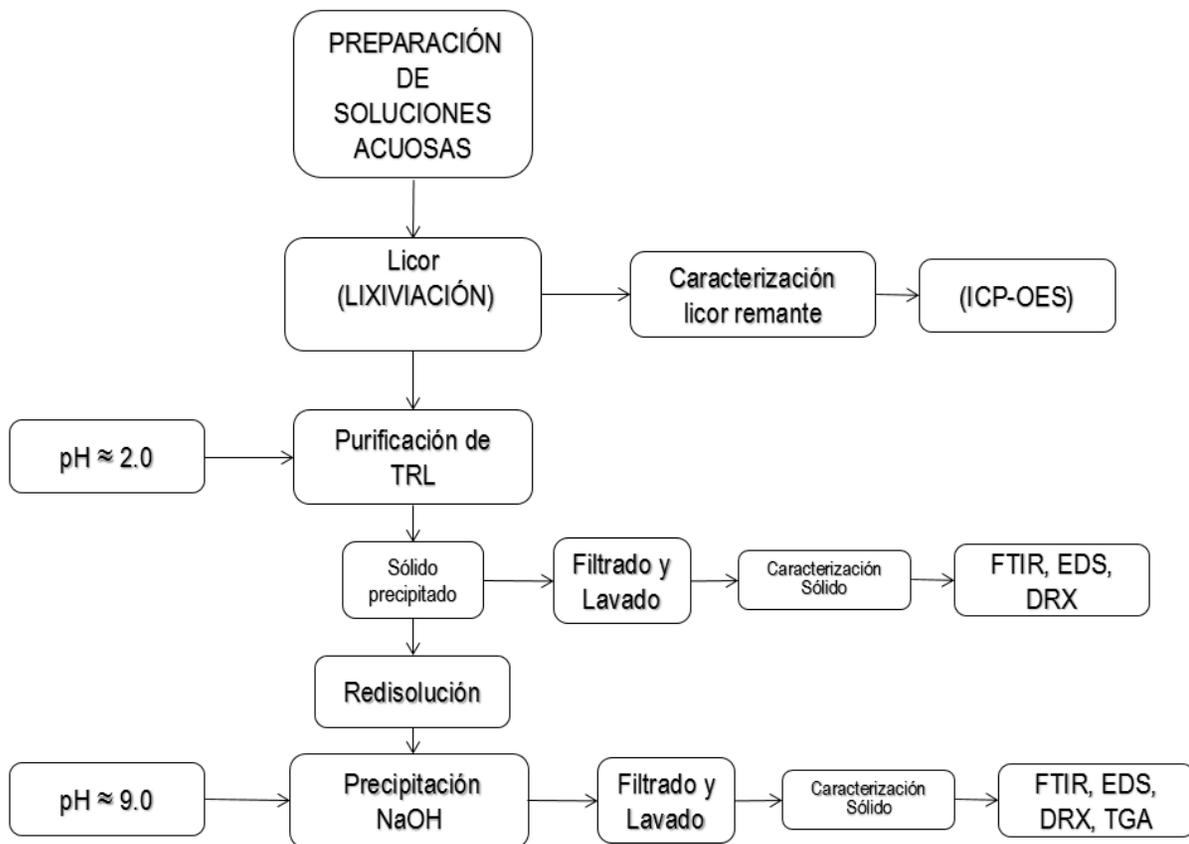


Figura 2.1 Procedimiento experimental

## 2.1 MATERIALES Y EQUIPO

En el desarrollo del trabajo se utilizó cristalería grado A (material volumétrico) y estándar de laboratorio. Todas las soluciones se prepararon utilizando agua desionizada, tanto las de proceso como para el análisis químico. Los reactivos utilizados se enlistan en la tabla 2.1. Los volúmenes pequeños se midieron con pipetas automáticas BOECO Germany de rango 1 – 10 mL y 100  $\mu$ L – 1000  $\mu$ L. En la medición de pH se utilizó un potenciómetro Meterlab PHM220. Para la determinación de los pesos de la materia prima y sólidos obtenidos se utilizó una balanza analítica digital Scientech SA120 con una precisión de diezmilésimas de gramo.

El análisis químico de todas las soluciones se llevó a cabo en un espectrómetro de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) Perkin Elmer Optima 8000.

REACTIVO	FORMULA	PUREZA (%)	MARCA
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.2	Alyt
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	97.2	Fermont
Solución Reguladora	-	-	Radiometer
Sulfato Niqueloso	NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	98.2	Fermont
Sulfato de cobalto	CoSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	100	J.T.Baker
Sulfato Manganoso	MnSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	99.6	Fermont
Sulfato ferroso	FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	99.1	J.T.Baker
Sulfato de Zinc	ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	100	Fermont
Sulfato de Cadmio	3CdSO <sub>4</sub> · 8H <sub>2</sub> O	99.1	Fermont
Sulfato de Lantano	La <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	Aldrich
Sulfato de Cerio	Ce <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	Aldrich
Sulfato de Neodimio	Nd <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	Aldrich

Tabla 2.1 Reactivos utilizados

## 2.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES

De acuerdo a los objetivos planteados, en el presente trabajo se estudió la etapa de precipitación de tierras raras a partir del licor representativo de lixiviación de materiales electroquímico de pilas gastadas Ni/MH, se analizó el efecto que tendría la precipitación en pH ≈ 2.0 a partir de soluciones representativas que contuvieran los metales base (Ni, Co, Mn, Fe, Zn, Cd) y donde solo estuvieran presentes las tierras raras ligeras (La, Ce, Nd). Los sólidos obtenidos se filtraban, lavaban y secaban para ser caracterizados por FTIR, EDS Y DRX. El licor remanente fue analizado por ICP-OES.

Posteriormente el sólido obtenido se disuelve en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M, esta solución ácida se gotea a una solución básica con el agente precipitante mencionado anteriormente (NaOH) y se controla el pH de manera inversa, iniciando en pH básico y controlando mediante goteo el sistema hasta alcanzar un  $\text{pH} \approx 9.0$  para así asegurar no llevar el sistema a las condiciones de precipitación de sulfatos de tierras raras que se da en  $\text{pH} \approx 2.0$ .

Experimento	Metales contenidos	[NaOH]	pH Inicial	pH Final	Volumen Inicial mL	Volumen Final mL
MB1	Ni, Co, Mn, Fe, Zn, Cd La, Ce, Nd	4 M	0.27	1.99	50	84.5
MB2	Ni, Co, Mn, Fe, Zn, Cd La, Ce, Nd	4 M	0.49	2.00	50	110.4
MB3	Ni, Co, Mn, Fe, Zn, Cd La, Ce, Nd	4 M	0.34	2.00	45	92.2
MB4	Ni, Co, Mn, Fe, Zn, Cd La, Ce, Nd	4 M	0.57	1.99	240	391.35
MB5	Ni, Co, Mn, Fe, Zn, Cd La, Ce, Nd	5 M	0.43	2.02	240	410.4
MB6	Ni, Co, Mn, Fe, Zn, Cd La, Ce, Nd	5 M	0.72	2.0	250	458.47
MB7	Ni, Co, Mn, Fe, Zn, Cd La, Ce, Nd	5 M	0.72	2.0	250	460.3
TR1	La, Ce, Nd	4 M	0.36	2.02	50	114.9
TR2	La, Ce, Nd	4 M	0.80	2.01	240	342.85
TR3	La, Ce, Nd	5 M	0.36	1.99	240	431.6
TR4	La, Ce, Nd	5 M	0.35	1.99	240	426.6

Tabla 2.2 Condiciones experimentales, precipitación sulfatos

Los sólidos precipitados en esta etapa se analizaron por FTIR, EDS DRX Y TGA. El licor remante fue analizado por ICP-OES.

### 2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Los sólidos se pesaron en una balanza analítica digital marca Scientech SA210, para el análisis químico de las soluciones iniciales y finales de las pruebas de precipitación se utilizó un espectrofotómetro de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) de la marca Perkin Elmer Optima 8000.

La técnica utilizada para identificar las fases presentes en los polvos obtenidos fue la difracción de rayos x (DRX) usando un difractómetro Bruker D8 Focus, con radiación  $\text{CuK}\alpha$  con una longitud de onda  $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ , operando a 35kV y 35mA, en el intervalo de  $2\theta$  de 5 a  $80^\circ$  y una velocidad de barrido de  $4^\circ \text{ min}^{-1}$ .

La identificación de las especies presentes en los sólidos obtenidos fue mediante la técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Las muestras fueron analizadas en la región media del espectro ( $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ ) con aditamento ATR- Ge (PIKE) en un espectrómetro infrarrojo Perkin Elmer Frontier.

El micro análisis químico semi-cuantitativo se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido (MEB) modelo JEOL-JSM 6300, equipado con un aditamento detector de energía dispersa (EDS). Se hicieron dos mapeos en distintas zonas de las muestras con condiciones de trabajo de WD 39mm y 15mm, aumentos de 500 y 1500x y 20 kV de voltaje de aceleración.

Para complementar la caracterización de las fases obtenidas después de la conversión química se utilizó un análisis termogravimétrico (TGA).

### 2.4 PREPARACION DE LAS SOLUCIONES REPRESENTATIVAS.

Para preparar las soluciones representativas del licor de lixiviación de materiales electroquímicos de baterías Ni/HM se tomaron como datos de composición los reportados por Muñiz<sup>34</sup> después de la lixiviación con duración de 2 horas con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M a  $25^\circ\text{C}$ , los cuales son los siguientes:

Técnica	Ni	Co	Mn	Fe	Zn	Cd	La	Ce	Nd
ICP-OES % (w/w)	50.61	3.43	1.22	0.87	1.09	0.04	9.71	3.73	1.91
EDS % (w/w)	71.37	9.68	2.12	0.06	2.19	0	10.26	3.52	0.80

Tabla 2.3 Composición del licor de lixiviación de materiales electrónicos a partir de baterías Ni/HM gastadas.

Cabe aclarar que los resultados entre una y otra técnica no son comparables entre sí dadas las limitaciones de cuantificación de la muestra analizada en la técnica de EDS.

Se calculó la cantidad necesaria de reactivo analítico (para cada uno de los elementos presentes en la solución) para conformar una solución que mantuviera la relación de  $40 \text{ gL}^{-1}$  de material electrónico en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M, se pesó en la balanza analítica cada una de las sales de sulfatos y se incorporó a la solución ácida para su integración al medio acuoso. Se mantuvo agitación con una parrilla PMC THERMO 525C a 200 RPM durante 60 minutos para la disolución de las sales. Se obtuvo una solución color verde oscuro característico del níquel en solución con  $\text{pH} < 1.0$  en todos los casos. Logrando así un licor representativo de la lixiviación llevada a cabo por Muñiz dentro del grupo de trabajo con la composición antes mencionada reportada por ICP-OES. A partir de una alícuota se procedió al análisis químico por la técnica adecuada.

## 2.5 PRECIPITACIÓN DE SULFATOS DE TIERRAS RARAS

El trabajo presentado anteriormente por el grupo de trabajo expuso condiciones de precipitación selectiva de tierras raras a partir de un licor de lixiviación proveniente de baterías Ni/HM gastadas. La precipitación se llevó a cabo en vasos de precipitado de 250 mL y 400 mL dependiendo el volumen inicial de la solución representativa. Todas las soluciones mantuvieron la relación sólido-líquido de  $40 \text{ gL}^{-1}$ , se colocaron 45 mL y 240 mL de solución ácida en los reactores y se agitaron las soluciones con la

parrilla magnética a 200 RPM de manera constante. Se goteo solución básica (NaOH: 3M, 4M, 5M) por medio de una bureta graduada para controlar el pH.

El tiempo que tardaba el sistema en alcanzar el  $\text{pH} \approx 2.0$  variaba con respecto a la solución básica utilizada, entre mayor era la concentración de la solución de NaOH se requería menos volumen de solución y se alcanzaban más rápido las condiciones deseadas. Una vez alcanzado el  $\text{pH} \approx 2.0$  se dejaba reposar la solución durante varias horas para proceder a su filtrado con papel filtro (Whatman #542), se tomaba muestra de la solución remante para su análisis químico (ICP-OES) y después se limpiaba el sólido recuperado con agua desionizada, se secaba en horno Memmer UN 30 a  $70^{\circ}\text{C}$  durante dos horas para eliminar el exceso de agua, posteriormente estos polvos fueron caracterizados por MEB, DRX y FTIR.

## 2.6 ALCALINIZACIÓN SULFATOS DE TIERRAS RARAS

Los sólidos obtenidos anteriormente fueron disueltos en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M y 1M para probar la solubilidad de dichos polvos. Se colocaron 0.4g de sólidos en 150 mL y 100 mL de ácido respectivamente en un vaso de precipitado de 250 mL a temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  y con agitación magnética de 500-600 RPM durante 60 minutos. Se tomó una alícuota para análisis químico. La solución obtenida se colocó en una bureta para controlar el goteo de esta solución acida. En un vaso de precipitado se colocó solución básica de NaOH 3 M y 4 M con volumen controlado. Se armó un sistema con soportes universales y pinzas de cangrejo para poder gotear de manera constante la solución acida integrándola a la solución acida, teniendo un pH inicial aproximadamente de 13.0 y controlándolo con la solución acida cargada de sulfatos de tierras raras hasta  $\text{pH} \approx 9.0$ , se desarrolló esta metodología para asegurar no bajar el sistema a pH menores de 9.0 y ajustando los volúmenes de soluciones acidas y básicas con soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M y NaOH 3M a forma de goteo para agotar el volumen de la solución acida preparada.

La solución remante fue llevada a análisis químico por ICP-OES para obtener la cantidad de tierras raras ligeras que se precipitaron en el nuevo sólido obtenido. Una

vez alcanzado el pH deseado y consumido la solución acida al integrarse al sistema básico se dejó en contacto durante 60 minutos. El polvo fue filtrado (Whatman #542) lavado y secado para ser caracterizado por MEB, DRX, FTIR y TGA.

---

---

# CAPITULO III

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 SOLUCIONES REPRESENTATIVAS

Para determinar el porcentaje de precipitación de TR en solución acuosa se analizaron por ICP-OES las concentraciones iniciales de MB y TR y mediante un balance de masa se determinó el porcentaje de tierras raras que precipito al solido obtenido. Se utilizaron reactivos grado analítico para producir la solución representativa, fueron sales de sulfatos de cada elemento. La solubilidad de los sulfatos de tierras raras son presumiblemente poco solubles en agua <sup>40,41,42</sup> y en medio acido. En la preparación de la solución representativa con concentración aproximada al licor de lixiviación de Muñiz<sup>34</sup> se alcanzó la siguiente composición (ICP-OES):

Técnica	Ni	Co	Mn	Fe	Zn	Cd	La	Ce	Nd
ICP-OES % (w/w)	50.61	3.43	1.22	0.87	1.09	0.04	9.71	3.73	1.91
EDS % (w/w)	71.37	9.68	2.12	0.06	2.19	0	10.26	3.52	0.80

Tabla 3.1 Composición del licor de lixiviación..

La solución representativa está basada a una concentración de 40 gL<sup>-1</sup> de material electrodico mezclado en medio acido con pH cercano a 0. Esto se logró con la disolución de las sales de sulfatos de cada uno de los elementos de composición en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M. Después del análisis por ICP-OES de la solución inicial después de la disolución no se encontró problema remarcable para la integración ninguno de los elementos excepto el Nd a la solución acuosa. La sal de neodimio tuvo una parcial disolución de aproximadamente el 70 % en todos los experimentos realizados.

Este comportamiento puede ser atribuido a su baja solubilidad en medio acuoso o ácido<sup>40,41</sup> de los sulfatos de tierras raras (TRSO<sub>4</sub>), sin embargo esto no sucede de manera similar para las sales de lantano y cerio.

### 3.2 PRECIPITACION DE TIERRAS RARAS

La precipitación selectiva se llevó a cabo alternando soluciones cargadas con metales base y con tierras raras (MB) y soluciones cargadas solo con tierras raras (TR).

Kul<sup>39</sup> comprobó que el aumento de la temperatura en el sistema disminuye la solubilidad de los sulfatos de tierras raras por lo que el estudio se mantuvo a 25° C en todos los experimentos. El agente precipitante fue seleccionado por los datos proporcionados por el grupo de trabajo donde se concluyó que el NaOH tiene mejor comportamiento de los agentes alcalinos comparados (KOH, NH<sub>4</sub>OH). Los porcentajes de precipitación se muestran en la tabla 3.2 los cuales fueron obtenidos mediante el análisis por ICP-OES.

Metal	[NaOH]			[NaOH]		
	5 M	5 M	5M	4 M	5 M	5 M
	MB5	MB5	MB7	TR2	TR3	TR4
Ni	10.88	3.74	3.40	-	-	-
Co	11.82	9.30	7.41	-	-	-
Mn	11.42	6.72	4.43	-	-	-
Fe	N/D	N/D	N/D	-	-	-
Zn	6.48	7.15	7.23	-	-	-
Cd	N/D	N/D	N/D	-	-	-
La	97.77	94.93	95.84	96.10	94.37	92.79
Ce	98.92	97.07	98.69	97.43	97.05	95.85
Nd	98.93	96.78	98.87	96.83	96.34	94.83

Tabla 3.2 Porcentajes de precipitación de soluciones cargas con MB y TR.

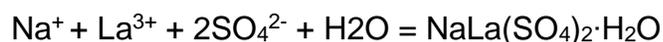
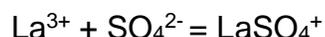
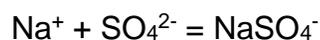
Como se puede observar en los casos de soluciones cargadas con metales base se obtienen precipitaciones arriba del 94% para lantano y hasta 99% para cerio y neodimio. En contraste las soluciones cargadas solamente con tierras raras ligeras

---

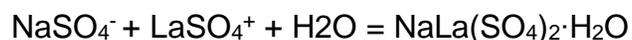
---

obtuvieron extracciones similares evidenciando que la presencia de iones de metales base en solución no afectan a la precipitación selectiva de tierras raras. Se puede observar que hay una ligera precipitación de metales base en el proceso, estos afectan la pureza del producto de tierras raras<sup>22,43</sup>.

En este estudio se utilizó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para la preparación de la solución representativa agregando iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> al sistema. La alta concentración de estos iones fomentan la precipitación de sulfatos dobles de tierras raras <sup>38,44,41,11,45,46,4,13 ,43,35,15</sup>, Senanayake<sup>41</sup> afirma que la concentración del ion Na<sup>+</sup> fomenta la precipitación de sulfatos dobles dado que:



(logK(Kps) es 6.80)



(logK(Kps) es 2.18)

Como se observa la presencia del ion Na<sup>+</sup> disminuye la concentración del ion La<sup>3+</sup> fomentando la precipitación de complejos de tierras raras. Pietrelli<sup>38</sup> precipito con NaOH en pH ≈ 1.5 obteniendo hasta un 80% aproximadamente de las tierras raras presentes en la solución de lixiviación mientras que Innocenzi y Vergilio<sup>13</sup> reportaron precipitaciones de hasta el 89% de cerio y lantano en un pH pero usando dos etapas de lixiviación y posterior precipitación en pH ≈ 2.0 alcanzan 99% de recuperación. Estas recuperaciones son bastante altas y es una opción más barata que la extracción por solventes y el intercambio iónico<sup>19</sup>. Yun<sup>36</sup> expone que obtener un pureza de 99.94 % de una mezcla de tierras raras precipitadas en forma de sulfatos dobles a partir de licores de lixiviación de material electrodico de baterías gastadas Ni/MH se alcanza con hasta 5 etapas de extracción por solventes.

El análisis químico del precipitado obtenido comprobó un alto contenido de tierras raras: La ≈ 21%, Ce ≈ 7% y Nd ≈ 2% el cual puede ser comparado con los contenidos de tierras raras en minerales naturales reflejados en la tabla 3.3 indicando

que los compuestos obtenidos son una fuente secundaria de TR<sup>19,47,48,36</sup> dándole importancia al concepto de minería urbana<sup>19</sup> ya que el producto obtenido tiene mayor concentración de TR que los minerales de Xenotima y en algunos casos supera contenidos de La y Nd en minerales de Bastnasita. Actualmente los minerales más importantes a nivel mundial son tres mencionados en la tabla 3.3<sup>29</sup>

Autor	Mineral	% (w/w)		
		La	Ce	Nd
Manis Kumar Jha <sup>48</sup>	Monacita (Green Cove Spring, USA)	17.5	43.7	17.5
	Xenotima (Lehat, Malasia)	1.2	3.1	1.6
M. Kul <sup>39</sup>	Bastnasita (Beylikahır, Eskişehir, Turkey)	8.81	8.32	1.6
Panda Rekha <sup>31</sup>	Monacita (Corea)	13.74	24.29	7.28
Pietrelli L <sup>38</sup>	Monacita	14.49	25.5	9.4
	Bastnasita	20.97	40.21	10.8
	Xenotima	3.15	5.80	2.31
Xie Feng <sup>25</sup>	Monacita	27.2	41.8	11.57
	Bastnasita	19.61	38.84	15.43
	Xenotima	0.42	4.26	1.88

Tabla 3.3 Composición de los principales minerales de TR.

Con estas condiciones y los resultados obtenidos se caracterizó el sólido obtenido en la etapa de precipitación selectiva por las técnicas de DRX, FTIR y EDS.

### 3.3 DRIFACCION DE RAYOS X

El sólido obtenido de la precipitación selectiva con NaOH como agente cristalizante es de color blanco y baja densidad y fue analizado con un difractor Bruker D8 Focus, con radiación CuK $\alpha$  con una longitud de onda  $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ , operando a 35kV y 35mA, en el intervalo de  $2\theta$  de 5 a 80° y una velocidad de barrido de 4° min<sup>-1</sup>.

