

## Sistemas de Extracción Sustentables para la Recuperación de Iones Metálicos y Fármacos

Yaquelin Carolina Contreras Camarillo<sup>1</sup>, Victoria Gwineth Cruz Rico<sup>1</sup>, Niurka Dayanara Moya Contreras<sup>2</sup>, Luis Gerardo Prieto Manjarrez<sup>1</sup>, Demi Margarita Ramírez Sagaón<sup>1</sup>, Luz Mariana Robles Aguirre<sup>1</sup>, Diana Esmeralda Martínez Rodríguez<sup>1</sup>, Diana Laura Navarro Segura<sup>1</sup>, Mario Avila Rodríguez<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México

<sup>2</sup>Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala.

### Resumen

En este trabajo se analizan los diferentes sistemas de recuperación de especies contaminantes o de alto valor agregado, como iones metálicos y fármacos, con énfasis a los procesos de separación que utilizan la extracción líquido-líquido. Las especies metálicas que se tomaron como objeto de estudio fueron: plata, vanadio, litio, arsénico, así como los elementos ligeros de la serie de los lantánidos. En el caso de fármacos se analizaron los sistemas que están enfocados a la recuperación de benzodiazepinas. Se describen algunas de las propiedades físicas y químicas de cada una de las especies estudiadas, sus aplicaciones y los procesos de producción e impacto al medio ambiente al no desecharse sus efluentes de manera adecuada. Aunado a lo anterior se realizó una búsqueda bibliográfica de los diferentes sistemas de extracción líquido-líquido propuestos para la recuperación de estas especies. Los procesos en los cuales se puso mayor atención fueron aquellos que muestran como característica el ser amigables con el medio ambiente, como son los líquidos iónicos y los sistemas acuosos bifásicos.

**Palabras clave:** Extracción líquido-líquido, líquidos iónicos, sistemas acuosos bifásicos.

### Introducción

El desarrollo industrial ha tenido una influencia positiva en el modo de vida de la sociedad actual. Sin embargo, y a pesar de las regulaciones aplicadas por los gobiernos en manera ambiental, existen problemas de contaminación y de salud pública generados por el manejo no adecuado en los procesos de producción, así como en el tratamiento de residuos tanto industriales como domésticos. En búsqueda de resolver esta problemática se han desarrollado metodologías para la recuperación de especies contaminantes. Entre éstas se encuentra la extracción líquido-líquido, la cual es una técnica versátil que tiene aplicaciones tanto a nivel analítico como a nivel industrial. A pesar de contar con un gran número de ventajas, la extracción líquido-líquido tiene la desventaja de que, en el origen, se utilizan disolventes orgánicos con elevada presión de vapor. Por lo anterior, en los últimos años se han desarrollado alternativas para tener sistemas de separación menos contaminantes y que mantengan las virtudes de la extracción líquido-líquido. Así en este trabajo se hace un análisis somero de como los sistemas de extracción de diferentes especies han ido evolucionando hacia la aplicación de sistemas de extracción sustentables. Las especies que se han incluido en este análisis son: litio, vanadio, plata, arsénico, elementos ligeros de las tierras raras y las benzodiazepinas. Los procesos en los cuales se puso mayor atención fueron aquellos que tienen como característica ser amigables con el medio ambiente, como lo son los líquidos iónicos y los sistemas acuosos bifásicos. Los líquidos iónicos son compuestos que tienen una presión de vapor prácticamente nula por lo que no generan contaminación atmosférica y por lo tanto son una alternativa interesante para ser utilizados en extracción líquido-líquido. Los sistemas acuosos bifásicos son dos fases ricas en agua no miscibles entre sí, las cuales están compuestas por un polímero soluble en agua (fase polímero) y por una disolución con una alta concentración de sal (fase salina). Dado que no utilizan disolventes orgánicos su impacto al medio ambiente es mínimo. Este artículo es un trabajo de revisión bibliográfica. Primeramente, se aborda el origen de la extracción líquido-líquido, su importancia, así como sus ventajas y desventajas, y se realiza una descripción las alternativas que han sido desarrolladas para utilizar las ventajas de la extracción líquido-líquido y solventar sus deficiencias. Posteriormente se describen aspectos básicos de la extracción líquido-líquido y se detallan las propiedades de los sistemas de extracción utilizando líquidos iónicos, así como de

los sistemas acuosos bifásicos. Finalmente se hace un recuento de las últimas publicaciones de los sistemas de extracción líquido-líquido reportados en el caso de las especies que se han mencionado anteriormente.

