

Este artículo puede ser usado únicamente para uso personal o académico. Cualquier otro uso requiere permiso del autor o editor.

El siguiente artículo fue publicado en *Boletín del Grupo Español del Carbón*, 43: 7-12 (2017); y lo puede consultar en <http://www.gecarbon.org/boletin.asp>

# Anchorage of lanthanum oxyhydroxides on activated carbon to increase its fluoride removal from water.

## Inmovilización de oxihidróxidos de lantano sobre carbón activado para incrementar su capacidad de remoción de fluoruros del agua.

E. Vences-Alvarez<sup>1</sup>, J. R. Rangel Méndez<sup>1\*</sup>

*1 División de ciencias ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, AC, Camino a la presa San José 2055 Col. Lomas 4a sección, San Luis Potosí, C.P.78216, México.*

\* Corresponding author: [rene@ipicyt.edu.mx](mailto:rene@ipicyt.edu.mx)

### Abstract

Fluoride is beneficial to humans health at a concentration of 0.7 mg L<sup>-1</sup>, but it is considered dangerous when ingested at concentrations above 1.5 mg L<sup>-1</sup>, which is the limit concentration recommended by the World Health Organization (WHO). Water pollution by fluorides occurs in many places around the world. Therefore, more efficient materials and technology are required to overcome this environmental problem. The objective of this research was to anchor lanthanum oxides on a commercial granular activated carbon (GAC) to remove fluorides from water. The modified GAC was characterized by FT-IR, XRD, SEM, pK<sub>a</sub>'s distribution, and point of zero charge (PZC) in order to suggest how lanthanum anchors on the activated carbon surface and also to propose the fluoride adsorption mechanism on the modified carbon. Adsorption experiments were carried out in batch to study the effect of pH, presence of co-existing anions, and the maximum adsorption capacity in aqueous solution. These results showed that the adsorption capacity of the modified carbon (GAC-La) increased 5 times compared to the commercial GAC at an initial concentration of 20 mg L<sup>-1</sup> of F<sup>-</sup> at pH 7 and 25° C. Finally, the presence of co-existing anions has no effect on the fluoride adsorption capacity at concentrations below 30 mg L<sup>-1</sup>.

### Resumen

El flúor es beneficioso para la salud humana a una concentración de 0.7 mg L<sup>-1</sup>, pero se considera peligroso cuando es ingerido a concentraciones superiores a 1.5 mg L<sup>-1</sup>, el cual es el límite recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS). La contaminación del agua por fluoruros es un problema que se encuentra presente a nivel mundial. Por lo tanto, se requiere invertir en el desarrollo de nuevos materiales y tecnología más eficientes para la remoción de contaminantes prioritarios. El objetivo de esta investigación fue anclar óxidos de lantano sobre un carbón activado granular (CAG) comercial para remover fluoruros presentes en el agua. El CAG modificado con lantano se caracterizó mediante FT-IR, XRD, SEM, distribución de pK<sub>a</sub>'s y punto de carga cero (PCC) con la finalidad de elucidar el posible mecanismo de anclaje del lantano sobre la superficie del carbón activado y el mecanismo de adsorción de fluoruros en el carbón modificado. Se

realizaron experimentos de adsorción en batch para estudiar el efecto del pH, de la presencia de aniones co-existentes, y la capacidad máxima de adsorción en solución acuosa. Los resultados mostraron que la capacidad de adsorción del carbón modificado con lantano (CAG-La) aumentó 5 veces con respecto al CAG comercial a una concentración inicial de F<sup>-</sup> de 20 mg L<sup>-1</sup>, a pH 7 y 25 °C. La presencia de aniones co-existentes no tiene ningún efecto en la capacidad de adsorción del fluoruro a concentraciones menores de 30 mg L<sup>-1</sup>.