---

La figura 3.1 muestra el patrón de difracción de la muestra precipitada MB1 donde se puede observar que la fase precipitada es compleja y su reconocimiento se llevó a cabo usando la base de datos ICDD PDF-2<sup>49</sup>

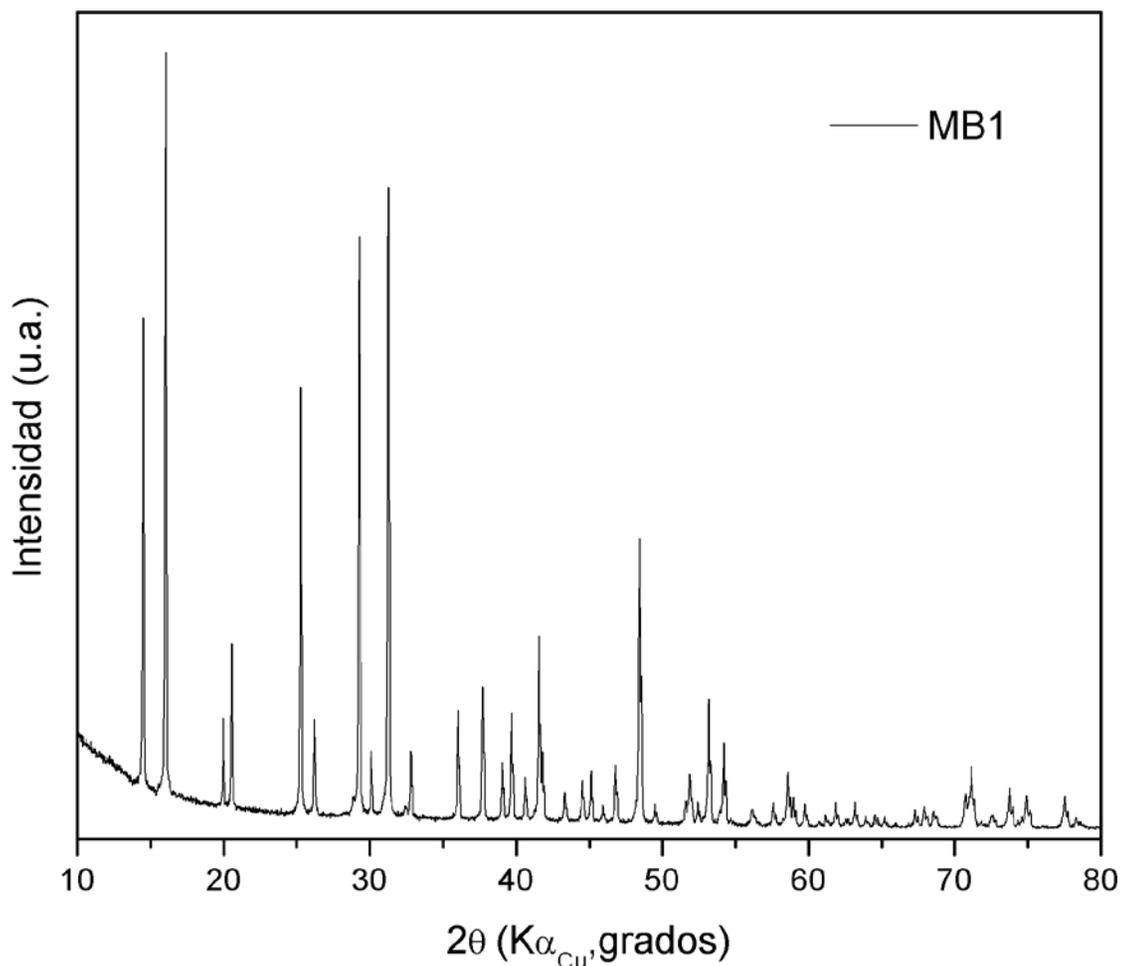


Figura 3.1 Patrón de difracción de la muestra MB1

Según la carta ICDD PDF 40-1483 el pico más intenso para la fase  $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se encuentra en 16.06 ( $2\theta$ ) mientras que en 29.4 se encuentra el segundo pico más intenso con 62 % de la intensidad relativa y finalmente en 25.26 con 45% se encuentra el tercer pico<sup>50</sup>. Esto se puede comprobar en la figura 3.2. donde se indexan los picos más representativos de la muestra MB4.

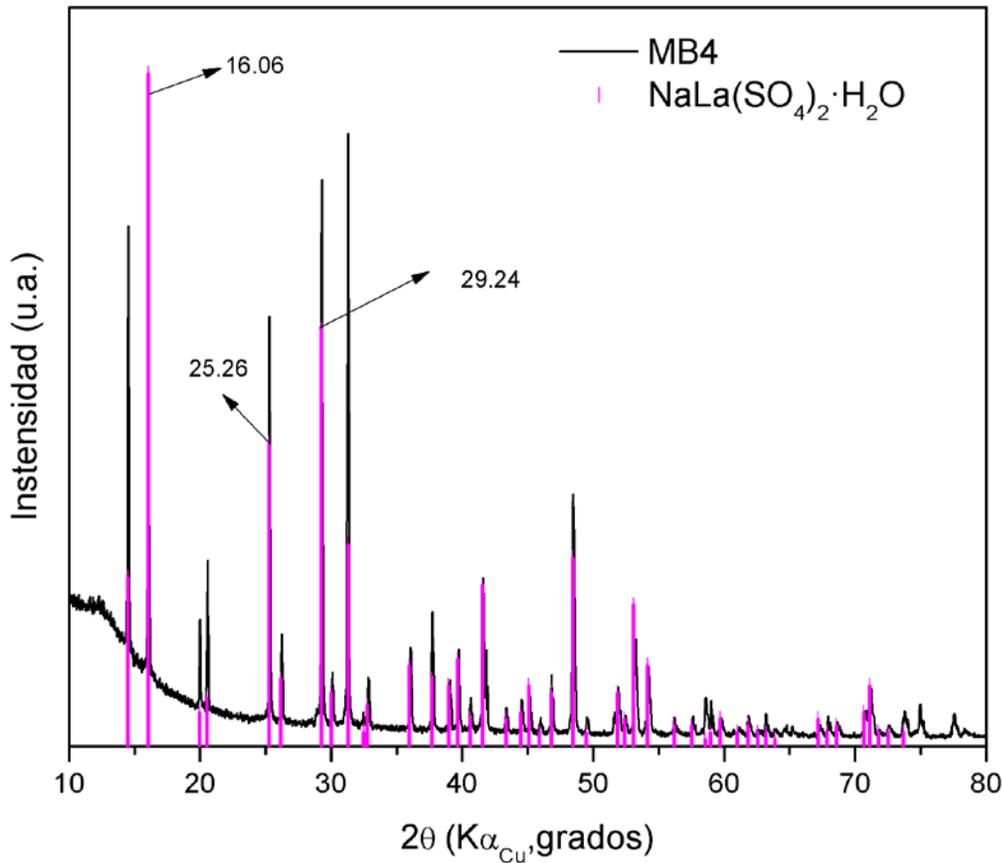


Figura 3.2 Picos más intensos de la muestra MB4 para la fase  $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

La fase  $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tiene los picos más intensos en: 29.42, 31.42 y 25.40 en  $2\theta$  donde los primeros dos alcanzan la mayor intensidad y el último 75% de la misma respectivamente reportados en la carta ICDD PDF 40-1485<sup>41</sup>. La figura 3.3 contiene el difractograma indexado para la fase  $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en la muestra MB4.

El último de los metales de tierras raras buscado en el polvo obtenido fue el Nd que precipito en la forma de  $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  reportado en la carta ICDD PDF 40-1481<sup>41</sup>

la cual indica que los picos más intensos se encuentran para  $2\theta$  en las posiciones: 29.54, 31.46 y 16.06 siendo el primero el más intenso mientras que el segundo 43% y el tercero 42% de la intensidad relativa respectivamente. Esto se muestra en la figura 3.4.

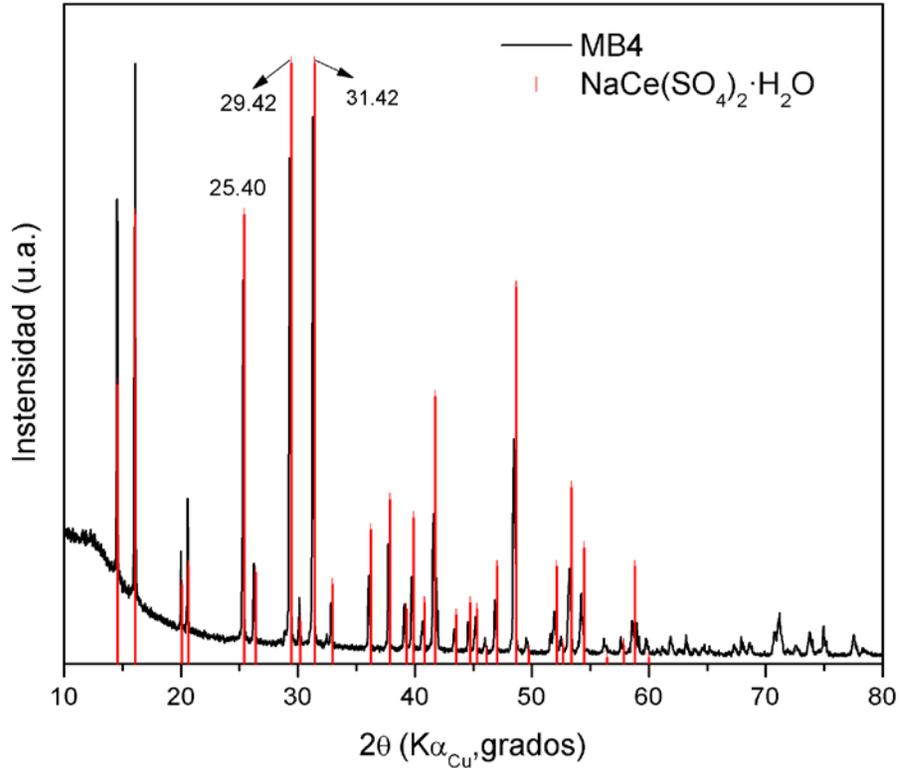


Figura 3.3 Picos más intensos de la muestra MB4 para la fase  $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

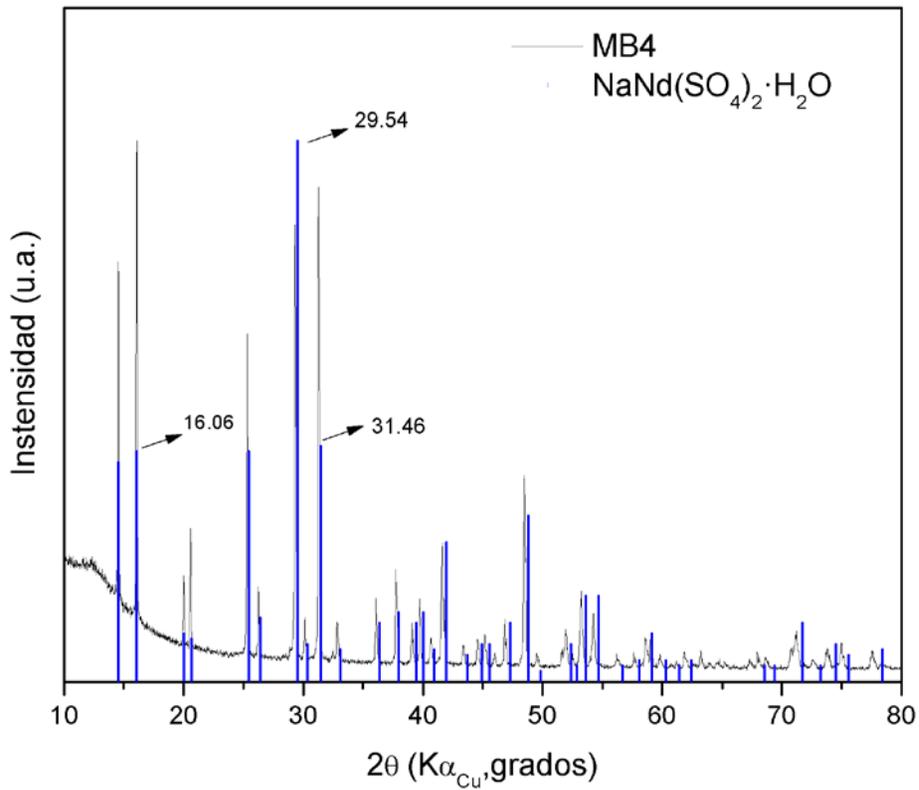


Figura 3.4 Picos más intensos de la muestra MB4 para la fase  $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

---

Con estos patrones de difracción podemos afirmar que el polvo precipitado recuperado de la precipitación selectiva no es un complejo formado por las tres tierras raras en forma de sulfato, en este caso se comprueba que la fase precipitada es una mezcla de sulfatos dobles de todas las tierras raras con contenidos de: La  $\approx$  21%, Ce  $\approx$  7% y Nd  $\approx$  2% obtenidos mediante análisis químico por ICP-OES.

Por otro lado los polvos obtenidos por precipitación selectiva con soluciones representativas que solo contenían tierras raras en solución excluyendo los metales base presentaron el patrón de difracción expuesto en la figura 3.5.

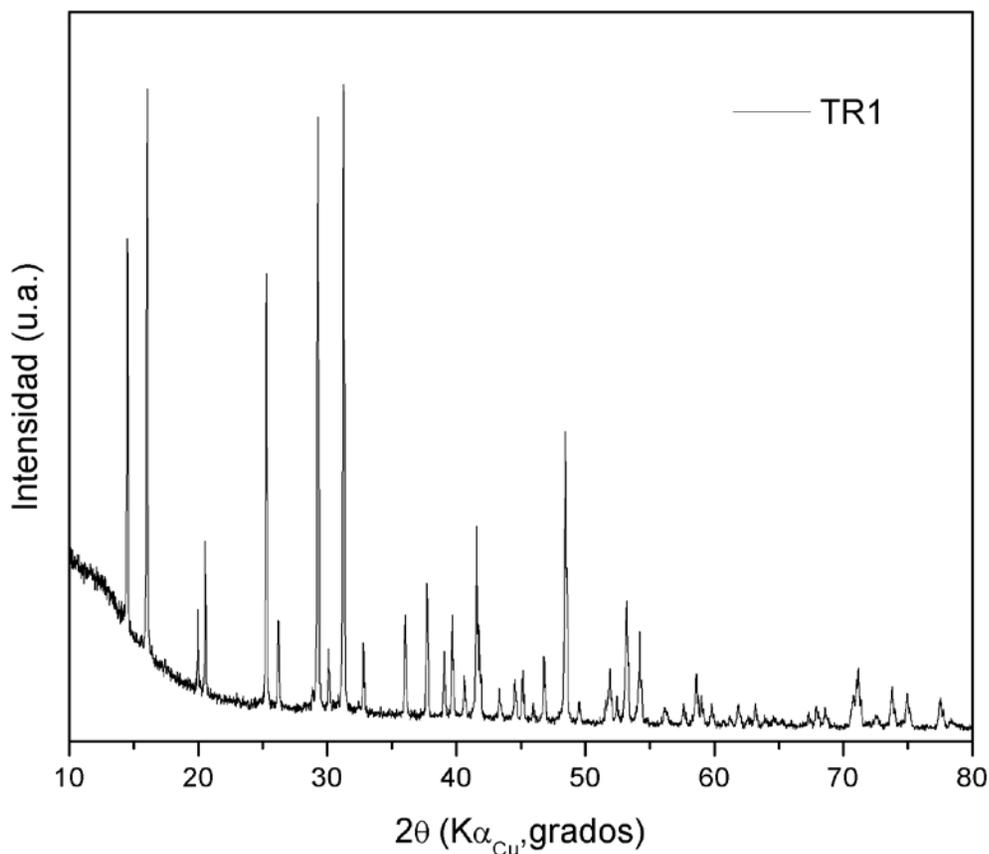


Figura 3.5 Patrón de difracción de la muestra TR1

Como se observa en el patrón de difracción la fase obtenida es la misma que la que se obtuvo mediante precipitación selectiva a partir de soluciones representativas que incluían los metales bases en solución, esto es evidencia de que la presencia de los metales base no afectan en la precipitación de las tierras raras en forma de sulfatos

---

dobles y esto se comprueba analizando los difractogramas de diferentes polvos obtenidos, esta comparación se presenta en la figura 3.6.

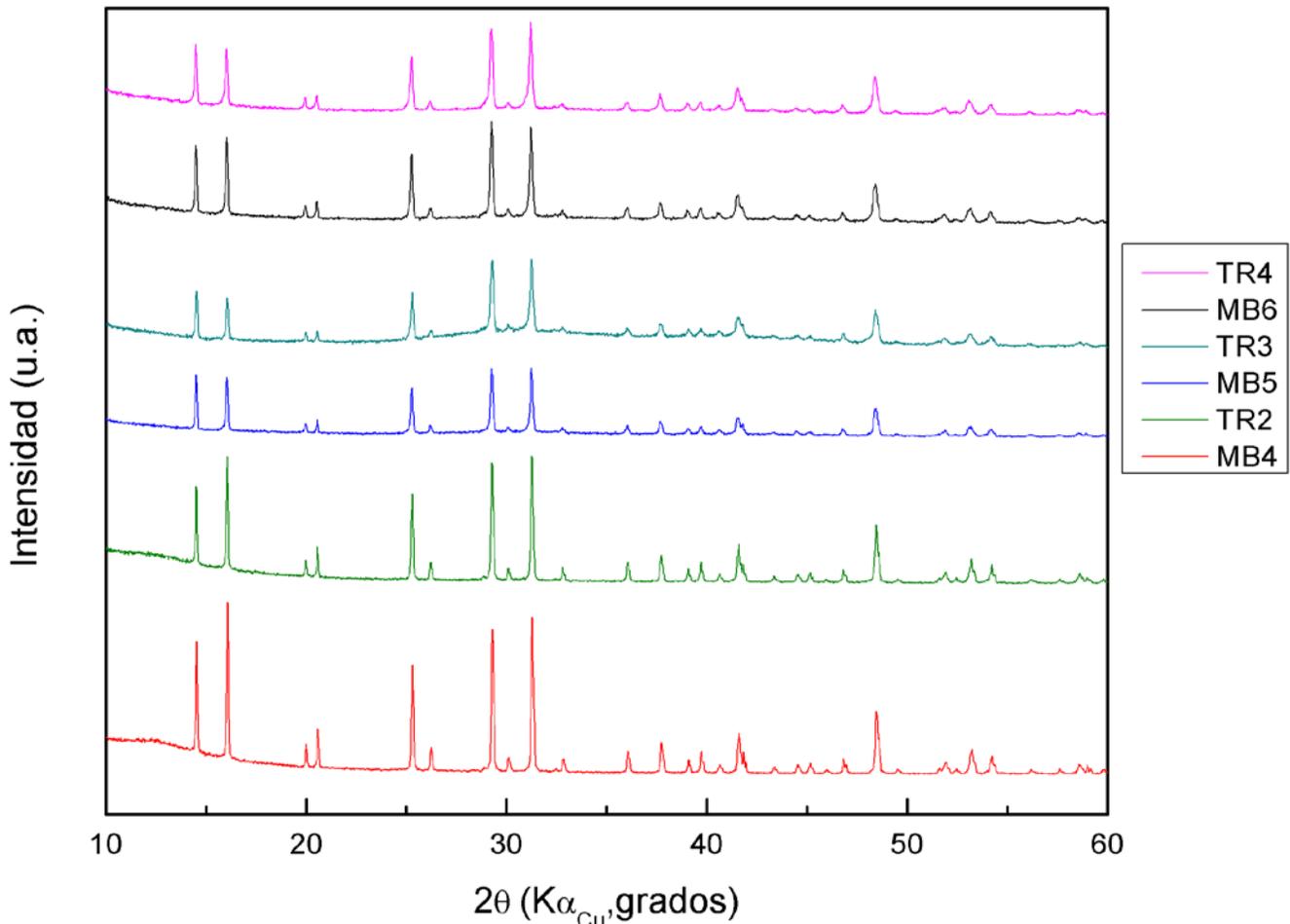


Figura 3.6 Comparación de patrones de difracción de fases con MB y TR.

Porvali<sup>44</sup> determino que con bajas concentraciones de ion Na<sup>+</sup> la recuperación de lantano es menor al 10% aun con altas concentraciones de ion SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> por lo tanto en este sistema donde las concentraciones de ambos iones es significativa la precipitación de sulfatos dobles de TR se da con las condiciones mencionadas previamente será exitosa. Los licores de lixiviación de materiales electrónicos de baterías gastadas Ni/MH tienen altas concentraciones de iones<sup>17</sup> SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> y al usar el agente precipitante NaOH se cumplen las condiciones necesarias para la precipitación de la mezcla de sulfatos dobles de tierras raras NaTR(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (figura 3.7).