## Sistemas de Extracción Líquido-Líquido Sustentables

### Extracción líquido-líquido su origen e importancia.

Cuando se ponen en contacto dos fases líquidas en donde en una de ellas se encuentra un soluto, este tenderá a distribuirse con preferencia en una de las fases en función de las propiedades fisicoquímicas entre ambas fases. Esta característica ha sido utilizada para desarrollar una de las técnicas de separación más versátiles, llamada extracción por disolventes o extracción líquido-líquido, cuyo campo de aplicación es muy amplio, desde nivel laboratorio por ejemplo en el análisis químico, como a nivel industrial como una importante operación unitaria en los procesos de producción.

A diferencia de los procesos de extracción sólido-líquido que fueron conocidos y utilizados desde las primeras grandes civilizaciones, los primeros reportes de la extracción por disolventes se ubican en el siglo XIX, y están ligados a la síntesis de los disolventes orgánicos no miscibles con el agua. Peligot (1842) reporta que el nitrato de uranilo puede ser recristalizado a partir del éter, sin indicar el proceso de extracción de esta especie de la fase acuosa a la fase orgánica (éter). Se puede pensar que este trabajo es el primero en el cual se hace un uso explícito de la extracción por disolventes, si bien como lo indican Cox y Rydberg (2004), es probable que esta técnica haya sido utilizada con anterioridad. A partir de entonces el uso de ésta tomó una gran relevancia. Con la síntesis de diferentes disolventes y extractantes (compuestos que permiten la extracción selectiva de una especie), las posibilidades de aplicación de la extracción por disolventes se ampliaron de manera importante. Si bien en un principio se utilizó básicamente a nivel laboratorio en el estudio de las propiedades de compuestos y elementos (por ejemplo, en la purificación de compuestos orgánicos), en el siglo XX y en plena II Guerra Mundial, se empezó a utilizar la extracción líquido-líquido con fines preparativos y de purificación a nivel industrial (proyecto Manhattan).

Diversos artículos de revisión han sido publicados sobre la extracción de iones inorgánicos por compuestos orgánicos (Diamnon y Tuck, 1960, Marcus, 1963, Flet, 2005, Ritcey, 2006, Narbutb, 2020). G. M. Ritcey (2006), hace un breve recuento de la evolución de la aplicación de la extracción por disolventes a nivel industrial en el caso de la extracción de iones metálicos y da cuenta que existen un número importante de plantas de extracción líquido-líquido a nivel mundial utilizadas en procesos hidrometalúrgicos. Por ejemplo, la producción de cobre utilizando extracción líquido-líquido es del orden del 16% de la producción a nivel mundial, como lo hace notar J. Narbutt (2020). Por su parte, D. Wennersten (2004) y Ronco *et al.* (2020) hacen un análisis de las propiedades de los disolventes necesarias para llevar a cabo la extracción de compuestos orgánicos. Algunas de las aplicaciones de la extracción por disolventes utilizada en los procesos de producción de compuestos orgánicos han sido reportadas por D. Wennersten (2004).

Es indudable el importante papel que representa la aplicación de la extracción líquido-líquido en el desarrollo de la ciencia y en la producción de industrial. Sin embargo, los artículos de revisión que han sido citados en este trabajo dan cuenta del uso de sistemas de extracción líquido-líquido que utilizan disolventes orgánicos que son inflamables y que presentan una elevada presión de vapor, lo que conlleva a la contaminación del medio ambiente, en particular de la atmósfera. Diversas alternativas han sido desarrolladas en la búsqueda de contar con un proceso de extracción líquido-líquido eficiente y no contaminante. Entre estas se encuentran los líquidos iónicos (LI) y los sistemas acuosos bifásicos (SAB).

Los líquidos iónicos son compuestos con extraordinarias propiedades, ya que son sales que a temperatura ambiente se encuentran en fase líquida. Su descubrimiento está documentado en el artículo de Paul Wolden (1914) quien reportó la síntesis y el estudio de las propiedades del nitrato de etilamonio. Dietz y Hawkins (2020) hacen una revisión sobre las investigaciones fundamentales de los líquidos iónicos y concluyen que los trabajos del grupo de Wilkes (Wilkes *et al.*, 1982; Wilkes y Zaworotko, 1992) fueron la base para el desarrollo de la era moderna de los líquidos iónicos. En un inicio los LI se utilizaron como disolventes para la síntesis de compuestos orgánicos y fueron propuestos por primera vez como disolventes para la