### Introducción

El flúor es beneficioso para la salud humana a una concentración de 0.7 mg L<sup>-1</sup>, pero se considera peligroso cuando es ingerido a concentraciones superiores a 1.5 mg L<sup>-1</sup>, límite recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) [1]. La contaminación del agua por fluoruros es un problema que se encuentra presente a nivel mundial. En México, la concentración de fluoruros en el agua de los estados de Aguascalientes, Durango, Guanajuato, Jalisco, Zacatecas y San Luis Potosí está por encima del límite máximo establecido por la NOM-127-SSA1-1994 [2,3]. Debido a los problemas de salud relacionados con el alto contenido de fluoruros en el agua, las normas cada vez son más estrictas en cuanto al contenido de contaminantes prioritarios. La NOM-041-SSA1-1993 propone un límite máximo permisible para fluoruros en agua potable de 0.7 mg L<sup>-1</sup> [4]. Aunado a lo anterior, se requiere invertir en el desarrollo de nuevos materiales y tecnología más eficientes para la remoción de contaminantes prioritarios. Entre las diversas metodologías disponibles para la eliminación de fluoruros se encuentra la adsorción, la cual se considera un proceso prometedor para la remoción de este contaminante. Numerosos estudios han reportado los beneficios del proceso de adsorción en la remoción de F<sup>-</sup> y otros contaminantes prioritarios de soluciones acuosas [5-7]. Sin embargo, el éxito de este proceso depende de las propiedades físico-químicas de los materiales adsorbentes, dentro de los cuales se encuentran materiales orgánicos e inorgánicos. Los adsorbentes a base de carbono (nanotubos, fibras, grafeno y carbones activados granulares) modificados con oxihidróxidos metálicos han tendido una gran atención en los últimos años debido a su alta capacidad de adsorción y selectividad. La

literatura reporta la remoción de fluoruros mediante el uso de óxidos de lantano [8, 9] y carbón activado modificado con óxidos metálicos [5]. Algunos autores han reportado que los óxidos de lantano poseen una alta capacidad de adsorción de  $F^-$ . Sin embargo, no se han encontrado reportes del uso de óxidos de lantano anclados sobre carbón activado para su aplicación en el tratamiento de aguas. El objetivo de esta investigación fue anclar óxidos de lantano sobre un carbón activado granular (CAG) comercial para remover fluoruros presentes en el agua.

**2. Caracterización del carbón comercial (F400) modificado con lantano**

El carbón activado comercial se modificó con diferentes concentraciones de lantano (0.03, 0.05, 0.1, 0.15 y 1.2 M de La), con la finalidad de encontrar la concentración óptima de lantano para alcanzar la mayor capacidad de adsorción [10]. Los materiales modificados fueron caracterizados mediante fisisorción de nitrógeno, punto de carga cero y contenido de lantano.

**Fisisorción:** El área específica y distribución de tamaño de poros de los materiales carbonosos fueron determinados mediante isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K empleando la ecuación de BET y los cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT), respectivamente. La Figura 1 muestra las isothermas de adsorción de  $N_2$  para los materiales (CAG-LaX). Todos los materiales presentaron isothermas tipo I, que indica la presencia de microporos [11].

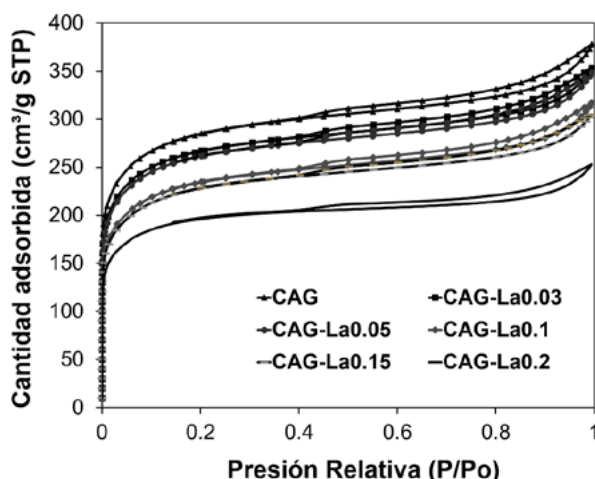


Figura 1. Isothermas de adsorción de  $N_2$  de los carbones modificados y sin modificar.

Figure 1.  $N_2$  adsorption isotherms of the modified and unmodified carbons.

Los resultados del análisis de fisisorción se presentan en la Figura 2, en la cual se observa una disminución en el área específica a medida que aumenta la concentración de lantano en el CAG-LaX (Figura 2A). Dicha disminución está asociada a la reducción del volumen de microporos (Figura 2B) por la formación de especies de La(III), indicando que son lo suficientemente pequeñas para penetrar y bloquear los microporos del carbón (<2 nm). A medida que aumenta la concentración de lantano durante la impregnación existe una mayor disminución del volumen de microporo (hasta en un 9%), lo cual indica que el aumento en la