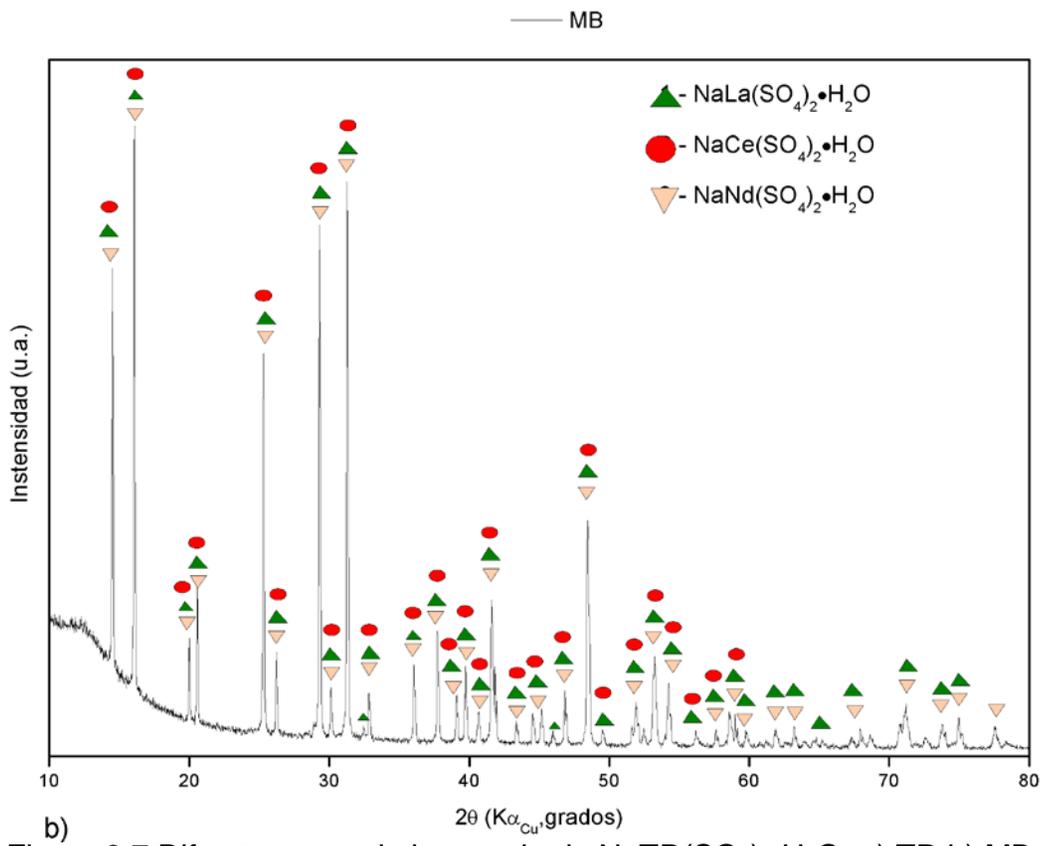
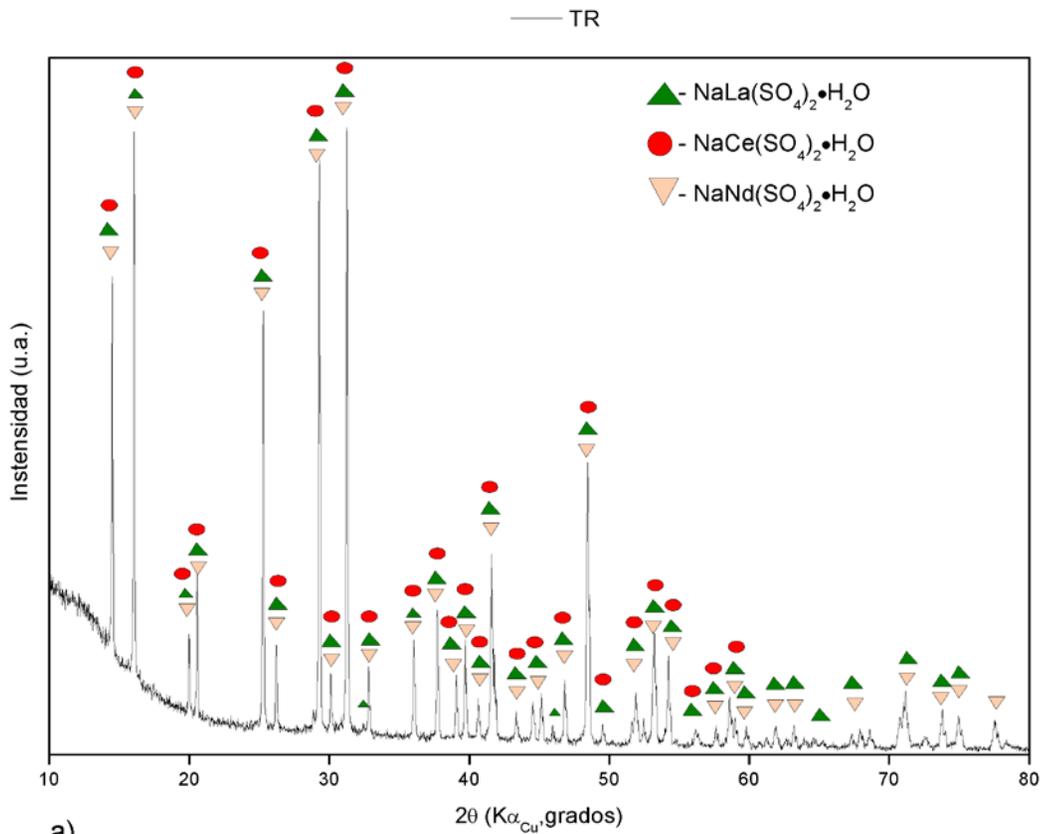


Figura 3.7 Difractograma de la mezcla de  $\text{NaTR}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . a) TR b) MB

### 3.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

El análisis de infrarrojo es prácticamente un sinónimo de determinación de grupos funcionales<sup>51</sup> los espectros infrarrojos se dividen en básicamente en grupos funcionales correlacionados con la naturaleza de sus absorciones. Se pueden dividir los espectros en tres regiones:

- Región de grupo funcional (4000 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ )
- Región de huella digital (1600 – 1000  $\text{cm}^{-1}$ )
- Región aromática (1000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ )

Con estas consideraciones los polvos fueron caracterizados por un análisis de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier y con esto poder corroborar las fases obtenidas en el análisis por difracción de rayos x. La figura 3.8 detalla el espectro FTIR de la muestra MB4 detectando las bandas 451, 495, 617, 651, 1004, 1094, 1147 corresponden a la vibración de enlace<sup>52</sup> del grupo  $\text{SO}_4^{2-}$ .

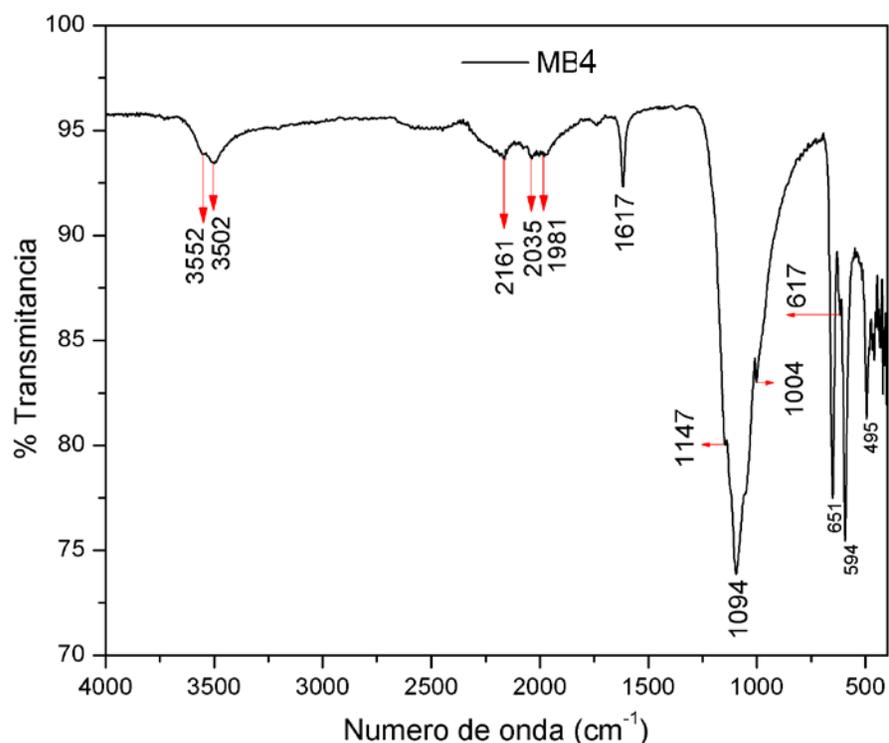


Figura 3.8 Espectro de FTIR de la muestra MB4

Las bandas 594, 1981, 2039, 2161, 3502 y 3552 son bandas características de la vibración del grupo  $\text{OH}^-$  mientras que la banda 1617 representa la vibración de del

grupo OH<sup>-</sup> en la molécula H<sub>2</sub>O. Estos datos se corroboran con los obtenidos por diversos autores reportados en distintos trabajos, estos se muestran en la tabla 3.4.

Autor	Grupo Funcional	Numero de Banda cm <sup>-1</sup>	Tipo	Muestra analizada
Dixini <sup>7</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1000-1150 1095 1120-1150	Fuerte Doblete, Deformación S-O	Oxisulfato de tierras raras
	OH <sup>-</sup>	3400, 3650 y 1616	Deformación y estiramiento de O-H de agua absorbida	
Shriner [libro azul]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1075 – 1150		
	OH <sup>1-</sup>	3000-3600		
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	850-900 1200-1450		
Santos <sup>53</sup>	OH <sup>-</sup>	3646.9	Vibración de estiramiento en β-Ni(OH) <sub>2</sub> y Co(OH) <sub>2</sub>	Hidróxidos de Ni y Co
		3443 y 1639	Vibración de estiramiento de O-H de agua	
Gasser <sup>54</sup>	OH <sup>-</sup>	2365.3	Vibración de estiramiento de O-H	MgFe-A LDH
Bishop <sup>52</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	981 1104 1085 451 613 651 1165	Simetría v <sub>1</sub> Asimétrico v <sub>3</sub> Asimétrico v <sub>3</sub> Estiramiento y simétrico v <sub>2</sub> Asimétrico v <sub>4</sub> Asimétrico v <sub>4</sub> Asimétrico v <sub>3</sub>	KAl <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>
	OH <sup>-</sup>	580 1025 1061 1150 3456 3487  1637 3550	γ (OH) δ (OH) Fuerte δ (OH) δ (OH) δ (OH) δ (OH)  δ (H <sub>2</sub> O) ν (H <sub>2</sub> O)	
Canil Zhang <sup>55</sup>	OH <sup>-</sup>	3688 3450 1618	Estiramiento Estiramiento O-H Vibración de flexión H <sub>2</sub> O	Hidróxidos de doble capa <u>Trimetoxivinilsilano</u>
		956 784 682 554 450	M-OH	

Hongtao Cui <sup>56</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> OH <sup>-</sup>	1160 2365  3448 1624	Vibración O-H del agua	α-Ni(OH) <sub>2</sub>
Manuel Mora <sup>57</sup>	OH <sup>-</sup>	3546 3439 3292 1645	Vibración de estiramiento OH Al-OH Vibración de estiramiento OH Mg-OH Estiramiento de OH en agua Flexión δH <sub>2</sub> O	Mg/Al hidróxidos de doble capa
Lei Ye <sup>58</sup>	OH <sup>-</sup>	3500	Estiramiento O-H	Mg(OH) <sub>2</sub>
Isabel del Hierro <sup>59</sup>	OH <sup>-</sup>	3441 1629	Estiramiento O-H Flexión δH <sub>2</sub> O	Hidróxido de caolín (líquido iónico)
Manuel Mora <sup>60</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> OH <sup>-</sup>	1406-1451 1360-1372 833-862 648-677  1615 3340 3095  1032 951	Estiramiento simétrico Estiramiento asimétrico v <sub>3</sub> Flexión fuera de plano v <sub>4</sub> Flexión dentro de plano v <sub>2</sub>  Flexión δH <sub>2</sub> O Estiramiento de OH en agua  Deformación Al-OH	Hidróxidos de doble capa Mg y Al
Barbora Schneiderová <sup>61</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> OH <sup>-</sup>	1232 1200 1061 997  3500 1633	Estiramiento de OH en agua Flexión δH <sub>2</sub> O	Hidróxidos de Ni y Co
Paraman Meenakshi <sup>62</sup>	OH <sup>-</sup>	3431	Vibración de estiramiento de O-H	Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
Pu-jun Jin <sup>63</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> OH <sup>-</sup> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1120 3403 1444	Estiramiento asimétrico Vibración de estiramiento de O-H Estiramiento Simétrico v <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Mezcla CaCO <sub>3</sub> y CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
J. Hernández-Borja <sup>64</sup>	OH <sup>-</sup>	3528 3583		Cd(OH) <sub>2</sub>
Qing-li Zhu <sup>65</sup>	OH <sup>-</sup>	3449.55	Vibración de estiramiento de O-H	Biodiesel (Ricinoleato de metilo)
Mahdi Kazazi <sup>18</sup>	OH <sup>-</sup>	3448 1637	Vibración de estiramiento de O-H Flexión δH <sub>2</sub> O	Ni(OH) <sub>2</sub>

		<1000	Ni-O en Ni-OH	
Syed Asad Abbas <sup>66</sup>	OH <sup>-</sup>	3640 3448 517	Estiramiento en OH en $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub> Estiramiento en OH en $\alpha$ -Ni(OH) <sub>2</sub> Vibración del grupo hidroxilo en O-H	Ni(OH) <sub>2</sub>
Jinyu Wang <sup>67</sup>	OH <sup>-</sup>  CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3448  3575 632 1465 1417	Vibración de estiramiento de O-H  Grupo OH en cristal de HA  Grupo de carbonatos	Hidroxiapatita
Stella Gypser <sup>68</sup>	OH <sup>-</sup>	1661 1635  3575  892 824  1139 982 919  3542  1050 990 809  760	Flexión $\delta$ H <sub>2</sub> O  OH estructural y superficial  Deformación fuera de plano OH  Deformación en el plano OH  Intercapas OH  Al-OH  Fe-OH	Gibbsita
Yang Zhou <sup>69</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1113 619 494 875  1428		Taumasita  Ca <sub>3</sub> Si(OH) <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> )(SO <sub>4</sub> ) ·12H <sub>2</sub> O
Fengrong Zhang <sup>70</sup>	OH <sup>-</sup>	3450  1637  1024	Vibración de estiramiento de O-H  Vibración de deformación de H <sub>2</sub> O  AlO-H	Li-Al-OH
Yadong Xu <sup>71</sup>	OH <sup>-</sup>  CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3500  1646  1378	Vibración de estiramiento de O-H  Flexión $\delta$ H <sub>2</sub> O	Gd(OH) <sub>3</sub>
Marta Lobo-Sánchez <sup>72</sup>	OH <sup>-</sup>	3460 1640 520 680	Vibración de estiramiento de O-H Flexión $\delta$ H <sub>2</sub> O  Al-O, Mg-OH y Zn-OH	Hidróxidos de doble capa de ZnAl

	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1365		
Eva Scholtzova <sup>73</sup>	OH <sup>-</sup>	3577 3485 3443 3391 3285	Vibración de estiramiento asimétrico O-H	Etringita  Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> · 26H <sub>2</sub> O
		2847 2957	Vibración de estiramiento simétrico O-H	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1667 1633	Flexión δH <sub>2</sub> O	
		981 451 1104 1143 613	Simetría v <sub>1</sub> Estiramiento y simétrico v <sub>2</sub> Asimétrico v <sub>3</sub>  Asimétrico v <sub>4</sub>	
SATISH C.B.MYNENI <sup>74</sup>	OH <sup>-</sup>	3615 3450	Estiramiento asimétrico Estiramiento simétrico	Etringita  Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> · 26H <sub>2</sub> O
		1655	Flexión δH <sub>2</sub> O	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	983 450 1105 1136 611	Simetría v <sub>1</sub> Estiramiento y simétrico v <sub>2</sub> Asimétrico v <sub>3</sub> Asimétrico v <sub>3</sub> Asimétrico v <sub>4</sub>	
Mehdi Mousavi-Kamazani <sup>75</sup>		OH <sup>-</sup>	3608	Vibración de estiramiento de O-H en La-OH
	3423 646		Estiramiento de OH en agua Vibración normal del enlace La-O	
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1534 1374 1018	Vibración de estiramiento  Simetría v <sub>1</sub>	
Masoud Salavati-Niasari <sup>76</sup>		OH <sup>-</sup>	3371	Vibración de estiramiento de O-H
	1502 1428		Asimétrico v <sub>3</sub> Asimétrico v <sub>3</sub>	
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1024 840 750	Simetría v <sub>1</sub> Estiramiento y simétrico v <sub>2</sub> Asimétrico v <sub>4</sub>	
Mahnaz Ghiasi <sup>77</sup>		OH <sup>-</sup>	3610	Vibración de estiramiento de O-H en La-OH
	1125 1465		Simetría v <sub>1</sub> Asimétrico v <sub>3</sub>	

				Hidróxidos de lantano
Xiang-hui ZHANG <sup>78</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1473	Estiramiento asimétrico	La <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·3.4H <sub>2</sub> O
		1357		
		749	Flexión	
		880	Flexión	
	OH <sup>-</sup>	850		
		638	La-O	
		680		

Tabla 3.4 Números de onda reportados por distintos autores.

El análisis correspondiente al sólido obtenido a partir de una solución representativa que solo incluían tierras raras se muestra en la figura 3.9, como se observa el espectro de FTIR de la muestra TR2 las bandas: 451, 495, 617, 652, 1003, 1098 y 1149 indican las vibraciones del grupo SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sin tener mayor movimiento en dichas bandas en ambos productos. De lo anterior se puede concluir que la presencia de iones de metales bases en la solución representativa no tiene efectos marcados en la de la precipitación selectiva donde los productos se obtienen en forma de una mezcla de NaTR(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> la cual ha sido corroborada por los análisis de las técnicas de caracterización de DRX y FITR. La figura 3.10 muestra una comparativa de los diferentes productos obtenidos a partir de las soluciones representativas con metales base y sin metales base.

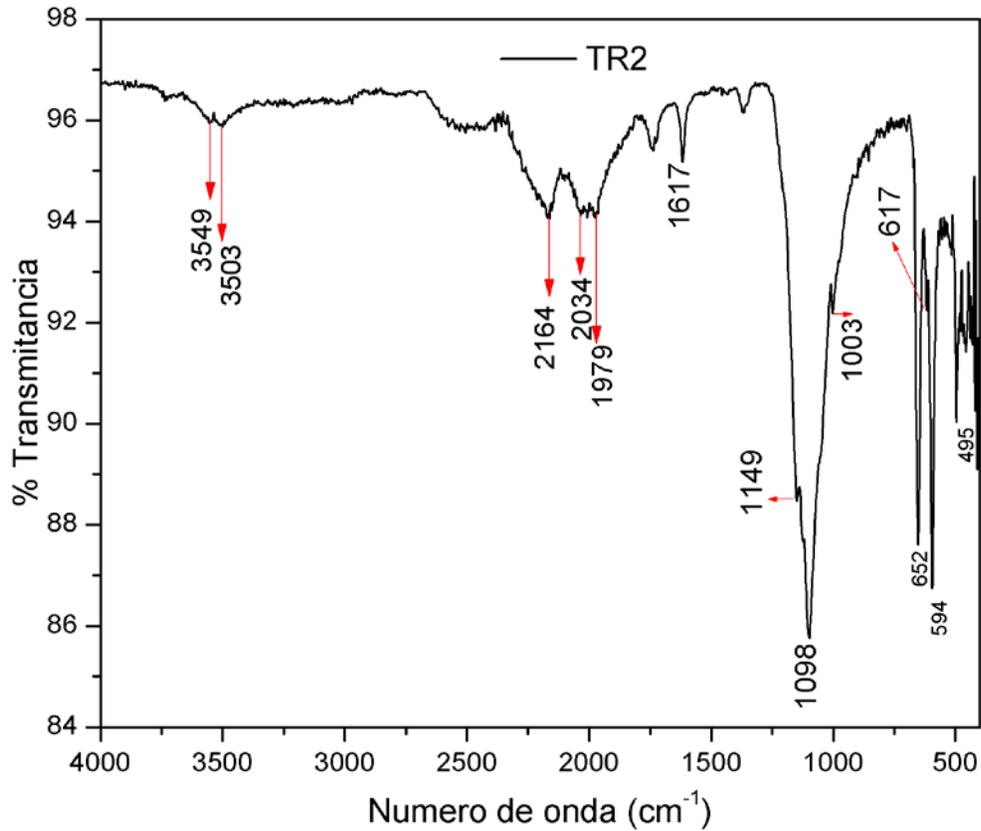


Figura 3.9 Espectro de FTIR de la muestra TR2

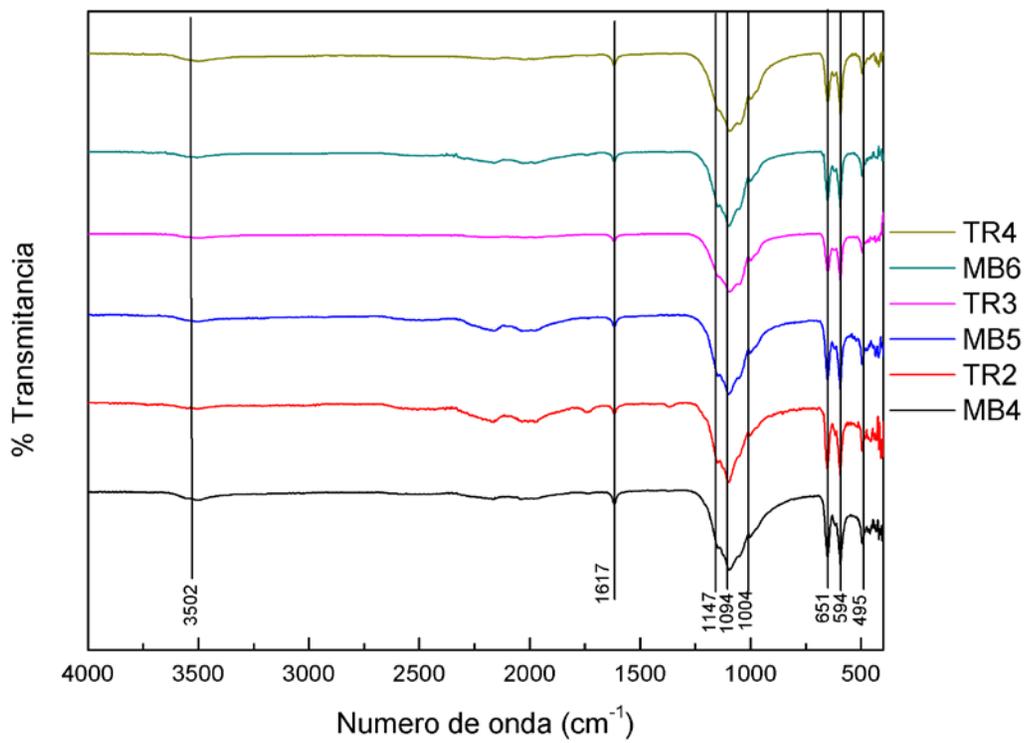


Figura 3.10 Comparación de espectros FTIR de las productos con MB y TR

### 3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Todos los polvos obtenidos fueron caracterizados por MEB-EDS para comprobar la composición de forma semi-cuantitativa de los polvos. Los polvos obtenidos fueron mapeados para contabilizar de forma semi-cuantitativa los metales base presentes en las muestras que como se detalló anteriormente se precipitaban afectando la pureza de los productos. Los resultados obtenidos por mapeos mediante la técnica EDS en los productos de soluciones representativas que incluían los metales base se exponen en la tabla 3.5.