extracción líquido-líquido de compuestos orgánicos por el equipo de investigación de R. D. Rogers (Huddleston *et al.*, 1998). A partir de entonces el número de trabajos que reportan el uso de LI en la extracción de iones metálicos ya sea como diluyentes o como extractantes ha ido en aumento. T. Welton (2018) ha realizado una muy buena reseña histórica sobre el desarrollo de los líquidos iónicos. Aunado a esta, dos importantes revisiones sobre el uso de líquidos iónicos en la recuperación de iones metálicos ha sido publicadas por M. L. Dietz (M. L. Dietz, 2006; Dietz y Hawkins ,2020), en donde además se describen las propiedades de los líquidos iónicos.

El inicio del conocimiento de los sistemas acuosos bifásicos (SAB) data de los trabajos de Martinus Willem Beijerinck quien en 1896 reporta la formación de 2 fases al tratar de mezclar una disolución de almidón con una de gelatina, según lo indican diversos autores (Grilo *et al.* 2014; Iqbal *et al.* 2016). Sin embargo, el uso de este tipo de sistemas de extracción líquido-líquido con el objetivo de lograr una separación fue reportado por primera vez por P.-Å. Albertsson (1956) y posteriormente en 1958 (P.-Å. Albertsson, 1958). Los SAB se han aplicado principalmente para la separación de células o bien de biomoléculas (P.-Å. Albertsson, 1995; M. Rito-Palomares, 2004). El primer trabajo reportado sobre la extracción de iones metálicos por los SAB fue reportado por Zvarova *et al.* (1984). Si bien los resultados de este trabajo fueron muy interesantes, el número de trabajos sobre el uso de SAB para la extracción de iones metálicos se incremento de manera importante a la partir de la publicación de Rogers et al. (1993).

Como hemos visto tanto la extracción líquido-líquido que utiliza solventes orgánicos volátiles, como los líquidos iónicos y sistemas acuosos bifásicos tienen sus inicios aproximadamente en la misma época, si bien su desarrollo no fue similar entre ellas, y se sigue en la búsqueda de poder contar con sistemas de extracción ya sea utilizando líquidos iónicos, o bien sistemas acuosos bifásicos que sean eficientes, rápidos y que puedan ser llevados a una escala de producción industrial.

### Aspectos fundamentales de la Extracción Líquido-Líquido

La extracción líquido-líquido se basa en la transferencia de uno o más compuestos entre dos fases líquidas inmiscible El proceso de extracción líquido-líquido consiste en tres operaciones:

- 1.-Contacto de la fase que contiene al soluto o mezcla de solutos con la fase a la cual se quiere transferir el soluto de interés (generalmente orgánica).
- 2.-Separación de las fases líquidas una vez alcanzado el equilibrio y,
- 3.-Desextracción del soluto de la fase orgánica, mediante el contacto con una fase acuosa de características distintas a la fase acuosa original, para recuperación del soluto y reutilización de la fase orgánica.

El soluto o mezcla de solutos a separar generalmente está contenido en la fase acuosa y suele estar acompañado de ácidos, sales o, incluso en ciertos casos, de alguna sustancia orgánica. La fase orgánica es la que permite la separación de los solutos mediante contacto directo con la fase acuosa que inicialmente los contiene y, puede ser un único disolvente orgánico, mezcla de disolventes o la disolución de una sustancia activa en un disolvente o mezcla de disolventes (diluyente). En este caso, a dicha sustancia se le denomina extractante y es responsable principal de la transferencia del soluto desde la fase acuosa.

Las magnitudes que permiten evaluar si un sistema de separación es eficiente o bien selectivo son el Coeficiente de Reparto, el Coeficiente de Distribución, el Rendimiento de Extracción y el Factor de Separación. Sus ecuaciones que permiten su cálculo se desglosan en la Tabla 1.

Tabla 1. Magnitudes utilizadas en la extracción líquido-líquido

Magnitud	Ecuación	Variables
Constante de Partición o Coeficiente de Reparto	$K_D = \frac{\bar{a}_A}{a_A}$	$a_A$ es la actividad del soluto en la fase acuosa y $\bar{a}_A$ la actividad del soluto A en la fase orgánica.
Coeficiente de Distribución	$D_A = \frac{[\bar{A}]_T}{[A]_T}$	$[\bar{A}]_T$ es la concentración total del soluto A en la fase orgánica en todas sus formas y $[A]_T$ la concentración total del soluto A en la fase acuosa.
Rendimiento de Extracción	$\%E = \frac{m_A}{m_{A0}} \cdot 100$	$m_{A0}$ es la cantidad inicial del soluto A y $m_A$ es la cantidad del soluto A en fase orgánica al equilibrio
Coeficiente de Separación	$S = \frac{D_A}{D_B}$	$D_A$ Coeficiente de Distribución de A $D_B$ Coeficiente de Distribución de B