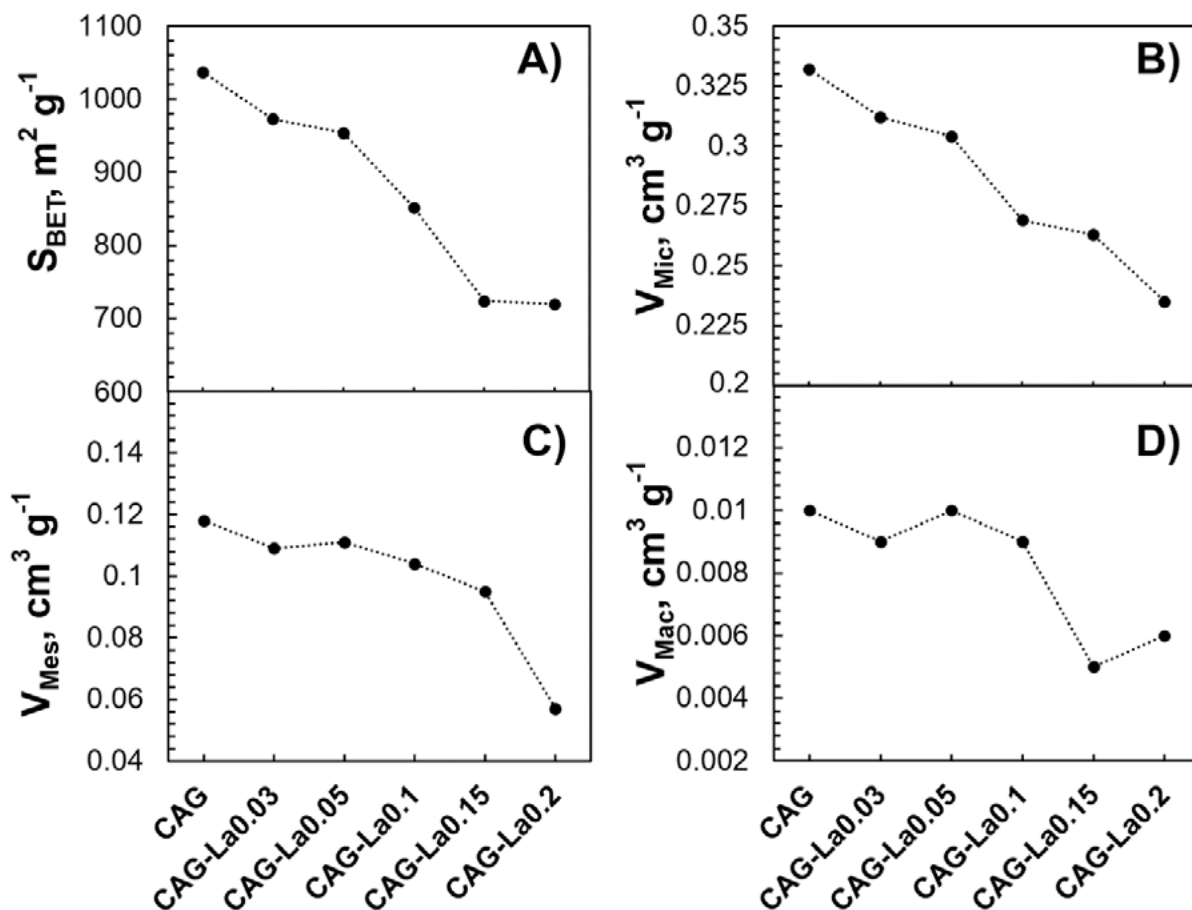


Figura 2. Área superficial BET y distribución de tamaño de poro del carbón activado sin modificar y los modificados.

Figure 2. BET surface area and pore size distribution of unmodified and modified activated carbons.

concentración de La(III) se traduce en un incremento en la cantidad de partículas incorporadas. Además, existe una disminución marcada de macroporos para el CAG-La0.15, y de mesoporos y macroporos para el CAG-La0.2 (Figura 2C y 2D).

**Punto de carga cero (PCC):** La distribución de la carga superficial del CAG y CAG-LaX se muestra en la Tabla 1. El  $\text{pH}_{\text{PCC}}$  del CAG es de 8.7, lo que indica el predominio de los grupos básicos. Al modificar el CAG con lantano el  $\text{pH}_{\text{PCC}}$  cambió ligeramente a 8 para el CAG-La0.15 y CAG-La0.2, a 8.4 para el CAG-La0.1 y a 8.9 para el CAG-La0.05. El  $\text{pH}_{\text{PCC}}$  para el CAG-La0.03 no varió con respecto al CAG. En la Tabla 1 se puede observar que el PCC disminuye cuando el contenido de  $\text{La}^{3+}$  es mayor a 2%, debido a la obstrucción de sitios activos y a que el lantano es considerado un ácido fuerte de Lewis.