	MB1		MB2		MB3			
Elemento	% (w/w)	% Atómico						
<b>O K</b>	29.49	59.53	38.07	66.78	31.01	60.59	32.09	61.52
<b>Na K</b>	7.64	10.73	8.39	10.24	8.01	10.9	8.35	11.14
<b>S K</b>	19.59	19.73	18.12	15.86	19.78	19.29	19.35	18.51
<b>La L</b>	29.33	6.82	24.41	4.93	27.56	6.2	26.22	5.79
<b>Ce L</b>	10.99	2.53	7.58	1.52	10.63	2.37	10.43	2.28
<b>Nd L</b>	2.96	0.66	3.43	0.67	3.01	0.65	3.56	0.76
<b>Ni K</b>								
<b>Zn K</b>								
	MB4		MB5		MB6		MB7	
Elemento	% (w/w)	% Atómico						
<b>O K</b>	34.3	64.05	41.25	69.3	41.86	69.48	39.73	67.71
<b>Na K</b>	8.15	10.59	8.11	9.48	8.54	9.87	8.51	10.1
<b>S K</b>	18.18	16.94	17.14	14.37	17.2	14.25	17.95	15.27
<b>La L</b>	27.51	5.92	21.74	4.21	21.66	4.14	22.44	4.41
<b>Ce L</b>	8.27	1.76	7.23	1.39	7.49	1.42	7.08	1.38
<b>Nd L</b>	3.59	0.74	2.71	0.51	2.14	0.39	2.85	0.54
<b>Ni K</b>			0.04	0.02				
<b>Zn K</b>			1.79	0.73	1.1	0.45	1.44	0.6

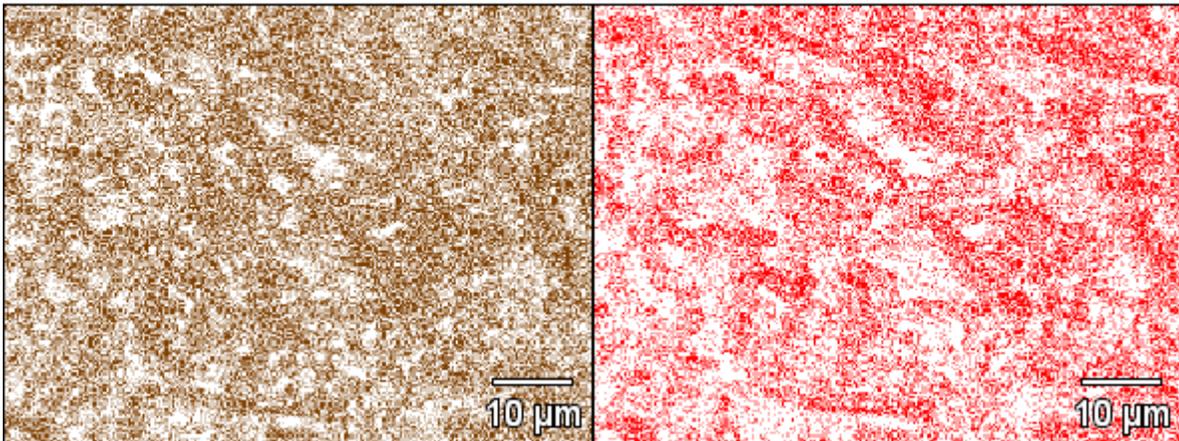
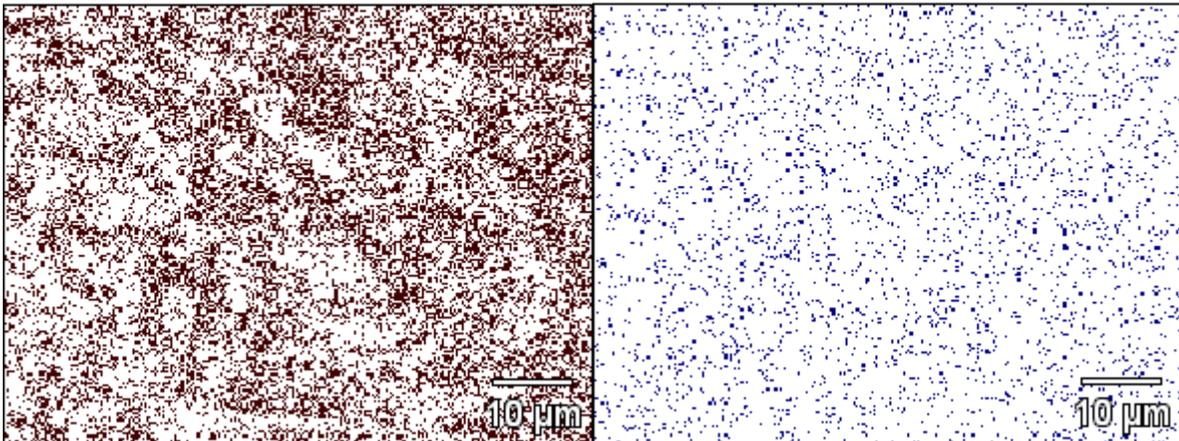
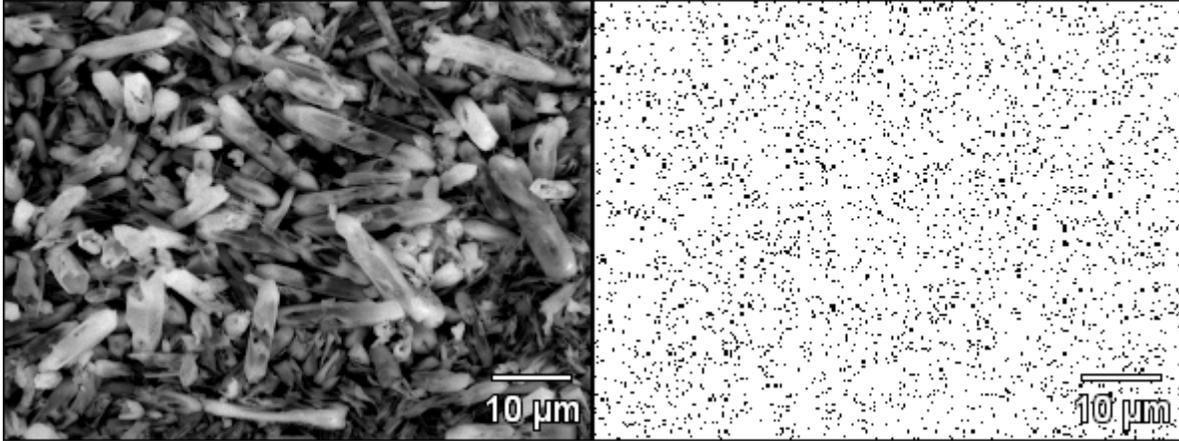
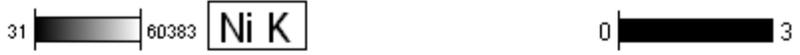
Elemento	TR1		TR2		TR3		TR4	
	% (W/W)	% Atómico						
<b>OK</b>	34.05	63.17	37.87	66.48	32.68	62.9	35.18	64.77
<b>Na K</b>	8.34	10.76	9.01	11.01	8.27	11.07	8.42	10.78
<b>SK</b>	19.38	17.94	17.53	15.35	17.58	16.88	17.73	16.29
<b>La L</b>	26.31	5.62	24.26	4.91	29.32	6.5	26.14	5.54
<b>Ce L</b>	8.5	1.8	8.14	1.63	9.16	2.01	9.68	2.04
<b>Nd L</b>	3.43	0.71	3.19	0.62	2.99	0.64	2.85	0.58

Tabla 3.5 Análisis semi-cuantitativo de sulfatos dobles de lantánidos.

Como se puede observar en la tabla el contenido de sodio en las muestras que contienen MB y solo TR se mantuvo aproximadamente en 8.0 % (w/w) lo que confirma que el Na se encuentra dentro de la red de la fase precipitada<sup>40</sup>. Por otro lado las impurezas que reportaron los balances de masa en el análisis químico por ICP-OES de metales base que se precipitaron en el sólido recuperado no fueron detectadas por el análisis de EDS ya que su composición estimada era menor al 5 % el cual es el margen de detección de esta técnica de caracterización<sup>79</sup>. Las muestras MB5, MB6 y MB7 si obtuvieron señal de detección del níquel y zinc por lo cual se comprueba que estos elementos afectan la pureza del producto final.

La figura 3.11 muestra el mapeo de la muestra MB5 donde se compraba que la distribución de todos los metales de interés es homogénea (La, Ce y Nd) mientras que el Na, Ni y Zn están de igual forma dentro de la muestra, comprobándose una ligera impureza de Ni y Zn. El mapeo de la muestra TR3 se muestra en la figura 3.12 donde la distribución de los elementos en la muestra es homogénea. Los cristales en ambas condiciones de MB y TR son hexagonales y se pueden apreciar en la figura 3.13.

S2AP(6)



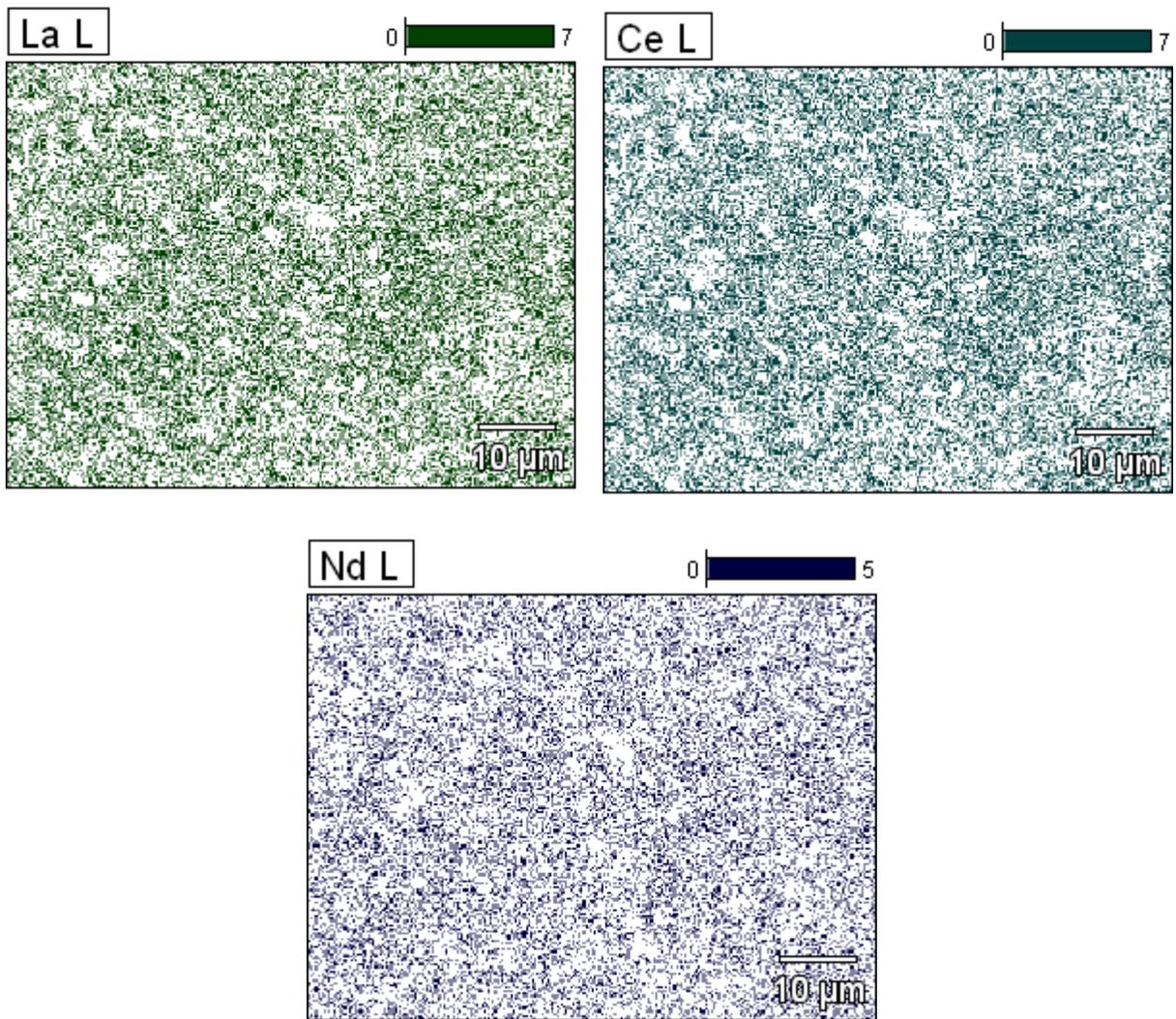
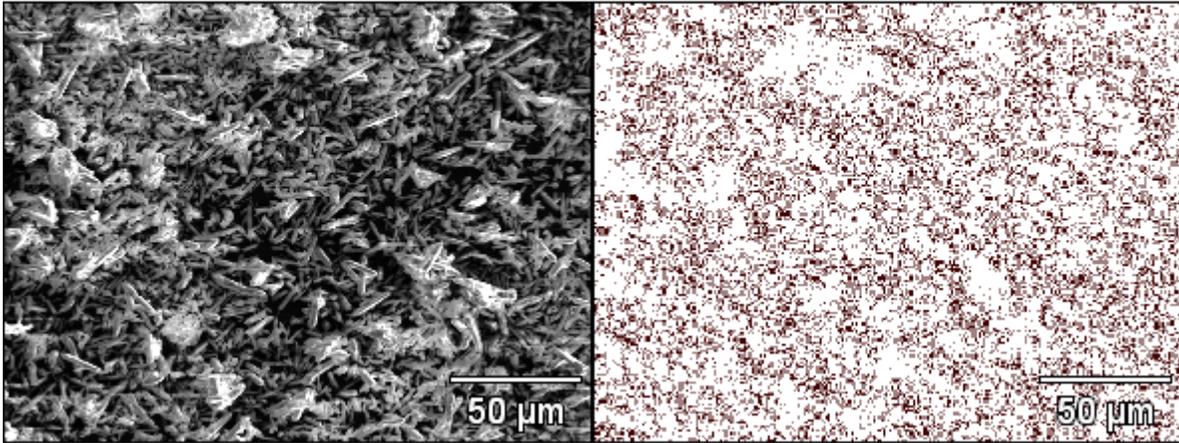


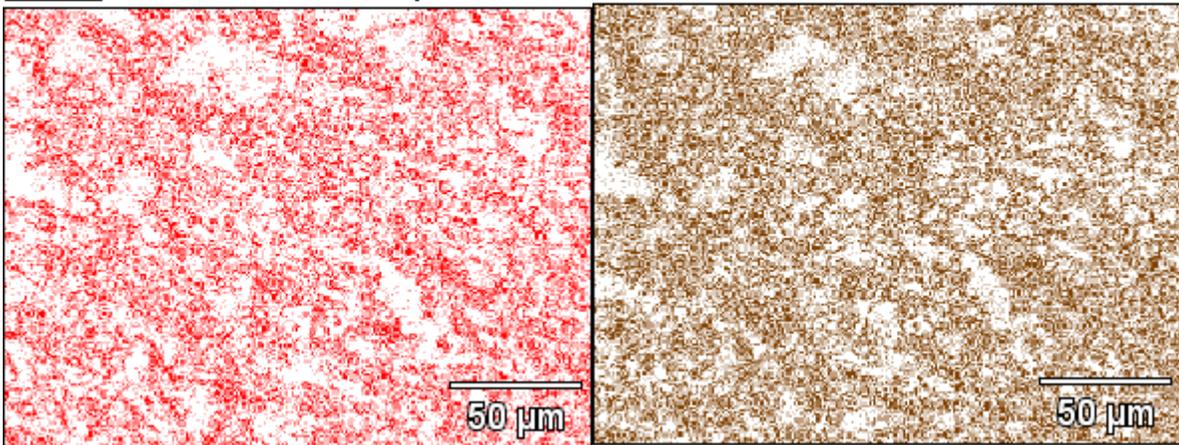
Figura 3.11 Mapeo de la muestra MB5

S2R1P(5)

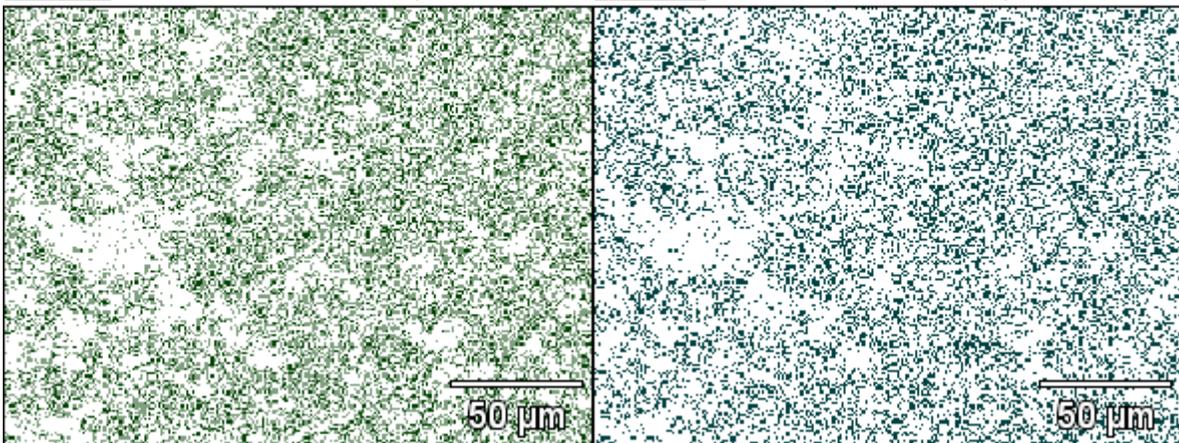
6757 65535 Na K 0 6



OK 0 9 SK 0 10



La L 0 6 Ce L 0 4



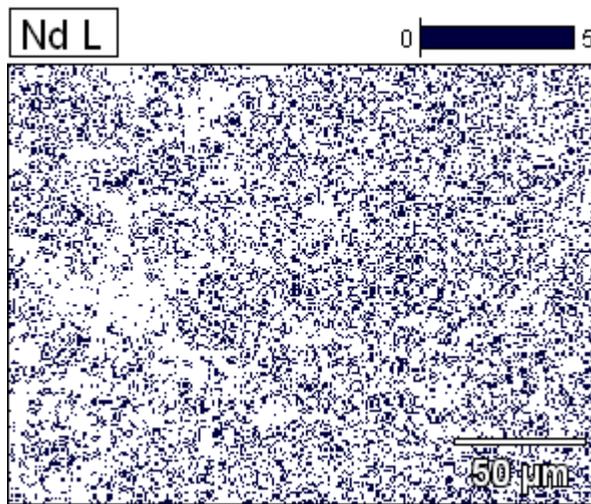
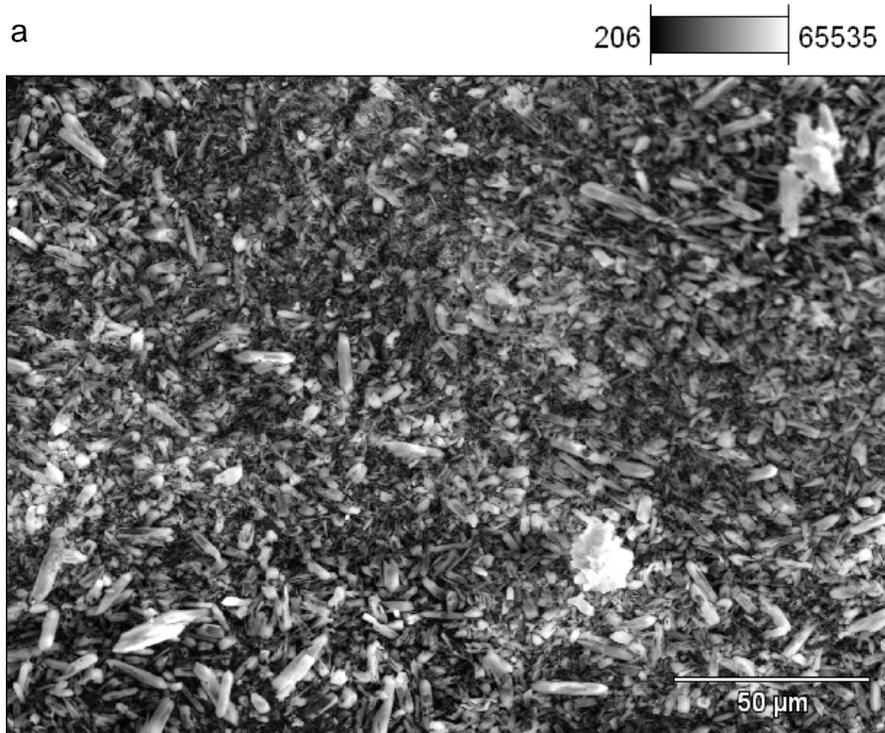


Figura 3.12 Mapeo de la muestra TR3

S2AP(2)



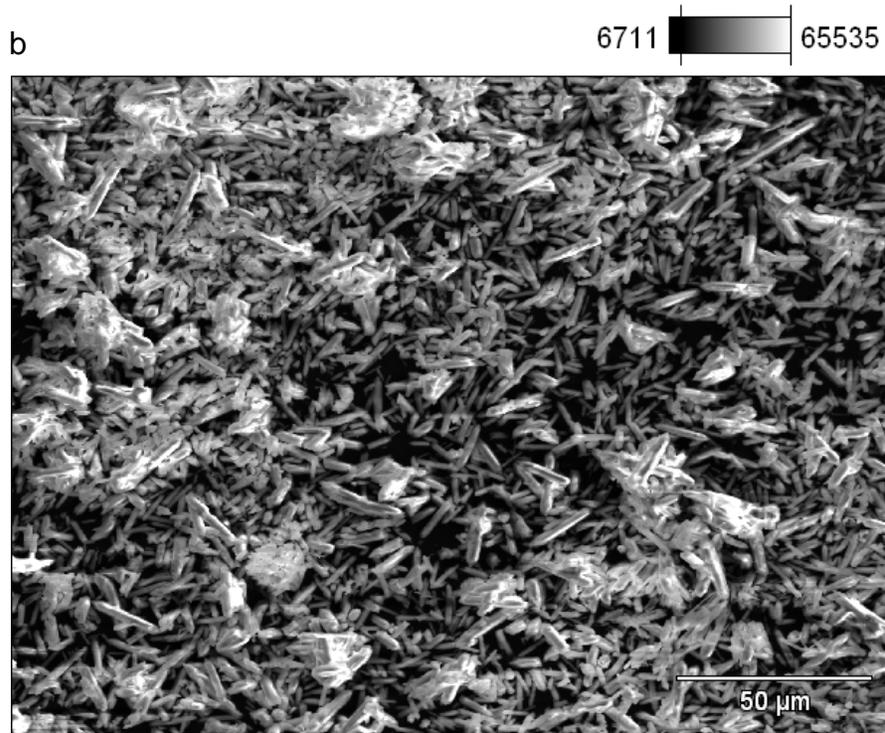


Figura 3.13 Micrografías a) Muestra MB5 b) Muestra TR3

### 3.6 CONVERSIÓN DE SULFATOS DOBLE DE TIERRAS RARAS

### 3.7 ANÁLISIS QUÍMICO

Una vez que se puso en contacto la solución acida que contiene 0.4 g del producto obtenido de la etapa anterior (mezcla de  $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) en solución con una solución básica de NaOH 3 M en volúmenes proporcionales y controlando el pH con solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y NaOH para agotar la solución cargada de TR. Se hizo un análisis de masa mediante análisis químicos por ICP-OES de la solución acida inicial y la solución remanente después de la conversión de sulfatos a hidróxidos. Los datos obtenidos son: La = 99.66 %, Ce = 99.91 % y Nd = 99.92 % para los precipitados alcalinos obtenidos a partir de sulfatos dobles provenientes de muestras que contienen MB mientras que los que contenían solo TR se obtuvo conversión de  $\approx 100\%$ .

---

Por lo anterior se concluye que la conversión de sulfatos a hidróxidos es prácticamente total.