**Tabla 1.** Contenido de lantano, área superficial y punto de carga cero de los carbones activados modificados con diferente concentración de lantano.

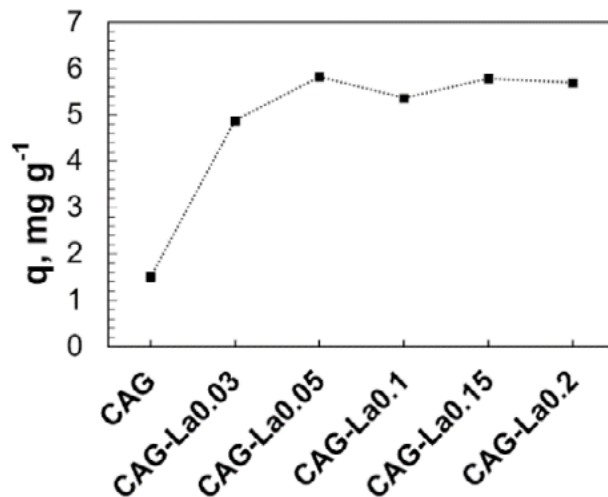
**Table 1.** Lanthanum content, surface area, and point of zero charge of the modified activated carbons with different lanthanum concentrations.

Muestra	%W $\text{La}^{3+}$	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ]	PCC
CAG	ND*	1037	8.7
CAG-La0.03	1.2	973	8.7
CAG-La0.05	2.1	954	8.9
CAG-La0.1	3.0	852	8.4
CAG-La0.15	3.8	724	8.0
CAG-La0.2	4.4	720	8.0

### 3. Experimentos de adsorción

Se realizaron experimentos de adsorción para determinar la capacidad de adsorción de los carbones activados modificados y así determinar cuál es la concentración de lantano óptima para tener un material con una alta afinidad por los iones  $\text{F}^-$ . En la Figura 3 se puede observar que el CAG es capaz de remover fluoruros ( $q = 1.5 \text{ mg g}^{-1}$ ) lo cual es posible debido a su origen bituminoso, que involucra la presencia de otros óxidos metálicos, de Al, Fe y Si, que son afines al ion  $\text{F}^-$ . Además, los experimentos de adsorción se realizaron a un pH menor a su PCC (8.7), por lo tanto, el carbón está cargado positivamente, favoreciendo la atracción electrostática del fluoruro y, por ende, su adsorción. Al realizar la modificación de los carbones activados se observa que su capacidad de adsorción aumenta; esto se atribuye a la presencia de La(III), el cual posee alta afinidad por el fluoruro y vuelve el proceso de adsorción más eficiente. Sin embargo, el carbón activado modificado con 0.05M de lantano tiene una mayor capacidad de adsorción de  $5.8 \text{ mg g}^{-1}$  con respecto a los demás carbones modificados (ver Figura 3). Por lo tanto, es importante considerar que el contenido de lantano, el área específica y el punto de carga cero (PCC) influyen en la capacidad de adsorción de los materiales. Posteriormente, se determinó el efecto de aniones co-existentes y efecto

de pH en la capacidad de adsorción del CAG-La0.05, debido a que fue el carbón activado que tiene mayor eficiencia en la remoción de iones  $\text{F}^-$  [10].



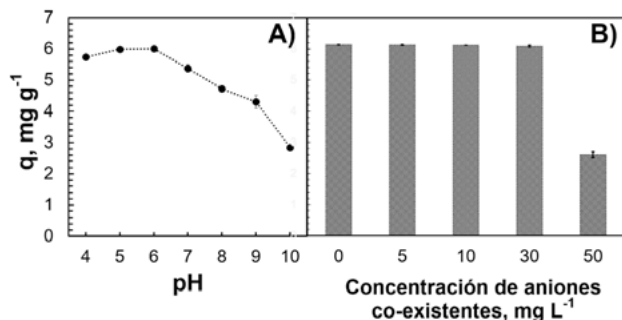
**Figura 3.** Capacidad de adsorción de fluoruros ( $q$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) de los carbones activados modificados con diferentes concentraciones de lantano.

**Figure 3** Fluoride adsorption capacity ( $q$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) for modified activated carbons with different lanthanum concentrations.

**3.1 Efecto de pH:** Para estudiar el impacto del pH en la capacidad de adsorción del ion fluoruro se realizaron experimentos de adsorción a diferente pH (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10) utilizando el CAG-La0.05. Se seleccionaron estos datos ya que entre ellos se encuentran las aguas naturales (pH de 6 a 8) y aguas industriales. En la Figura 4A se observa que la mayor capacidad de adsorción ( $6 \text{ mg g}^{-1}$ ) se obtiene a pH 5 y 6, la cual disminuye conforme incrementa el pH. Estos resultados indican que existe un efecto del pH en la capacidad de adsorción de fluoruros en solución acuosa. Lo anterior está fuertemente relacionado con el  $\text{pH}_{\text{PCC}}$ . Así, en la Figura 4A se observa que a pH menor a 8.9 ( $\text{pH}_{\text{PCC}}$  del CAG-La0.05) el material está cargado positivamente, y en consecuencia atrae al ion fluoruro. Sin embargo, conforme el pH incrementa ( $>8.9$ ) la superficie del material se vuelve más negativa, indicando un incremento en las repulsiones electrostáticas entre el  $\text{F}^-$  y el CAG-La0.05. Lo anterior explica la baja capacidad de adsorción del material a pH 10 [10].

**3.2 Efecto de aniones co-existentes:** El efecto de los aniones co-existentes tales como, cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^{2-}$ ) y carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), que normalmente se encuentran en el agua subterránea, sobre la capacidad de adsorción de fluoruro en el CAG-La0.05 se muestra en la Figura 4B. Los resultados mostraron que la capacidad de adsorción de fluoruros no fue influenciada significativamente por la presencia de aniones competidores cuando se tenía una concentración menor a  $30 \text{ mg L}^{-1}$  de cada anión ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ ) [9]. Sin embargo, a concentraciones altas de co-aniones ( $50 \text{ mg L}^{-1}$  de cada anión), se mostró una reducción en la capacidad de adsorción de los iones fluoruro del 58%. Aunque en el último caso la capacidad de adsorción de fluoruro disminuyó notablemente, se puede observar que el CAG-La0.05 tienen afinidad por iones fluoruro incluso a

muy alta concentración de aniones co-existent ( >30 mg L<sup>-1</sup>) [10].



**Figura 4.** Efecto de pH (A) y aniones coexistentes (B) en la capacidad de adsorción de fluoruros sobre el carbón activado modificado (CAG-La0.05).

**Figure 4.** Effect of pH (A) and coexisting anions (B) in the fluoride adsorption capacity of modified activated carbon (GAC-La0.05).

#### 4. Mecanismo de anclaje del La(III) en el CAG y de adsorción de fluoruros sobre el carbón activado modificado con lantano (CAG-La).

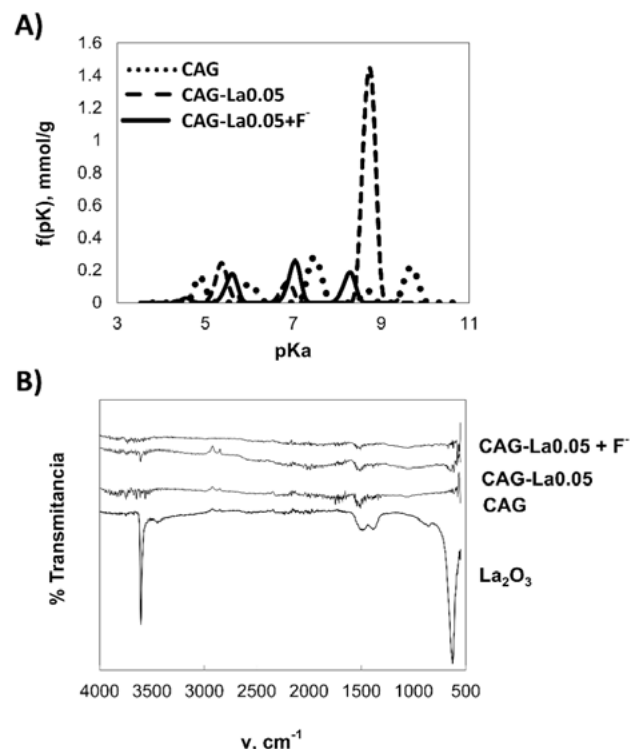
Para elucidar el mecanismo de anclaje del lantano sobre la superficie del carbón activado y el mecanismo de adsorción de los iones fluoruro en el material modificado, se emplearon diversas técnicas de caracterización de los materiales tales como XRD, FT-IR y distribución de pK<sub>a</sub>'s [10].