### 3.8 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LOS PRECIPITADOS ALCALINOS

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos x, la caracterización fue para los productos obtenidos a partir de soluciones que incluían metales base y las que incluían solo tierras raras, con eso se obtuvieron difractogramas de una aparente fase amorfa, esto quiere decir que la cristalización de la fase alcalina esperada no fue eficiente. La figura 3.14 muestra la comparación de los difractogramas de sólidos obtenidos después de la conversión alcalina de los dobles sulfatos de tierras raras a partir de sólidos que se obtuvieron con soluciones que incluían metales bases (HMB8) y las que solo incluían tierras raras (HTR1). Se puede observar que ambas fases parecen amorfas y no hay diferencia entre el comportamiento de conversión en ambos materiales.

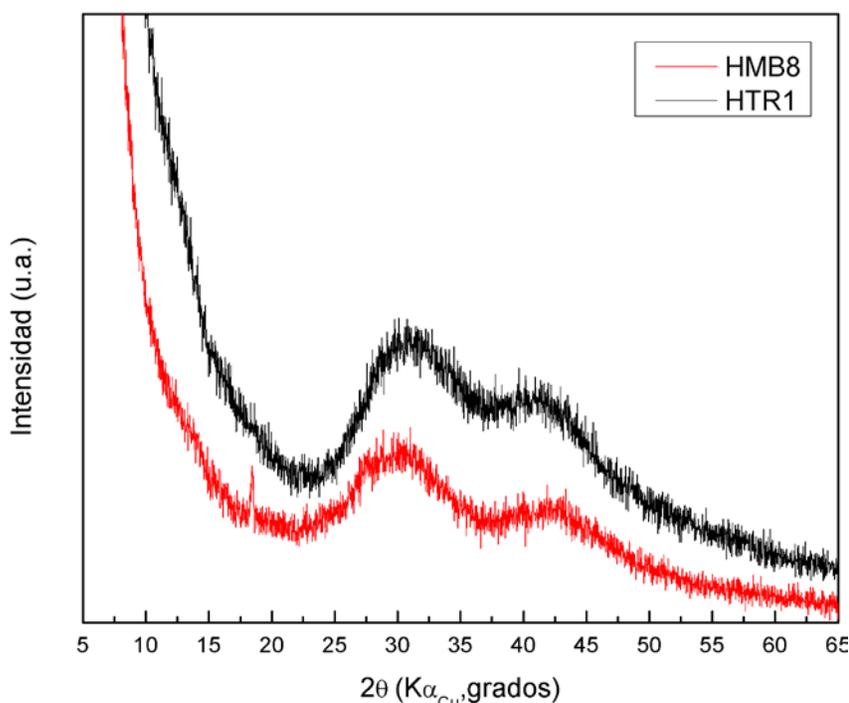


Figura 3.14 Comparación de las muestras HMB8 y HTR1

---

Sin embargo muestras obtenidas bajo la misma metodología reportaron difractogramas donde la fase amorfa presentaba ciertos picos para definir la cristalinidad de la fase. Esto se puede ver en la figura 3.15 donde los difractogramas presentan una cristalinidad más eficiente sin dejar esa característica amorfa mostrada en la figura anterior.

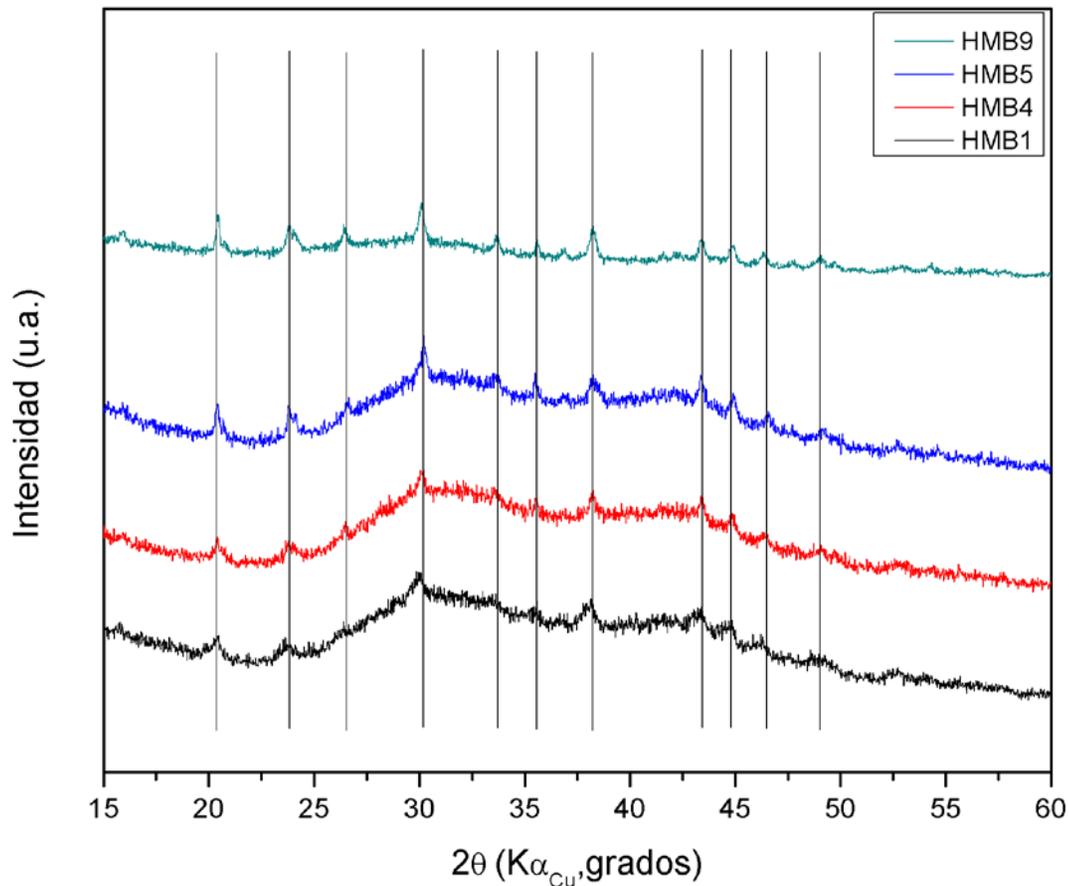


Figura 3.15 Comparación de las muestras con cristalinidad deficiente.

Haciendo un acercamiento más amplio a los difractogramas se puede observar demasiado ruido a los datos que arroja el equipo pero aun así se reconocen picos que permiten la identificación de la fase obtenida después de la conversión de los sulfatos doble de tierras raras. Figura 3.16.

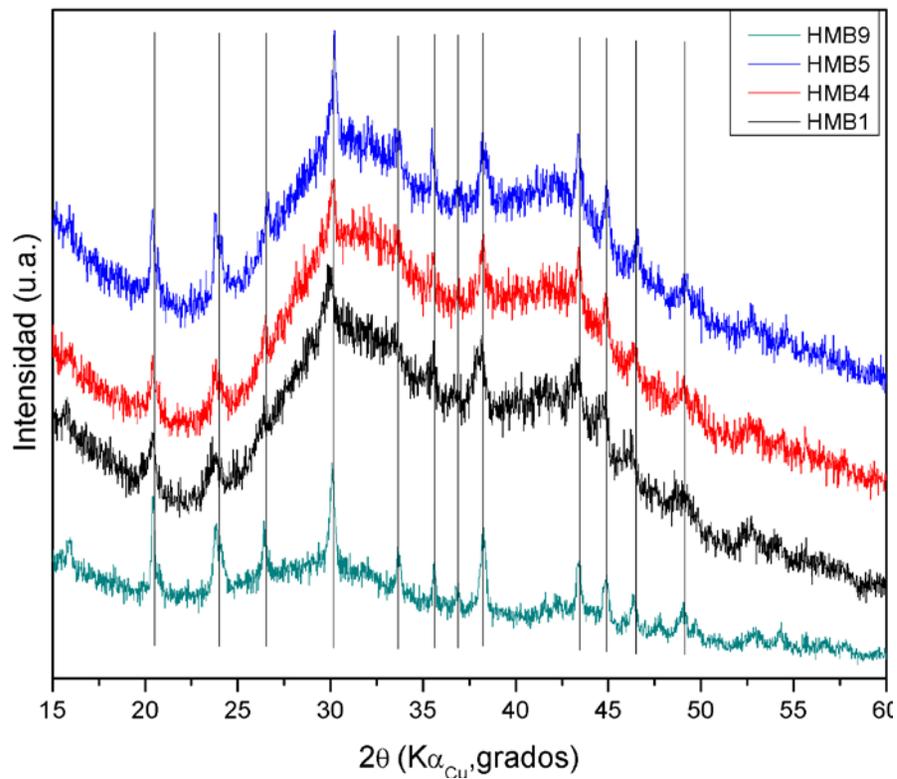


Figura 3.16 Comparación de fases con cristalización deficiente.

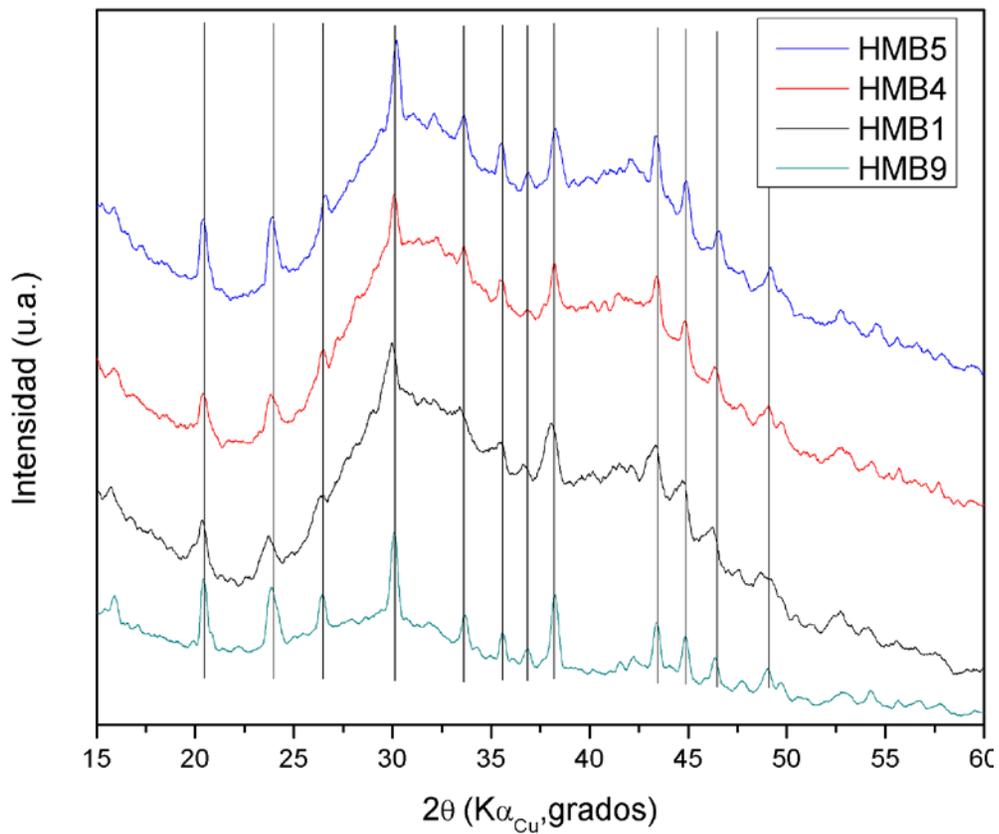


Figura 3.17 Comparación de fases con cristalización deficiente suavizada.

---

Haciendo un suavizado a los datos para resaltar los picos obtenidos y proceder a su identificación se obtiene la figura 3.17 donde la posición de los picos ya es más apreciable y se comprueba que la fase es la misma en todos los caso aunque su cristalización sea deficiente. El proceso de caracterización de esta fase en primer instancia fue bajo la suposición de que los productos eran hidróxidos de lantánidos. Li Yinyan<sup>80</sup> y Ning Zhang<sup>81</sup> reportan el patrón de difracción del  $\text{La}(\text{OH})_3$  según la carta ICDD PDF 36-1481 y no correspondía a la fase que reportaba el análisis de difracción de rayos x y por otro el  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  fue reportado<sup>82</sup> en la carta ICDD PDF 83-2035 y está tampoco coincidía con el patrón de difracción obtenido a partir de los productos finales recuperados después de la conversión.

Sabiendo que la fase precipitada no correspondía a hidróxidos de lantánidos se hizo una investigación para la caracterización de la fase, apoyándonos en los resultados dados por FITR donde había bandas correspondientes a carbonatos se buscaron probables fases y se compararon. En la figura 3.18 se describe la muestra HMB9 la cual presentaba una cristalización superior a las demás muestras, en el difractograma se puede observar la posición de los picos más intensos en  $2\theta$  son: 15.86, 20.44, 23.80, 26.46, 30.16, 33.74, 35.56, 38.22, 43.39, 44.93, 46.31 y 49.03 fue comparado con la carta ICDD PDF 70-1774 correspondiente a la fase  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  y la carta ICDD PDF 40-0981 que describe la fase  $\text{La}(\text{CO}_3)(\text{OH})$ . Conforme a estas comparaciones donde ambas cartas tienen posiciones muy cercanas en  $2\theta$  se calculó la distancia interplanar “d” de la fase obtenida experimentalmente mediante el uso de la ley de Bragg para compararla con las distancias interplanares reportadas en las cartas de difracción. Este procedimiento se hizo para cada uno de los picos más intensos mencionados anteriormente.

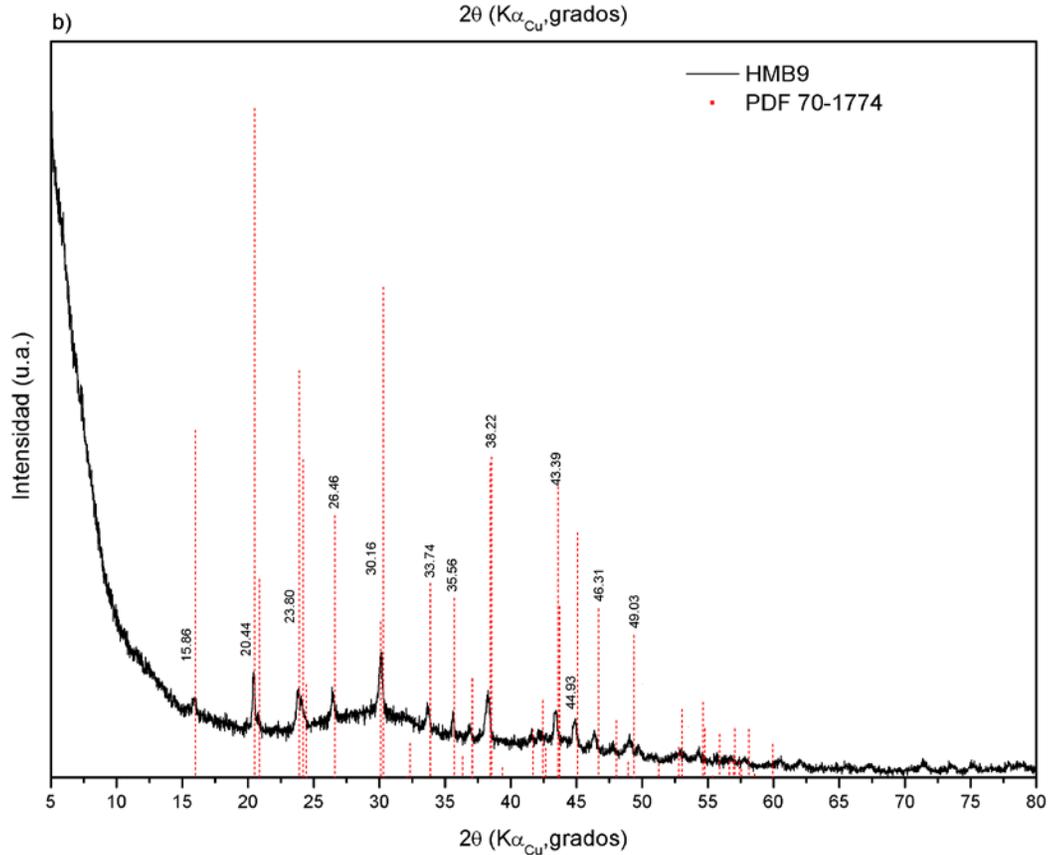
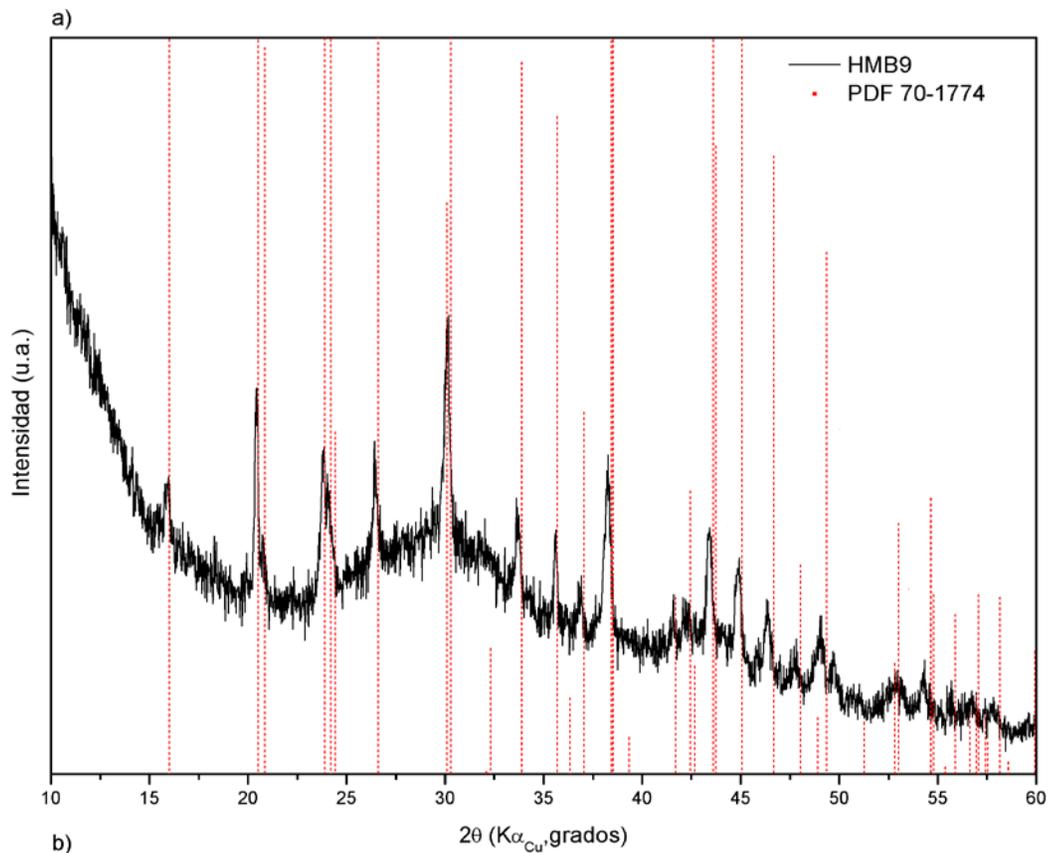


Figura 3.18 a) Comparación de HMB9 y carta b) Picos más intensos muestra HMB9.

Según la ley de Bragg :

$$\eta\lambda = 2d \text{ sen } \theta$$

Y usando los datos obtenidos en el difractograma de la muestra HMB9 los datos de las distancias interplanares calculadas se muestran en la tabla 3.6 concluyendo que la fase más factible es la reportada en la carta ICDD PDF 70-1774 correspondiente a  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  dado que el promedio de la diferencia entre las distancias interplanares es de  $8.25 \times 10^{-3}$  con respecto a la obtenida experimentalmente. Sin embargo se puede concluir que esta diferencia podría estar dada a que la fase de carbonato básico esta unida a la mezcla de tierras raras ligeras La, Ce, y Nd que aportan átomos dentro de la red. Con esto se puede definir la fase obtenida por la conversión química como un posible  $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  (Carbonato básico de lantánidos).

	HMB9	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$		$\text{La}(\text{CO}_3)(\text{OH})$	
$2\theta$	d(Å)	d(Å)	$\Delta d(\text{Å})$	d(Å)	$\Delta d(\text{Å})$
15.9632	5.54736642	5.5391	0.00826642	5.6194	0.07203358
20.4446	4.34039341	4.3314	0.00899341	4.349	0.00860659
23.8656	3.72540104	3.7237	0.00170104	3.7416	0.01619896
26.4063	3.37243948	3.3512	0.02123948	3.3948	0.02236052
30.0874	2.96768682	2.9689	0.00121318	2.9833	0.01561318
30.1674	2.95999884	2.9515	0.00849884	2.9833	0.02330116
33.6284	2.66284972	2.6462	0.01664972	2.6749	0.01205028
35.609	2.51914769	2.515	0.00414769	2.5176	0.00154769
36.9094	2.43332291	2.4261	0.00722291	2.4551	0.02177709
38.2698	2.3498946	2.3419	0.0079946	2.36	0.0101054
43.4313	2.08183485	2.076	0.00583485	2.0849	0.00306515
44.9318	2.01573528	2.0115	0.00423528	2.0229	0.00716472
46.3122	1.95881597	1.9463	0.01251597	1.9681	0.00928403
47.8126	1.90078962	1.894	0.00678962	1.9073	0.00651038
49.073	1.85487688	1.8463	0.00857688	1.8675	0.01262312
		Promedio=	0.00825866	Promedio=	0.24224184

Tabla 3.6 Comparación de distancias interplanares de la fase experimental y las cartas de difracción consultadas.

### 3.9 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Los espectros de infrarrojo obtenidos de estos productos después de la conversión química fueron fundamentales para la caracterización de la fase obtenida, como se mencionó anteriormente estos fueron definitivos en los análisis de difracción de rayos X ya que la banda más intensa que se puede apreciar pertenece al grupo carbonato y se puede observar en la figura 3.19 que corresponde a la muestra HMB2.

Este espectro contiene la banda 1070 que se atribuye al grupo  $\text{SO}_4^{2-}$  lo que es significativo de una disolución del producto anterior ( $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) deficiente, su intensidad es muy pequeña por lo cual se concluye que la presencia de un sulfato es muy baja.