**4.1 Distribución de pK<sub>a</sub>.** La intensidad y la distribución de pK<sub>a</sub>'s se presentan en la Figura 5A, donde se ilustran los cambios químicos en la superficie de carbón activado comercial y modificado. Se puede observar un aumento en los grupos fenólicos (8 ≤ pK<sub>a</sub> ≤ 11) y una disminución en los grupos carboxilo (3 ≤ pK<sub>a</sub> ≤ 7), así como un desplazamiento de los picos de dichos grupos cuando el lantano se ancló a la superficie del carbón. Estos cambios en los pK<sub>a</sub>'s pueden estar asociados al cambio de la química superficial del material modificado. Los resultados demostraron que los grupos fenólicos y carboxílicos juegan un papel importante en el anclaje de los iones lantano. Esto es debido a que el lantano es un ácido fuerte, por lo que busca enlazarse principalmente con los grupos fenólicos y carboxilos [10,12].

**4.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR).** Los FT-IR del óxido de lantano, CAG y CAG-La0.05 antes y después de la adsorción de fluoruro se muestran en la Figura 5B. Cuando el CAG se impregnó con La(III) el espectro FT-IR mostró una banda de adsorción en la región de 3608 cm<sup>-1</sup> que se atribuye a los OH de los grupos hidroxilo del La(OH)<sub>3</sub> [13]. También se observó una banda de vibración débil en 615 cm<sup>-1</sup> y una banda ancha en 1515 cm<sup>-1</sup>, las cuales se atribuyen a la unión del lantano con los grupos carboxilos (La-O). Lo anterior se comparó con el FT-IR de un estándar de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el cual muestra picos en 3606 cm<sup>-1</sup> que corresponden a la vibración de los grupos hidroxilo del lantano (-OH). Las bandas anchas en la región de 1514 a 1362 cm<sup>-1</sup> y el pico de alta intensidad en la región de 624 cm<sup>-1</sup> se atribuyen a la unión La-O. Los resultados indicaron que los iones de La(III) tienen una mayor interacción con los OH de los grupos carboxílicos y fenólicos para formar un complejo. Cuando se adsorbe el fluoruro

(CAG-La0.05 + F<sup>-</sup>) el pico relacionado con los OH en la región 3608 cm<sup>-1</sup> tuvo una forma más nítida y de muy baja intensidad comparada con la del pico del CAG-La0.05. Esto implica que los grupos hidroxilo están involucrados en el proceso de adsorción de fluoruros.

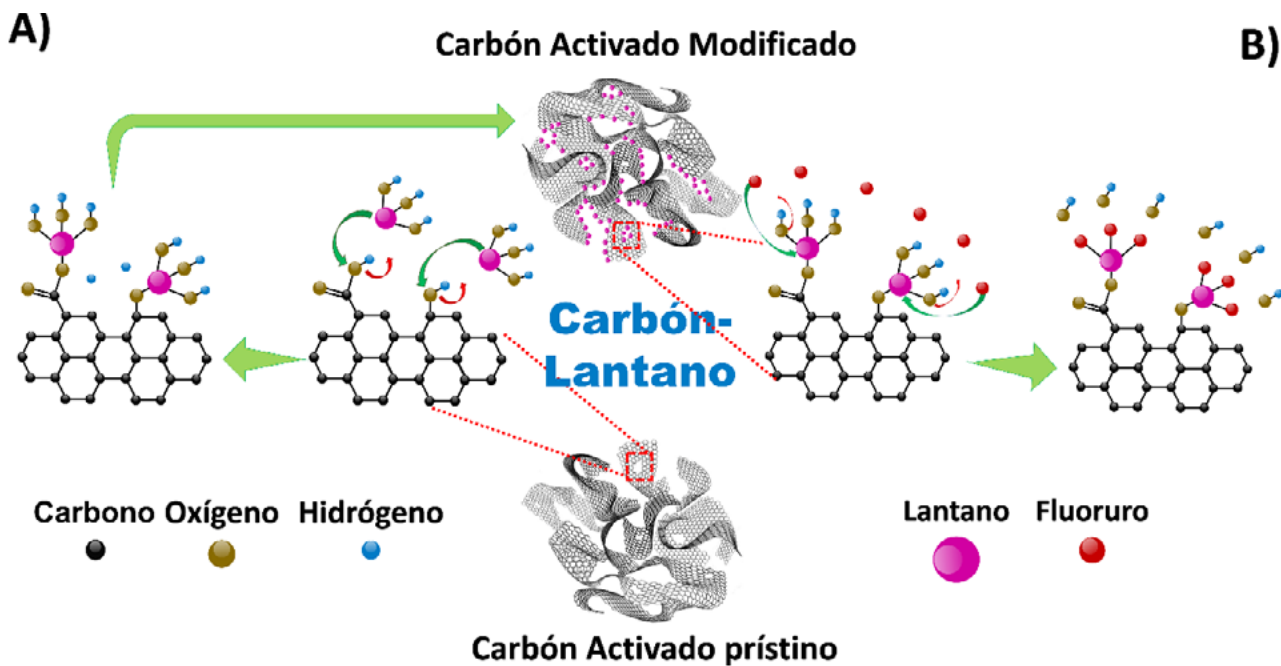
El aumento en la intensidad del pico asociado al grupo fenólico en el CAG-La0.05 se puede atribuir al incremento de la concentración de grupos OH<sup>-</sup> debido a la presencia del hidróxido de lantano. Cuando los iones fluoruro se adsorbieron en CAG-La0.05 (véase la Figura 5B), la distribución y la intensidad de los picos de pK<sub>a</sub> cambia debido a la interacción de los complejos de lantano con F<sup>-</sup>. Principalmente se puede observar una disminución en la intensidad y la cantidad del grupo funcional (de 0.509 a 0.191 meq g<sup>-1</sup>), debido al desplazamiento de los OH del hidróxido de lantano por los iones F<sup>-</sup> cuando la solución de éstos se puso en contacto con el material adsorbente (CAG-La0.05). Esto se debe a que el F<sup>-</sup> es una base de Lewis fuerte, y por lo tanto aumenta la basicidad del adsorbente debido a los sitios de adsorción básicos desarrollados de la interacción entre CAG y La(III).



**Figura 5.** Caracterización: A) Distribución de pK<sub>a</sub>'s y B) FTIR del CAG, CAG-La0.05 y CAG-La0.05+F<sup>-</sup>.

**Figure 5.** Characterization: A) pK<sub>a</sub>'s distribution and B) FTIR of CAG, CAG-La0.05 and CAG-La0.05+F<sup>-</sup>.

**4.3 Mecanismos.** Las titulaciones potenciométricas (distribución de pK<sub>a</sub>), estudios de espectroscopia (FT-IR) y cambio de pH en la cinética de adsorción proporcionaron información valiosa sobre el proceso de adsorción de fluoruro en el CAG-La0.05. Mediante el análisis de FT-IR se logró identificar los principales grupos funcionales implicados tanto en el anclaje de los iones de La(III) en el carbón activado comercial (F400), como en la incorporación de fluoruro en el CAG-La0.05. Con los resultados de los análisis anteriores es posible proponer una



**Figura 6.** A) Posible mecanismo de anclaje del lantano en el carbón activado. B) Posible mecanismo de adsorción de los fluoruros sobre el CAG-La0.05.

**Figure 6.** A) Possible lanthanum anchoring mechanism on the activated carbon. B) Possible fluoride adsorption mechanism on GAC-La0.05.

primera interacción entre los grupos funcionales oxigenados (-COOH y -OH) de la superficie de carbón activado como se muestra en la Figura 6A. El  $\text{La}(\text{OH})_3$  se ancla en los grupos carboxilos y fenólicos mediante el desplazamiento de iones  $\text{H}^+$ , formando una estructura tetraédrica. Aunado a esto se han encontrado reportes en los que indican la afinidad del lantano por los grupos carboxilos [10, 14-16]. En la adsorción de fluoruro en la superficie del CAG-La0.05, el fluoruro será atraído por el  $\text{La}(\text{III})$  mediante el desplazamiento de  $\text{OH}^-$  formando tri-fluoruro de lantano [9, 10]. En base a nuestros resultados, se puede proponer un simple mecanismo de adsorción de fluoruros sobre el CAG-La0.05, como se indica en la Figura 6B.