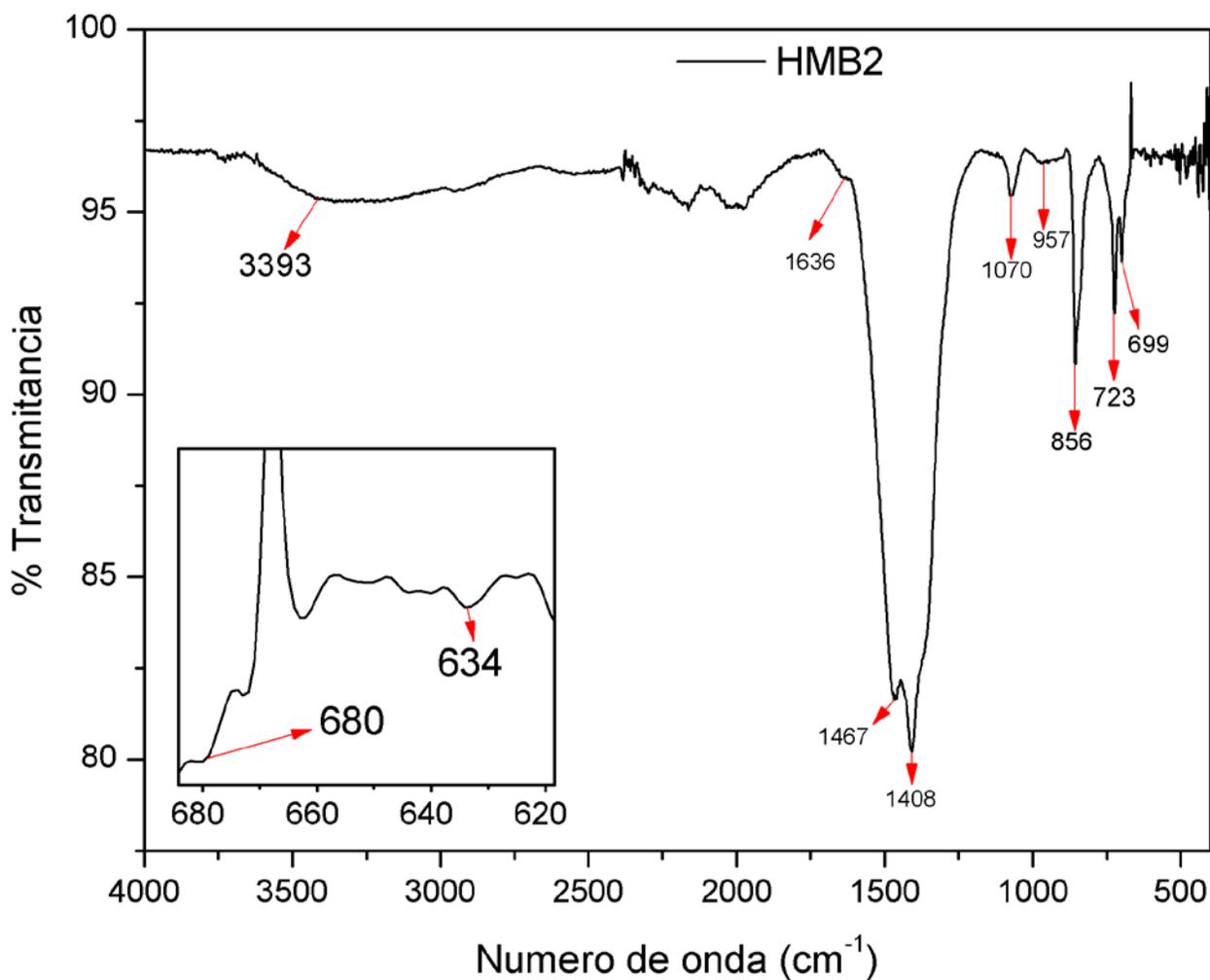
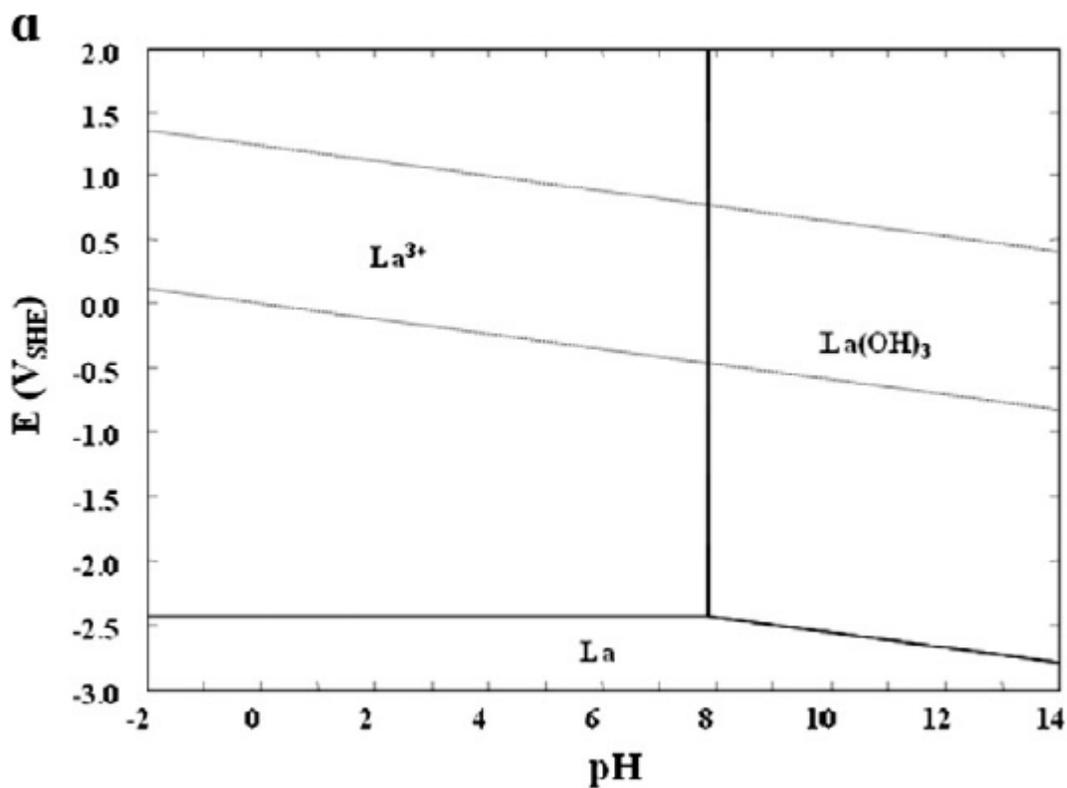


Figura 3.19 Espectro FTIR de la muestra HMB2

---

Las bandas 3393, 1636, 957, 699, 680 y 634<sup>84</sup>son atribuidas al grupo OH<sup>-</sup> donde la banda 1636 es consistente con una vibración de flexión en la molécula de H<sub>2</sub>O. ZHANG<sup>78</sup> establece que la unión La-O está establecida en el número de banda 680 y 634 confirmando que existe un grupo oxígeno unido a los iones lantánidos. Las bandas 1467, 1408, 856<sup>84</sup> y 723<sup>85</sup> son atribuidos al grupo CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Las bandas mas intensas en el espectro son precisamente entre 1400-1480 que puede ser una relación entre la concentración de este grupo en el sólido obtenido. Dado estas condiciones se confirma que la fase obtenida después de la conversión química es una fase carbonatada básica de tierras raras. Eunyoung Kim<sup>30</sup> presenta diagramas Eh-pH o diagramas de Pourbaix obtenidos mediante software especializado y usando datos termodinámicos reportados por otros investigadores donde se muestra el sistema de tierras raras ligeras en un sistema de H<sub>2</sub>O. La figura 3.20 se muestran los diagramas de Pourbaix para Ce, Nd y La en sistema acuoso donde la formación de hidróxidos es consistente en un ambiente alcalino bajo condiciones de pH>7.5<sup>30</sup>.



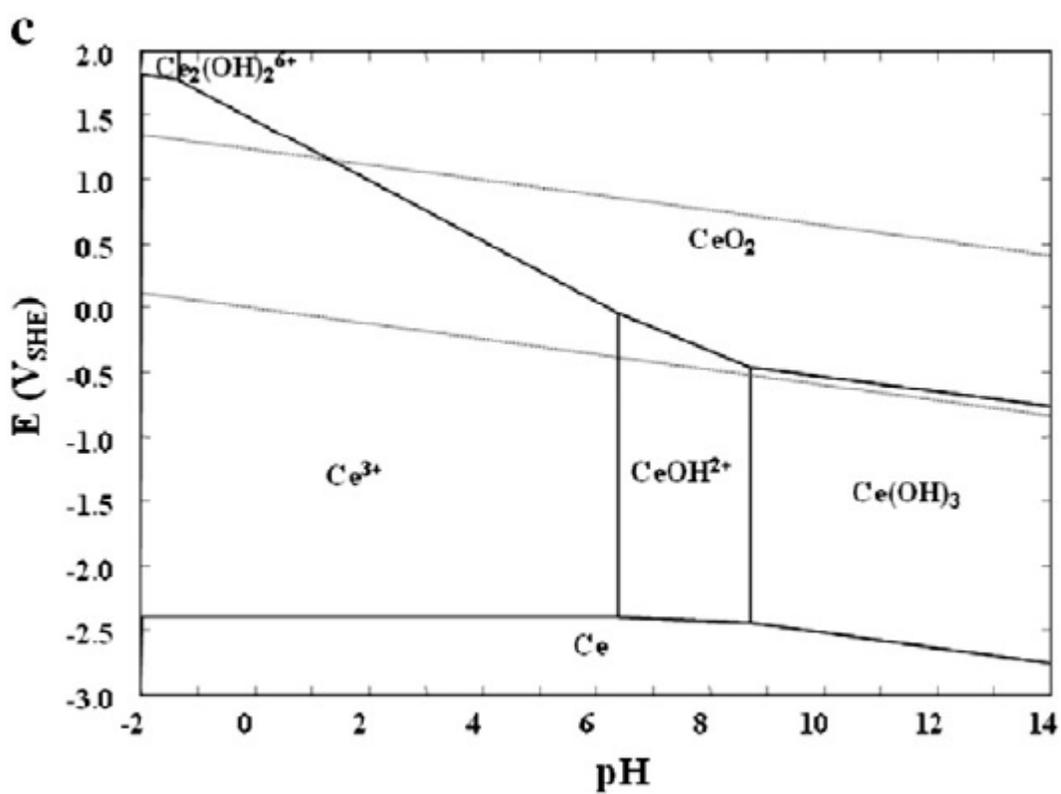
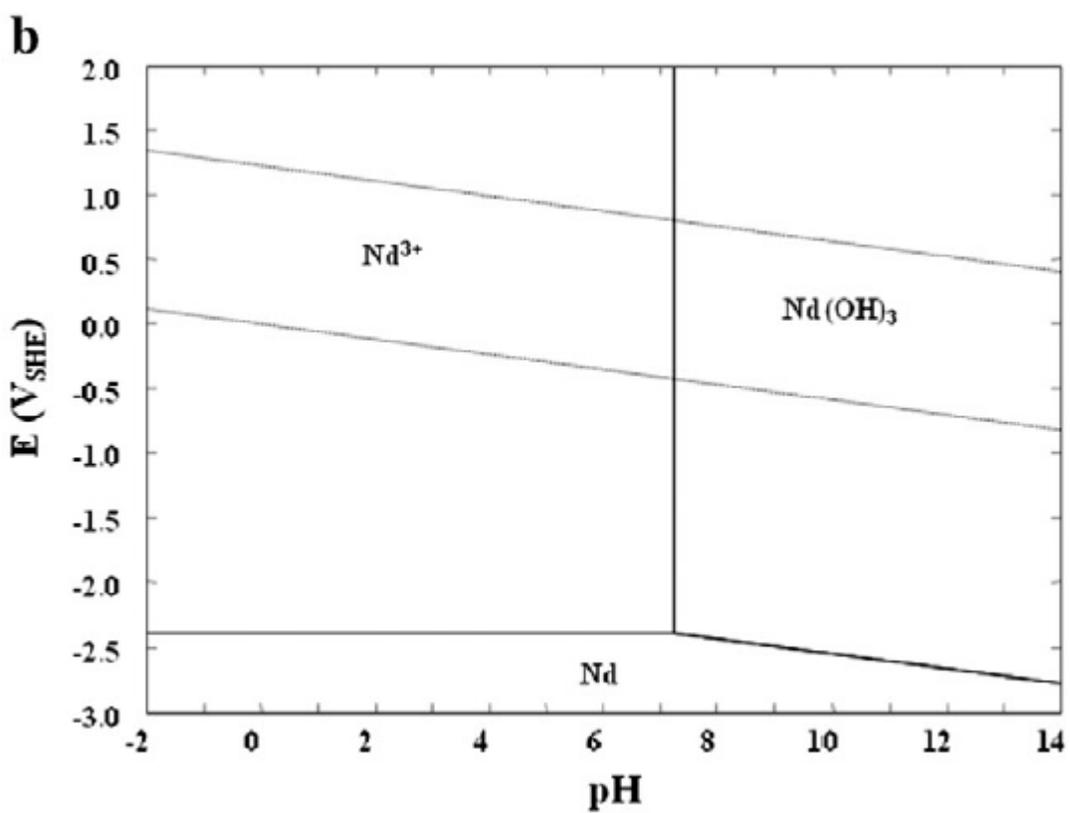


Figura 3.20 Sistema acuoso a 25°C, a)  $[La]=10^{-3} M$ , b)  $[Nd]=10^{-3} M$ , c)  $[Ce]=10^{-3} M$

Con la ayuda de estos diagramas y las condiciones establecidas en el desarrollo experimental se teorizaba que los productos obtenidos tendrían que ser hidróxidos de tierras raras, ya que en el sistema utilizado no había ningún tipo de adición de iones de carbono que interactuaran en el sistema, pero las técnicas de caracterización comprueban la presencia de carbonatos en el producto final, esto es debido a que los hidróxidos de tierras raras tienden a absorber  $H_2O$  y  $CO_2$  del ambiente para formar carbonatos<sup>75,76</sup>. Para estas pruebas el contacto con el aire no solo se dio al filtrar los sólidos insolubles a través de un papel filtro a temperatura ambiente y con aire de la atmosfera, sino también se hizo uso de una bomba de vacío para separar la solución remanente mediante el uso de un kitasato haciendo que el aire del ambiente permeara a través de los sólidos insolubles.

Con este flujo de aire a través del sólido obtenido el área de contacto fue extendida propiciando la absorción de agua y  $CO_2$  del ambiente de manera homogénea en el sólido, propiciando la formación de los  $Ln_2(CO_3)_2(OH)_2$ .

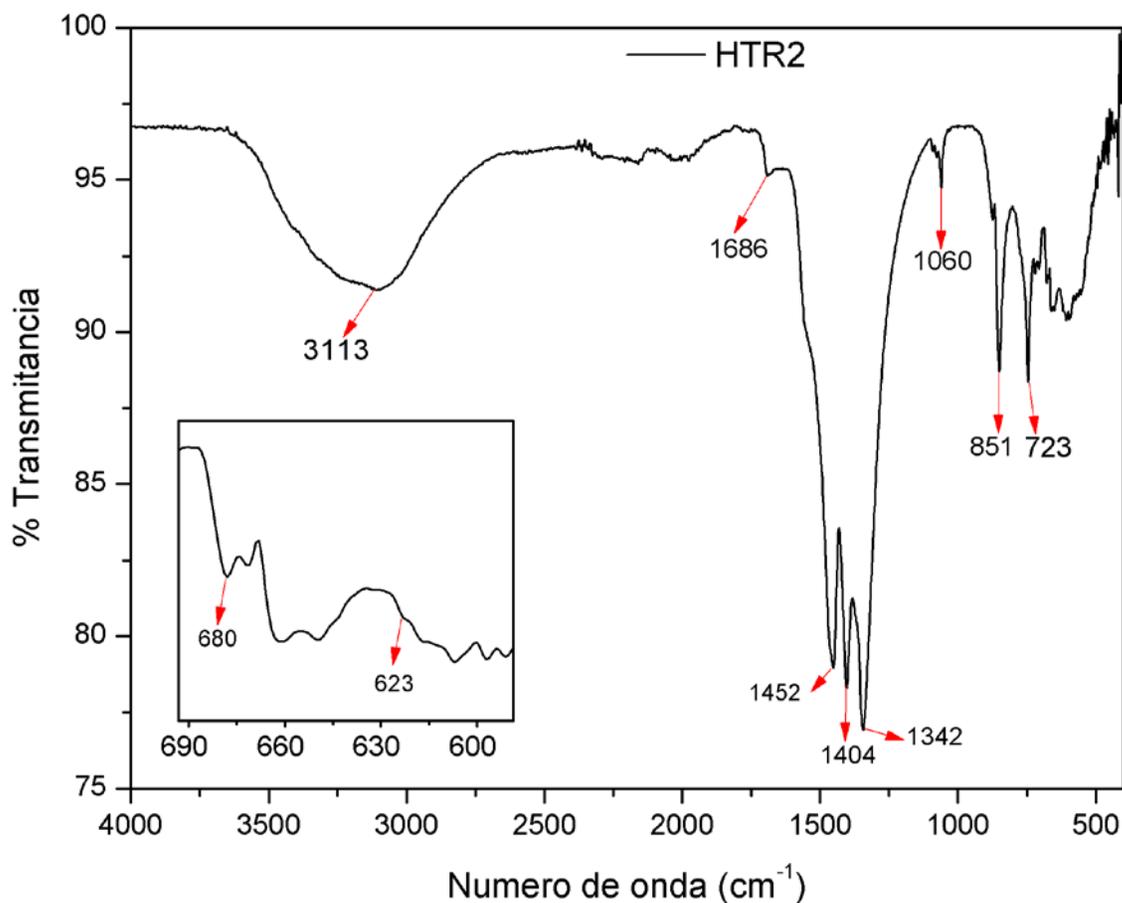


Figura 3.21 Espectro FTIR de la muestra HTR2

---

---

En la figura 3.21 se muestra el espectro correspondiente a la conversión química con un material proveniente de sulfatos de tierras raras que no contenían metales base, se pueden observar las mismas bandas y el mismo comportamiento concluyendo que la metodología produce el mismo carbonato básico para el caso de los sulfatos provenientes de soluciones con metales bases y sin metales base.

La banda 1060 nuevamente se asigna al grupo  $\text{SO}_4^{2-}$  que confirma que no hay una disolución total del producto de sulfato doble de la etapa anterior en la preparación de la solución acida ya que el pH como se describió en la sección de desarrollo experimental no bajó más allá de 9.

Las bandas 3113, 1686, 680 y 623 son atribuidas al grupo  $\text{OH}^-$  donde la banda 1686 es consistente con una vibración de flexión en la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ . El número de banda 680 y 634 se atribuyen a la unión La-O confirmando que existe un grupo oxígeno unido a los iones lantánidos. Las bandas 1452, 1404, 851 y 723 son atribuidos al grupo  $\text{CO}_3^{2-}$ .

La figura 3.22 presenta la comparación de los espectros de muestras diferentes donde solo cambio la concentración de iones de tierras raras en la solución acida presentándose un producto similar en todos los casos, se concluye que el flujo de aire a través del sólido recuperado eleva el contacto del  $\text{CO}_2$  sobre la superficie del sólido propiciándose la adsorción en la superficie expuesta y provocando la formación del carbonato básico de tierras raras ( $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ). Esta fase obtenida es comprobada por los espectros obtenidos mediante FITR y los difractogramas obtenidos por DRX.

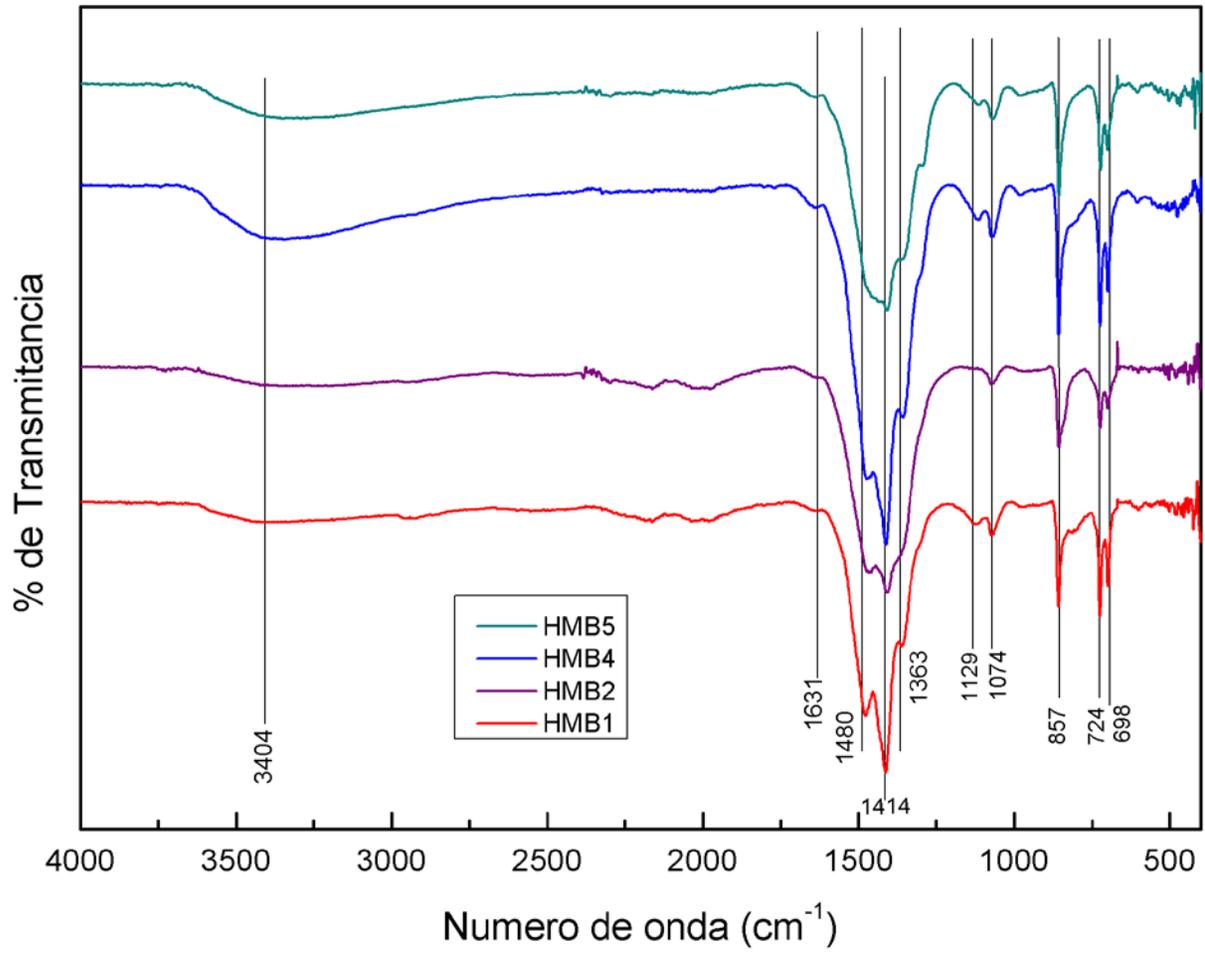


Figura 3.22 Comparación de espectros FTIR.

### 3.10 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Se utilizó el microscopio electrónico de barrido para caracterizar el sólido obtenido después de la conversión química para establecer la distribución de manera semi-cuantitativa de los elementos de tierras raras ligeras mediante la técnica de EDS.

De la misma forma se contabilizó el contenido de carbono y su distribución en las muestras para poder corroborar la formación de carbonatos en el producto obtenido. En la tabla 3.6 se puede observar la distribución de los elementos analizados por EDS en muestras provenientes de MB y TR.

Elemento	HMB1		HMB2		HMB4		HMB5	
	% (W/W)	% Atómico						
<b>CK</b>	44.47	66.85	26.34	53.64	30.08	56.38	33.23	57.93
<b>OK</b>	25.59	28.88	24.15	36.92	25.14	35.37	26.6	34.81
<b>Na K</b>	0.28	0.22	0.53	0.57	0.76	0.74	1.02	0.93
<b>Si K</b>	0.12	0.08	0.28	0.25	0.32	0.26	0.53	0.4
<b>S K</b>	0.35	0.2			0.38	0.27	0.27	0.18
<b>La L</b>	20.11	2.61	33.47	5.89	30.43	4.93	25.56	3.85
<b>Ce L</b>	6.51	0.84	10.8	1.88	8.78	1.41	9.3	1.39
<b>Nd L</b>	2.56	0.32	4.27	0.72	4.12	0.64	3.49	0.51

Elemento	HMB7		HMB8		HMB9	
	% (W/W)	% Atómico	% (W/W)	% Atómico	% (W/W)	% Atómico
<b>CK</b>	28.1	53.87	34.79	57.35	18.35	44.18
<b>OK</b>	26.25	37.79	28.41	35.15	22.61	40.87
<b>Na K</b>	0.52	0.52	0.91	0.78	1.16	1.46
<b>Si K</b>	0.22	0.18	2.61	1.84	0.39	0.4
<b>S K</b>	0.43	0.31	0.34	0.21	1.71	1.54
<b>La L</b>	29.47	4.89	22.37	3.19	38.35	7.98
<b>Ce L</b>	11.38	1.87	7.39	1.04	13.23	2.73
<b>Nd L</b>	3.63	0.58	3.17	0.44	4.21	0.84

Elemento	HTR1		HTR3	
	% (W/W)	% Atómico	% (W/W)	% Atómico
<b>C K</b>	36.02	62.42	32.76	53.68
<b>O K</b>	23.28	30.29	31.94	39.28
<b>Na K</b>			2.74	2.35
<b>Si K</b>	2.06	1.53	0.18	0.13
<b>S K</b>				
<b>La L</b>	26.41	3.96	22.11	3.13
<b>Ce L</b>	9.61	1.43	7.62	1.07
<b>Nd L</b>	2.62	0.38	2.65	0.36

Tabla 3.7 Análisis semi-cuantitativo de carbonatos básicos de lantánidos.

Como se puede observar el contenido en % (w/w) y % atómico de C en todas las muestras está presente, se utilizó cinta de cobre para poder cuantificar este elemento mediante la técnica EDS. El rango de C en % atómico está dentro de 50 – 60%. Comprobando con esto que la fase obtenida es un carbonato.

Sin embargo los datos de contenidos de tierras raras mantienen la misma proporción que se tenía en los sulfatos dobles de tierras raras, esto es: 7:2:1 de La:Ce:Nd siendo congruentes con lo obtenido por el análisis químico realizado por ICP-OES y comprobando que el contenido de las tierras raras ligeras en la conversión química es prácticamente total.

En la figura 3.23 se muestra el mapeo de la muestra HMB1 para observar la distribución de las tierras raras ligeras y el carbono. La distribución es homogénea comprobando que están presentes en toda la fase precipitada. Se puede observar que el C y O se encuentran en la misma distribución lo que podría ser conluyente con la formación de carbonatos corroborando las anteriores técnicas de caracterización.

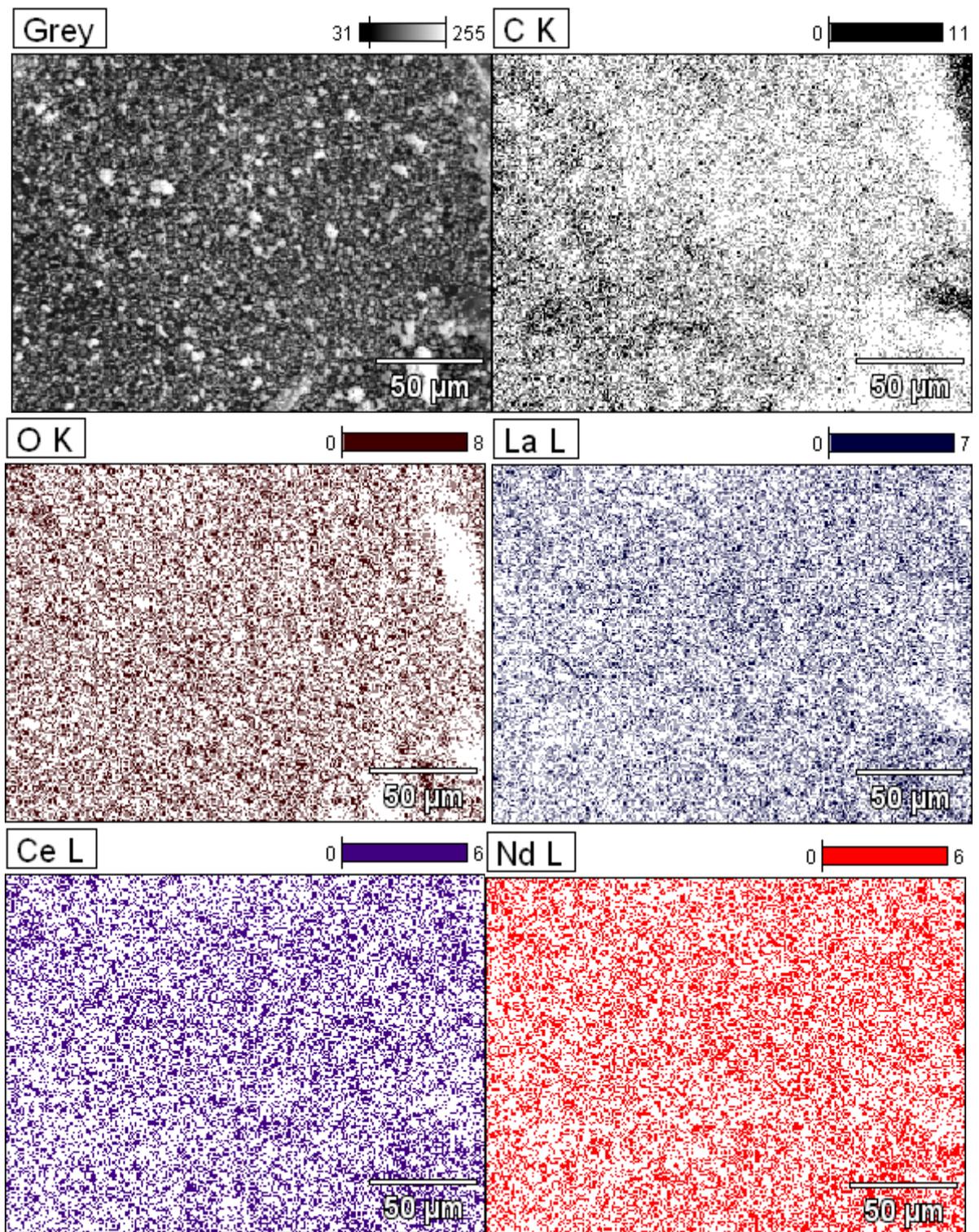
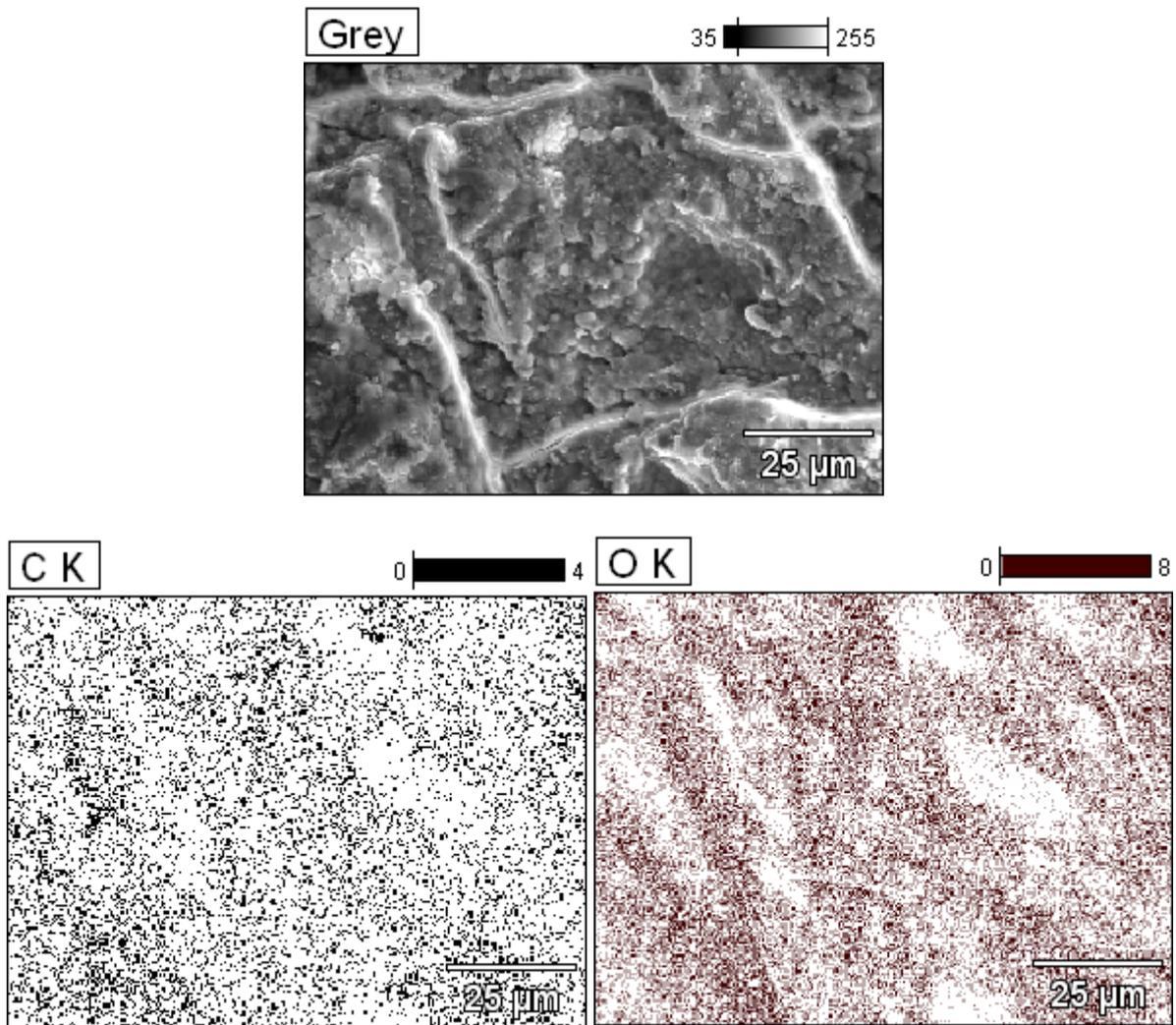


Figura 3.23 Mapeo de la muestra HMB1.

---

El análisis realizado a la muestra HTR1 presenta de igual forma una distribución homogénea de los metales a analizar, el contenido de C y O esta presente en la muestra corroborando la formación de carbonatos en este producto que proviene de sulfatos dobles que solo contenían tierras raras. Esto se observa en la figura 3.24.



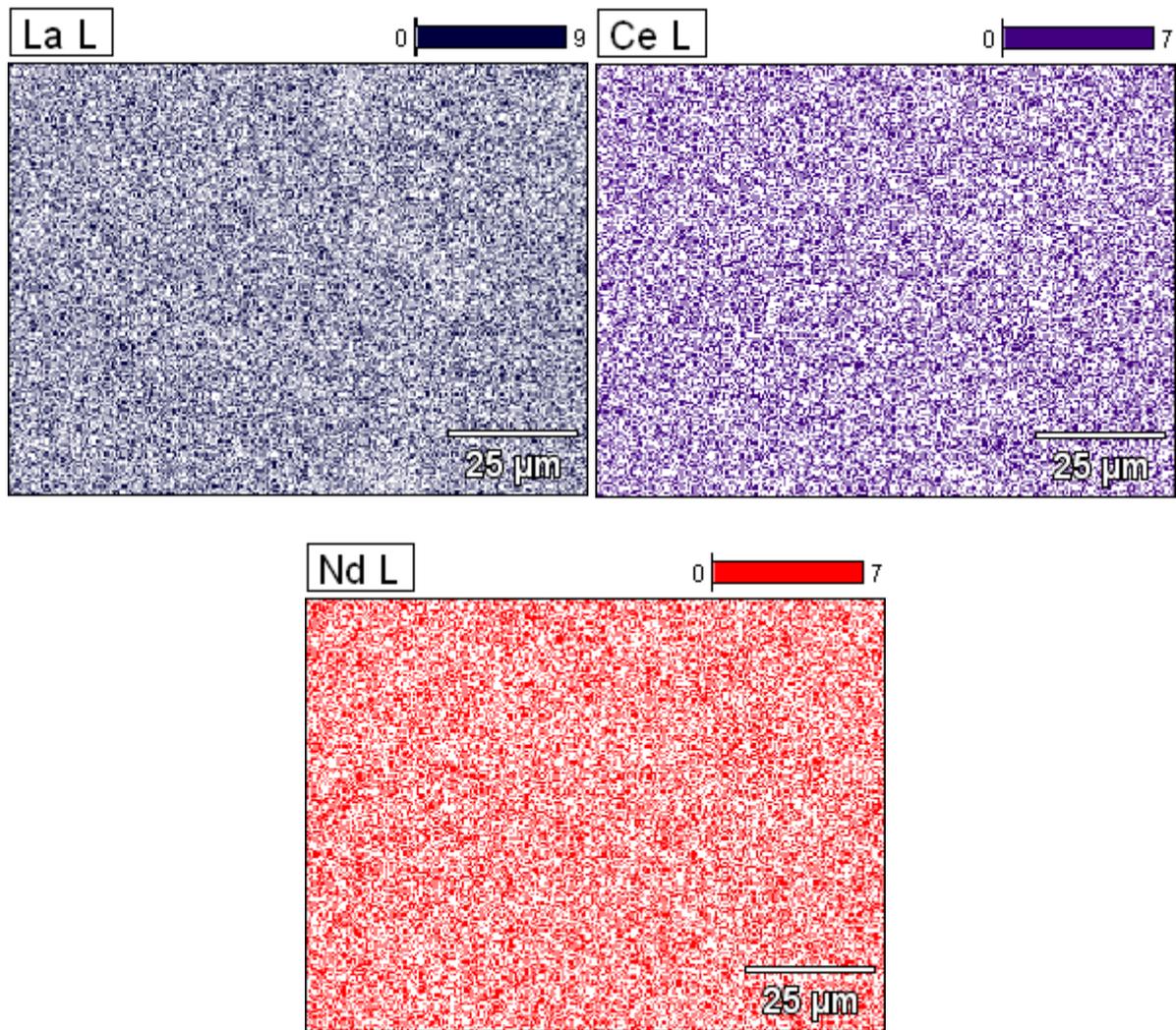


Figura 3.24 Mapeo de la muestra HTR1.

### 3.11 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y TERMODIFERENCIAL

Los sólidos obtenidos después de la conversión química fueron sometidos a un análisis termogravimétrico para comprobar que la fase obtenida es un carbonato básico de lantánidos. Las condiciones de operación fueron en todas las muestras con flujo de aire atmosférico, una rampa de temperatura de  $10^{\circ}\text{Kmin}^{-1}$  en un rango de temperatura de 30-700  $^{\circ}\text{C}$ . En la figura 3.25 se muestra el termograma de la muestra HMB8.

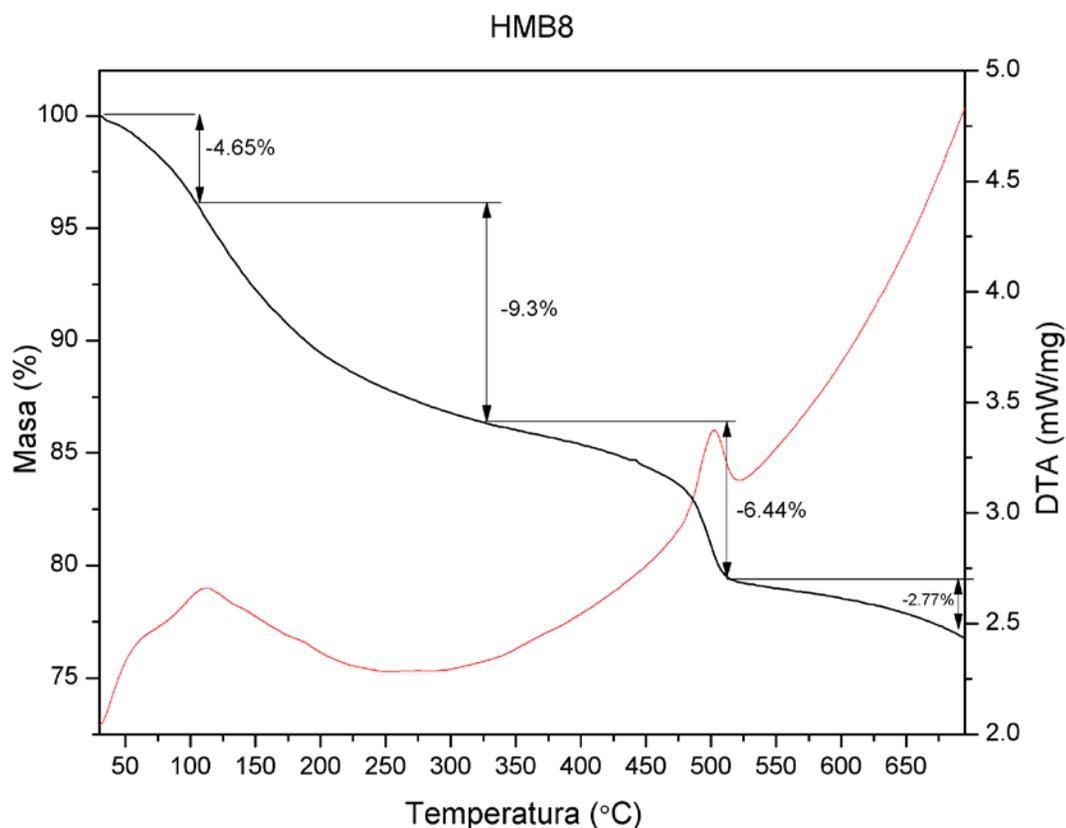


Figura 3.25 Termograma muestra HMB8.

Se puede observar que en el paso uno y dos que van de 30-112 $^{\circ}\text{C}$  y 112-347 $^{\circ}\text{C}$  la pérdida de masa es de 4.65 % y 9.3 % y esto se puede atribuir en el paso inicial a la evaporación del agua superficial de la muestra y en el paso dos la transformación de  $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  a  $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$  eliminando el  $\text{OH}^-$  de composición<sup>78</sup>. En estos pasos se obtuvo un 13.95 % de pérdida de peso global.

En el paso 3 hay un 6.44 % de pérdida de masa en el rango de temperatura de 347-510 °C los carbonatos de lantánidos se descomponen en dioxicarbonatos de lantánidos  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  según lo reportado por ZHANG<sup>78</sup> para terminar la conversión a óxidos de lantánidos ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) en el rango de temperatura de 510-1000 °C. Como se puede observar en la gráfica de DTA hay dos picos que manifiestan eventos exotérmico en las temperaturas:  $T_1= 112.5$  °C y  $T_2= 502.5$  °C que indican la liberación de energía para la conversión química, esto es congruente con la conversión de los productos analizados.

El termograma de una muestra que proviene de un producto que solo contenía tierras raras se muestra en la figura 3.26 Tabla 1 y se puede observar que el comportamiento es similar.

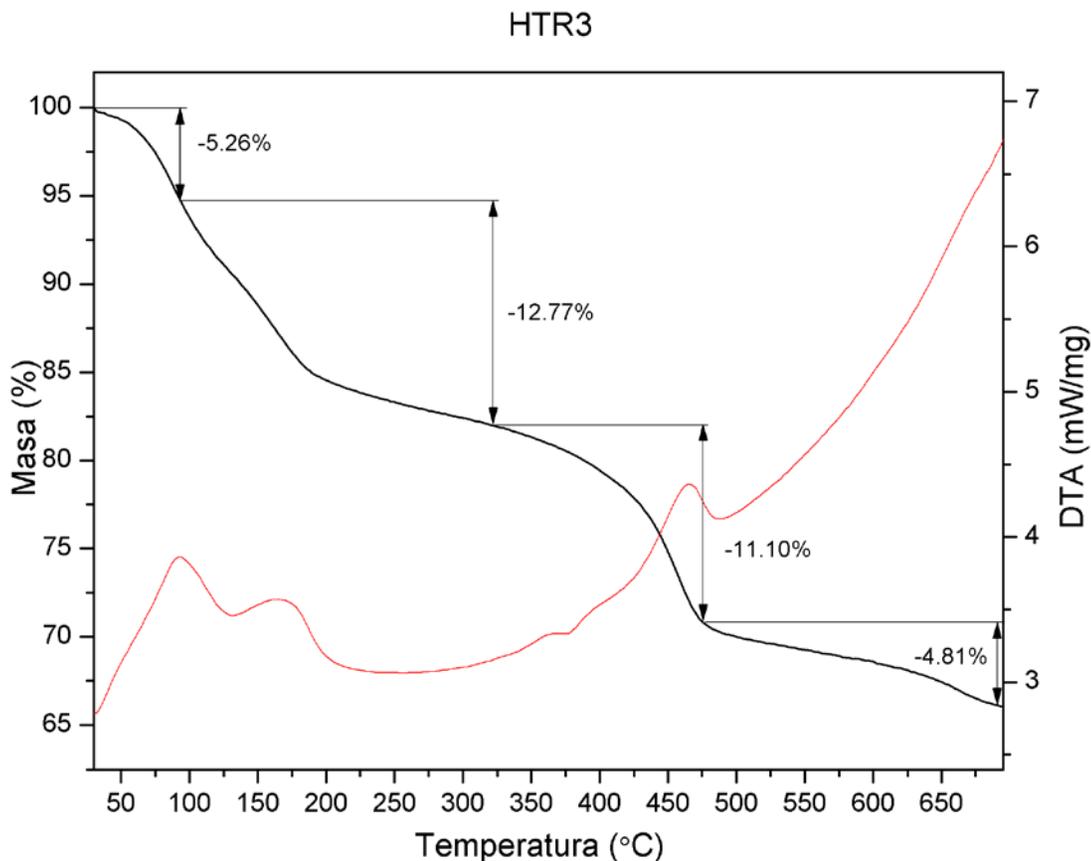


Figura 3.26 Termograma muestra HMB8.