## 5. Conclusiones

El carbón activado modificado con lantano (CAG-La0.05) incrementa 5 veces su capacidad de adsorción a una concentración inicial de  $\text{F}^-$  de 20  $\text{mg L}^{-1}$  con respecto a la capacidad de adsorción del CAG comercial (F400). La presencia de aniones co-existentes no influye en la capacidad de adsorción de fluoruros en el material adsorbente a concentraciones de 5 a 30  $\text{mg L}^{-1}$ . Los resultados mostraron la preferencia del  $\text{La}(\text{III})$  por hacer enlace con los grupos carboxilos y fenólicos del CAG mediante el desplazamiento de iones  $\text{H}^+$ . El fluoruro se une al  $\text{La}(\text{III})$  mediante el desplazamiento de los  $\text{OH}^-$  del  $\text{La}(\text{OH})_3$ .

## 6. Agradecimiento

Este trabajo fue financiado por los proyectos SEP-CB-2008-01-105920 y SEP-CB-2014-01-237118. Esmeralda Vences agradece al Dr. Luis Felipe Cházaro por su apoyo en este trabajo y a los técnicos María del Carmen Rocha y Dulce Partida por su apoyo técnico.

## 7. Bibliografía

- [1] Fawell J, Bailey K, Chilton J, Dahi E, Fewtrell L, Magara Y. Fluoride in Drinking-water. World Health Organization (WHO) by IWA 2006; 37-39.
- [2] Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización".
- [3] Alvarado L. Cuantificación de arsénico y flúor en agua de consumo en localidades de seis estados de la República Mexicana con hidrofluorosis endémica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México. Tesis de Licenciatura 2001.
- [4] Norma Oficial Mexicana NOM-041-SSA1-1993, Bienes y servicios. Agua purificada envasada.
- [5] Velazquez-Jimenez LH, Hurt RH, Matos J, Rangel-Mendez JR. Zirconium-Carbon Hybrid Sorbent for Removal of Fluoride from Water: Oxalic Acid Mediated  $\text{Zr}(\text{IV})$  Assembly and Adsorption Mechanism. *Environmental science & technology* 2014; 48(2):1166-1174.
- [6] Babaeiveli K, Khodadoust AP. Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: effect of pH, ionic strength, and co-existing ions. *Journal of colloid and interface science* 2013; 394(1): 419-427.
- [7] Gallegos-García M, Ramírez-Muñiz K, Song S. Arsenic Removal from Water by Adsorption Using Iron Oxide Minerals as Adsorbents: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 2012; 33(5):301-315.
- [8] Nagendra Rao CR, Karthikeyan J. Removal of Fluoride from Water by Adsorption onto Lanthanum Oxide. *Water, Air, & Soil Pollution* 2012; 223(3):1101-1114.
- [9] Na CK, Park HJ. Defluoridation from aqueous solution by lanthanum hydroxide. *Journal of Hazardous Materials* 2010; 183(1-3):512-520.
- [10] Vences-Alvarez E, Velázquez-Jimenez LH, Chazarar Ruiz LF, Diaz-Flores PE, Rangel-Mendez JR. Fluoride removal in water by a hybrid adsorbent lanthanum-carbon.

J Colloid Interface Sci. 2015; 455:194–202.

[11] Lowell S, Shields JE. Powder Surface Area and Porosity. Springer, 1991.

[12] Nieboer, E, Richardson DHS. The replacement of the nondescript term “heavy metals” by a biologically and chemically significant classification of metal ions. Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical 1980; 1(1):3–26.

[13] Salavati-Niasari M, Hosseinzadeh G, Davar F. Synthesis of lanthanum hydroxide and lanthanum oxide nanoparticles by sonochemical method. Journal of Alloys and Compounds 2011; 509(10):4098–4103.

[14] Koner R, Goldberg I. A unique two-dimensional coordination network of 1-benzofuran-2,3-dicarboxylate with lanthanum(III) obtained by solvothermal synthesis. Acta crystallographica. Section C, Crystal structure communications 2009; 65(Pt 4):m149–151.

[15] Koner R, Goldberg I. Two- and three-dimensional hydrated coordination polymers of diaqualanthanum(3+) ions with 2-hydroxypropanedioate, oxalate and acetate anions as bridging ligands. Acta Crystallographica Section C. Crystal Structure Communications 2009; 65(Pt 4): m160–m164.

[16] Wen-Jing Di SML. Poly[[tetra- $\mu(3)$ -acetato-hexa- $\mu(2)$ -acetato-diaqua- $\mu(2)$ -oxalato-tetra-lanthanum(III)] dihydrate]. Acta crystallographica. Section E, Structure reports online 2011; 67(Pt 10):m1436–7.