En este caso los paso uno y dos ocurren en el rango de temperatura de 30-93.20 °C y 93.20-322.5 °C donde ocurren una pérdida de masa de 5.26 % y 12.77 %

---

---

respectivamente teniendo una pérdida de masa global de 18.03 % para la conversión a  $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$  eliminando el  $\text{OH}^-$  de composición. La conversión a  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  en el paso tres se da en el rango de 322.5-475 °C perdiendo un 11.10 % en masa. Finalmente en el rango de 475-1000 °C se obtienen los  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ .

La grafica DTA muestra los mismos eventos que en el termograma anterior por lo tanto se concluye que los materiales se comportan de la misma forma. Los termogramas comprueban la existencia de los carbonatos básicos de lantánidos propuestos en las técnicas de DRX, FTIR y EDS.

---

# CAPITULO IV

## CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos de la metodología usada y las técnicas de caracterización usada en la recuperación y conversión química de tierras raras ligeras para la obtención de compuestos funcionales como productos finales a partir de baterías gastadas Ni/MH se concluye lo siguiente:

1. La precipitación selectiva usada en las soluciones representativas no presento diferencias entre las que contenían todos los iones de metales base ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , y  $\text{Zn}^{2+}$ ) y las que solo contenían los iones de las tierras raras ligeras ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$ ). Por lo tanto la presencia de iones de metales base en la solución representativa de un licor de lixiviación del material electrónico proveniente de baterías gastadas Ni/MH.
2. La precipitación selectiva llevada a cabo con NaOH 4M y 5M en ambas soluciones representativas cargadas presento una recuperación para La  $\approx$  95% y hasta 99% para Ce y Nd en pH  $\approx$  2.0.
3. Durante la precipitación selectiva usando el balance de masas se precipitaron impurezas de los metales base afectando la pureza del producto obtenido de esta etapa, en promedio se precipito 6 % de Ni, 9 % de Co, 7% de Mn y 7 % Zn.
4. La presencia de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Na}^+$  en las soluciones representativas son indispensables para la precipitación de sulfatos dobles de lantánidos como productos finales de esta etapa  $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
5. De acuerdo con los difractogramas obtenidos en los análisis por difracción de rayos X la fase precipitada es una mezcla de sulfatos dobles de La, Ce y Nd hidratados. Tienen una pureza alta afectada por precipitación en bajo porcentaje de metales base.
6. El análisis químico de los  $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  muestra un contenido en % (W/W) de: La  $\approx$  21%, Ce  $\approx$  7% y Nd  $\approx$  2% el cual supera el contenido en algunos casos del mineral de Bastnasita haciendo atractiva la minería urbana para recuperar estos materiales.

- 
7. La conversión química de los sulfatos dobles de lantánidos hidratados dieron como resultado un producto con cristalinidad deficiente comprobada por análisis de difracción de rayos x.
  8. El análisis más intenso de los difractogramas que tenían cristalinidad más eficiente determino que la fase precipitada después de la conversión cristalina correspondía a un carbonato básico de lantánidos,  $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ .
  9. El análisis químico después de la conversión química reporto que prácticamente el 100% de los lantánidos son convertidos a la nueva fase precipitada.
  10. Los espectros obtenidos por FTIR de las muestras confirmaron la presencia del grupo carbonato e hidróxido en los polvos obtenidos mediante la conversión química a  $\text{pH} = 9.0$  con  $\text{NaOH}$  5M.
  11. La formación de los carbonatos está dada por la adsorción de agua y  $\text{CO}_2$  del medio ambiente y potenciada por el flujo de aire que se hizo pasar a través del polvo precipitado ya que se aumentó el área de contacto.

La metodología presentada representa una solución viable y barata a la recuperación de tierras raras ligeras a partir de los materiales electrónicos provenientes de baterías gastadas Ni/MH. El análisis químico de los productos obtenidos reportan contenidos mayores que algunos minerales usados industrialmente como fuentes de tierras raras ligeras. Con estos datos el proceso presenta un alto atractivo hacia la minería urbana para considerar los dispositivos electrónicos gastados como una nueva fuente de obtención de estos materiales. Los reactivos utilizados son baratos y de fácil acceso para su uso a nivel laboratorio e industrial. Por lo tanto se concluye que utilizar las condiciones mencionadas recupera más del 95% de La y 99% de las tierras contenidas en el material electrónico de baterías gastadas Ni/MH.

---

---

# REFERENCIAS

1. Lupi, C. & Pilone, D. Ni-MH spent batteries: A raw material to produce Ni-Co alloys. *Waste Manag.* **22**, 871–874 (2002).
2. Williams Atkins, L. J. *Principios de química: los caminos del descubrimiento*. (Medica Panamericana, 2006).
3. Shengqiang, Z., Xiuyang, H. & Dahui, W. Review on Comprehensive Recovery of Valuable Metals from Spent Electrode Materials of Nickel-Hydrogen Batteries. *Rare Met. Mater. Eng.* **44**, 73–78 (2015).
4. Innocenzi, V. *et al.* A review of the processes and lab-scale techniques for the treatment of spent rechargeable NiMH batteries. *J. Power Sources* **362**, 202–218 (2017).
5. Shin, S. M., Shin, D. J., Jung, G. J., Kim, Y. H. & Wang, J. P. Recovery of electrodic powder from spent nickel-metal hydride batteries (NiMH). *Arch. Metall. Mater.* **60**, 1139–1143 (2015).
6. Tanabe, E. H., Schlemmer, D. F., Aguiar, M. L., Dotto, G. L. & Bertuol, D. A. Recovery of valuable materials from spent NiMH batteries using spouted bed elutriation. *J. Environ. Manage.* **171**, 177–183 (2016).
7. Dixini, P. V. M., Celante, V. G., Lelis, M. F. F. & Freitas, M. B. J. G. Recycling of the anode from spent Ni-MH batteries for synthesis of the lanthanide oxysulfide/oxysulfate compounds used in an oxygen storage and release system. *J. Power Sources* **260**, 163–168 (2014).
8. Al-Thyabat, S., Nakamura, T., Shibata, E. & Iizuka, A. Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review. *Miner. Eng.* **45**, 4–17 (2013).
9. Zhang, P. *et al.* Recovery of metal values from spent nickel-metal hydride rechargeable batteries. *J. Power Sources* **77**, 116–122 (1999).
10. Bertuol, D. A., Bernardes, A. M. & Tenório, J. A. S. Spent NiMH batteries: Characterization and metal recovery through mechanical processing. *J. Power Sources* **160**, 1465–1470 (2006).
11. Bertuol, D. A., Bernardes, A. M. & Tenório, J. A. S. Spent NiMH batteries-The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals. *J. Power Sources* **193**, 914–923 (2009).
12. de Oliveira, W. C. M., Rodrigues, G. D., Mageste, A. B. & de Lemos, L. R. Green selective recovery of lanthanum from Ni-MH battery leachate using aqueous two-phase systems. *Chem. Eng. J.* **322**, 346–352 (2017).
13. Innocenzi, V. & Vegliò, F. Recovery of rare earths and base metals from spent nickel-metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations. *J. Power Sources* **211**, 184–191 (2012).
14. Ruetschi, P., Meli, F. & Desilvestro, J. Nickel-metal hydride batteries. The preferred batteries of the future? *J. Power Sources* **57**, 85–91 (1995).
15. Pietrelli, L., Bellomo, B., Fontana, D. & Montereali, M. Characterization and leaching of NiCd and NiMH spent batteries for the recovery of metals. *Waste Manag.* **25**, 221–226 (2005).
16. Kuzuya, T., Hirai, S. & Sokolov, V. V. Recovery of valuable metals from a spent nickel-metal hydride battery: Selective chlorination roasting of an anodic active

- 
- 
- material with CCl<sub>4</sub> gas. *Sep. Purif. Technol.* **118**, 823–827 (2013).
17. Larsson, K., Ekberg, C. & Ødegaard-Jensen, A. Dissolution and characterization of HEV NiMH batteries. *Waste Manag.* **33**, 689–698 (2013).
  18. Kazazi, M. Facile preparation of nanoflake-structured nickel oxide/carbon nanotube composite films by electrophoretic deposition as binder-free electrodes for high-performance pseudocapacitors. *Curr. Appl. Phys.* **17**, 240–248 (2017).
  19. Tunsu, C., Petranikova, M., Gergorić, M., Ekberg, C. & Retegan, T. Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations. *Hydrometallurgy* **156**, 239–258 (2015).
  20. Inecc & Semarnat. Diagnóstico básico para la gestión integral de los residuos. 201 (2012).
  21. Jose Castro diaz, M. L. D. A. Instituto Nacional De Ecología y Cambio Climático. Available at: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/438/cap5.html>.
  22. Petranikova, M., Herdzik-Koniecko, I., Steenari, B. M. & Ekberg, C. Hydrometallurgical processes for recovery of valuable and critical metals from spent car NiMH batteries optimized in a pilot plant scale. *Hydrometallurgy* **171**, 128–141 (2017).
  23. Sirvent Zaragoza, G. El mercado de “tierras raras”: un mercado estratégico. *Instituto Español Estud. Estratégicos. IEEE.ES* 1–15 (2012).
  24. Sáez Puche, R. & et al. Tierras raras: materiales avanzados. *Anales de la Real Sociedad Española de Química* 11–26 (2000).
  25. Xie, F., Zhang, T. A., Dreisinger, D. & Doyle, F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Miner. Eng.* **56**, 10–28 (2014).
  26. Gerasimova, L. G., Nikolaev, a. I., Maslova, M. V. & Okhrimenko, R. F. Utilization of waste containing rare-earth elements. *Theor. Found. Chem. Eng.* **44**, 818–821 (2010).
  27. Smith Stegen, K. Heavy rare earths, permanent magnets, and renewable energies: An imminent crisis. *Energy Policy* **79**, 1–8 (2015).
  28. Mancheri, N. A. World trade in rare earths, Chinese export restrictions, and implications. *Resour. Policy* **46**, 262–271 (2015).
  29. HONG, F. Rare Earth: Production, Trade and Demand. *J. Iron Steel Res. Int.* **13**, 33–38 (2006).
  30. Kim, E. & Osseo-Asare, K. Aqueous stability of thorium and rare earth metals in monazite hydrometallurgy: Eh-pH diagrams for the systems Th-, Ce-, La-, Nd- (PO<sub>4</sub>)-(SO<sub>4</sub>)-H<sub>2</sub>O at 25 °c. *Hydrometallurgy* **113–114**, 67–78 (2012).
  31. Panda, R. *et al.* Leaching of rare earth metals (REMs) from Korean monazite concentrate. *J. Ind. Eng. Chem.* **20**, 2035–2042 (2014).
  32. David Pérez. China monopoliza todas las ‘tierras raras’, esenciales para la tecnología. *El Confidencial* <https://www.elconfidencial.com/tecnologia/2014-01-> (2014).
  33. Brun, X. El monopolio chino de las ‘tierras raras’. *Libremercado* (2012).
  34. Muñiz, A. J. Recuperación de tierras raras (Ce, La, Nd) a partir de pilas Ni/HM agotadas. (ESIQIE, 2015).
  35. Li, L., Xu, S., Ju, Z. & Wu, F. Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni-metal hydride batteries and preparation of spherical Ni(OH)<sub>2</sub>. *Hydrometallurgy* **100**, 41–46 (2009).
  36. Xia, Y., Xiao, L., Tian, J., Li, Z. & Zeng, L. Recovery of rare earths from acid leach solutions of spent nickel-metal hydride batteries using solvent extraction. *J. Rare Earths* **33**, 1348–1354 (2015).

- 
- 
37. Yang, X., Zhang, J. & Fang, X. Rare earth element recycling from waste nickel-metal hydride batteries. *J. Hazard. Mater.* **279**, 384–388 (2014).
  38. Pietrelli, L., Bellomo, B., Fontana, D. & Montekali, M. R. Rare earths recovery from NiMH spent batteries. *Hydrometallurgy* **66**, 135–139 (2002).
  39. Kul, M., Topkaya, Y. & Karakaya, I. Rare earth double sulfates from pre-concentrated bastnasite. *Hydrometallurgy* **93**, 129–135 (2008).
  40. Lokshin, E. P., Tareeva, O. A., Ivlev, K. G. & Kashulina, T. G. Solubility of double alkali metal (Na, K) rare-earth (La, Ce) sulfates in sulfuric-phosphoric acid solutions at 20°C. *Russ. J. Appl. Chem.* **78**, 1058–1063 (2005).
  41. Senanayake, G. *et al.* Rare earth metal ion solubility in sulphate-phosphate solutions of pH range –0.5 to 5.0 relevant to processing fluorapatite rich concentrates: Effect of calcium, aluminium, iron and sodium ions and temperature up to 80 °C. *Miner. Eng.* **98**, 169–176 (2016).
  42. WU, F. *et al.* Recovery of valuable metals from anode material of hydrogen-nickel battery. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* **19**, 468–473 (2009).
  43. Meshram, P., Pandey, B. D. & Mankhand, T. R. Process optimization and kinetics for leaching of rare earth metals from the spent Ni-metal hydride batteries. *Waste Manag.* **51**, 196–203 (2016).
  44. Porvali, A., Wilson, B. P. & Lundström, M. Lanthanide-alkali double sulfate precipitation from strong sulfuric acid NiMH battery waste leachate. *Waste Manag.* **71**, 381–389 (2018).
  45. Shuai, G., Zhao, L., Wang, L., Long, Z. & Cui, D. Aqueous stability of rare earth and thorium elements during hydrochloric acid leaching of roasted bastnaesite. *J. Rare Earths* **35**, 1255–1260 (2017).
  46. Rodrigues, L. E. O. C. & Mansur, M. B. Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel-metal-hydride batteries. *J. Power Sources* **195**, 3735–3741 (2010).
  47. Abhilash, S. S., Meshram, P. & Pandey, B. D. Metallurgical processes for the recovery and recycling of lanthanum from various resources - A review. *Hydrometallurgy* **160**, 47–59 (2016).
  48. Jha, M. K. *et al.* Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy* **165**, 2–26 (2016).
  49. International Centre For Diffraction Data. (2018).
  50. Iyer, P. N., Natarajan, P. R. & Atomic, B. Double sulphates of plutonium(III) an lanthanides with sodium. **146**, 161–166 (1989).
  51. Shriner, R. I. *The Systematic Identification Of Organic Compounds*. (John Wiley & Sons, Inc., 1998).
  52. Bishop, J. L. & Murad, E. The visible and infrared spectral properties of jarosite and alunite. *Am. Mineral.* **90**, 1100–1107 (2005).
  53. Santos, V. E. O., Celante, V. G., Lelis, M. F. F. & Freitas, M. B. J. G. Chemical and electrochemical recycling of the nickel, cobalt, zinc and manganese from the positives electrodes of spent Ni-MH batteries from mobile phones. *J. Power Sources* **218**, 435–444 (2012).
  54. Gasser, M. S. & Aly, M. I. Separation and recovery of rare earth elements from spent nickel-metal-hydride batteries using synthetic adsorbent. *Int. J. Miner. Process.* **121**, 31–38 (2013).
  55. Zhang, C., Yu, J., Feng, K., Xue, L. & Xie, D. Synthesis and characterization of

- 
- triethoxyvinylsilane surface modified layered double hydroxides and application in improving UV aging resistance of bitumen. *Appl. Clay Sci.* **120**, 1–8 (2016).
56. Cui, H., Xue, J. & Wang, M. Synthesis of high electrochemical performance Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheets through a solvent-free reaction for application in supercapacitor. *Adv. Powder Technol.* **26**, 434–438 (2015).
  57. Mora, M., López, M. I., Jiménez-Sanchidrián, C. & Ruiz, J. R. Study of organo-hybrid layered double hydroxides by medium and near infrared spectroscopy. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **78**, 989–995 (2011).
  58. Ye, L. *et al.* The synergistic effects of boroxo siloxanes with magnesium hydroxide in halogen-free flame retardant EVA/MH blends. *Polym. Degrad. Stab.* **98**, 868–874 (2013).
  59. Hierro, I. del, Pérez, Y. & Fajardo, M. Supported choline hydroxide (ionic liquid) on mesoporous silica as heterogeneous catalyst for Knoevenagel condensation reactions. *Microporous Mesoporous Mater.* **263**, 173–180 (2018).
  60. Mora, M., Lopez, M. I., Jiménez-Sanchidrián, C. & Ruiz, J. R. Near-infrared spectroscopy of palladium-containing layered double hydroxides used as catalysts. *J. Phys. Chem. Solids* **72**, 214–219 (2011).
  61. Schneiderová, B. *et al.* Nickel-cobalt hydroxide nanosheets: Synthesis, morphology and electrochemical properties. *J. Colloid Interface Sci.* **499**, 138–144 (2017).
  62. Meenakshi, P. & Selvaraj, M. Bismuth titanate as an infrared reflective pigment for cool roof coating. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **174**, 530–537 (2018).
  63. Jin, P. jun, Zhang, Y., Wang, S., Yang, X. gang & Zhang, M. Characterization of the superficial weathering of bricks on the City Wall of Xi'an, China. *Constr. Build. Mater.* **149**, 139–148 (2017).
  64. Hernández-Borja, J., Ramírez-Bon, R., Vorobiev, Y. V. & Hernández-Landaverde, M. A. Chemically deposited ammonia-free cadmium hydroxide thin films. *Thin Solid Films* **615**, 256–260 (2016).
  65. Zhu, Q. li, Gu, H. & Ke, Z. Congeneration biodiesel, ricinine and nontoxic meal from castor seed. *Renew. Energy* **120**, 51–59 (2018).
  66. Abbas, S. A., Iqbal, M. I., Kim, S. H., Abbas Khan, H. & Jung, K. D. Facile synthesis of alfa-nickel hydroxide by an ultrasound-assisted method and its application in energy storage devices. *Appl. Surf. Sci.* (2018). doi:10.1016/j.apsusc.2018.03.036
  67. Wang, J., Xue, C. & Zhu, P. Hydrothermal synthesis and structure characterization of flower-like self assembly of silicon-doped hydroxyapatite. *Mater. Lett.* **196**, 400–402 (2017).
  68. Gypser, S., Hirsch, F., Schleicher, A. M. & Freese, D. Impact of crystalline and amorphous iron- and aluminum hydroxides on mechanisms of phosphate adsorption and desorption. *J. Environ. Sci. (China)* 1–15 (2017). doi:10.1016/j.jes.2017.12.001
  69. Zhou, Y. *et al.* Influence of Ca/Si ratio of concrete pore solution on thaumasite formation. *Constr. Build. Mater.* **153**, 261–267 (2017).
  70. Zhang, F. & Hou, W. Mechano-hydrothermal preparation of Li-Al-OH layered double hydroxides. *Solid State Sci.* **79**, 93–98 (2018).
  71. Xu, Y. *et al.* Reverse microemulsion synthesis of layered gadolinium hydroxide nanoparticles. *J. Solid State Chem.* **258**, 320–327 (2018).
  72. Lobo-Sánchez, M. *et al.* ZnAl layered double hydroxides impregnated with eucalyptus oil as efficient hybrid materials against multi-resistant bacteria. *Appl. Clay Sci.* **153**, 61–69 (2018).
-

- 
- 
73. Scholtzová, E., Kucková, L., Kožíšek, J. & Tunega, D. Structural and spectroscopic characterization of ettringite mineral -combined DFT and experimental study. *J. Mol. Struct.* **1100**, 215–224 (2015).
  74. Myneni, S. C. B., Traina, S. J., Waychunas, G. a. & Logan, T. J. Vibrational spectroscopy of functional group chemistry and arsenate coordination in ettringite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 3499–3514 (1998).
  75. Mousavi-Kamazani, M., Alizadeh, S., Ansari, F. & Salavati-Niasari, M. A controllable hydrothermal method to prepare La(OH)<sub>3</sub>nanorods using new precursors. *J. Rare Earths* **33**, 425–431 (2015).
  76. Salavati-Niasari, M., Hosseinzadeh, G. & Davar, F. Synthesis of lanthanum carbonate nanoparticles via sonochemical method for preparation of lanthanum hydroxide and lanthanum oxide nanoparticles. *J. Alloys Compd.* **509**, 134–140 (2011).
  77. Ghiasi, M. & Malekzadeh, A. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of lanthanum oxy-carbonate, lanthanum oxide and lanthanum hydroxide nanoparticles. *Superlattices Microstruct.* **77**, 295–304 (2015).
  78. Zhang, X. H. *et al.* Non-isothermal kinetic analysis of thermal dehydration of La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3.4H<sub>2</sub>O in air. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* **24**, 3378–3385 (2014).
  79. Joseph / Goldstein. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. (Springer Science + Business Media New York, 2003).
  80. Li, Y. & Xu, S. Hydrothermal synthesis of lanthanide (hydr)oxide micro/nanorods in presence of tetrabutylammonium hydroxide. *J. Rare Earths* **34**, 618–625 (2016).
  81. Zhang, N. *et al.* Lanthanide hydroxide nanorods and their thermal decomposition to lanthanide oxide nanorods. *Mater. Chem. Phys.* **114**, 160–167 (2009).
  82. Qian, L., Gui, Y., Guo, S., Gong, Q. & Qian, X. Controlled synthesis of light rare-earth hydroxide nanorods via a simple solution route. *J. Phys. Chem. Solids* **70**, 688–693 (2009).
  83. Cullity, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. (Pearson).
  84. Djerdj, I., Garnweitner, G., Sheng Su, D. & Niederberger, M. Morphology-controlled nonaqueous synthesis of anisotropic lanthanum hydroxide nanoparticles. *J. Solid State Chem.* **180**, 2154–2165 (2007).
  85. Srivastava, A. K., Dev, A., Choudhury, S. R. & Karmakar, S. New insight into curcumin tethered lanthanum carbonate nanospheres and protein corona conferring fluorescence enhancement based sensitive detection of Amyloid-β aggregates. *Sensors Actuators, B Chem.* **262**, 687–695 (2018).