Existen diversos factores que pueden influir en el rendimiento de extracción y por lo tanto deben ser tomados en consideración ya que caracterizan al sistema de extracción. Entre dichos factores se encuentran la composición de la fase orgánica (extractante, diluyente y modificador), la composición de la fase acuosa (pH, agentes salinos, ligandos) y las condiciones a las que se lleva a cabo la extracción, como la temperatura, la velocidad de agitación y la relación de fases, entre otras.

### Propiedades de los Líquidos Iónicos

Los líquidos iónicos (LI) son compuestos formados por especies iónicas, en las que el anión puede tener origen tanto orgánico como inorgánico, contrario al catión que es de naturaleza orgánica. Gracias a las características de los iones que los constituyen presentan grandes diferencias de tamaño y simetría repercutiendo de manera directa sobre algunas de sus propiedades físicas como son el punto de fusión, la volatilidad o la estabilidad térmica. En la literatura se pueden encontrar una gran variedad de líquidos iónicos sobresaliendo los originados por cationes de: aquilimidazolio, alquilpiridinio, tetraalquilamonio y tetraalquilfosfonio. Respecto a los aniones son muy comunes el hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, trifluorometilsulfonato, nitrato, haluros, etc. (M. L. Dietz, 2006). En forma general los LI presentan propiedades características como: alta viscosidad y conductividad, estabilidad en un amplio intervalo de temperaturas, electroquímicamente estables en una amplia ventana de potencial, presión de vapor prácticamente nula, capacidad para disolver una variedad de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos dependiendo de los grupos funcionales que los forman, propiedades hidrófobas o hidrófilas dependiendo del tipo de anión y catión presentes en la molécula.

Existe un efecto directo en las propiedades de los LI en función de los aniones y cationes que los constituyen siendo determinantes en sus propiedades finales. Es por ello que estos compuestos son llamados disolventes de diseño (Dietz y Hawkins, 2020). Sus aplicaciones son múltiples y en los últimos

### Propiedades de los sistemas de acuosos bifásicos

Los sistemas acuosos bifásicos (aqueous two-phase system, ATPS por sus siglas en inglés) se forman, por ejemplo, cuando dos polímeros incompatibles, exceden las concentraciones de umbral en un disolvente a base de agua, lo que resultará en la separación de fase líquido-líquido. Las principales ventajas de la técnica ATPS son que ambas fases del sistema son de naturaleza acuosa, la transferencia de masa rápida y el mezclado hasta el equilibrio requiere de poca energía, permite el procesamiento de flujos que contienen sólidos, la separación puede ser selectiva, escalamiento fácil y confiable.

Los diferentes tipos de ATPS pueden estar formados por: polímero-polímero, polímero-sal, polímero-surfactante, alcohol-sal, polímero-líquidos iónico. Los sistemas que más han sido estudiados en los últimos años son del tipo polímero/polímero y polímero/sal. Los sistemas polímero/polímero han sido preferiblemente utilizados para la separación, recuperación y purificación de solutos sensibles al ambiente iónico, ya que estos sistemas presentan una fuerza iónica baja (Rito-Palomares, 2004). En cuanto los sistemas polímero/sal presentan una fuerza iónica alta y han sido reportados en la extracción de iones metálicos (Grilo *et al.* 2014).

## Sistemas de Extracción Líquido-Líquido Reportados Recientemente

### Litio

El litio (Li), es un elemento muy reactivo, reacciona fácilmente si otro elemento se encuentra cerca de él. Ocupa el lugar 27 de los elementos más abundantes del planeta (Cotton y Wilkinson, 1969a). Es uno de los elementos más utilizados para la fabricación de baterías, vidrios, cerámicas, lubricantes, piezas de fundición, polímeros y en la producción de aluminio (B. Swain, 2017). El descubrimiento del litio se dio en 1817 cuando Johann Arfvedson encontró el compuesto LiA (Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub> en piedras ígneas (espodumeno y lepidalita), pero fue hasta después de la segunda guerra mundial donde comenzó el interés de explotar las minas ricas en piedras ígneas que contenían Li. Sin embargo, por los altos costos de extracción de este elemento se diseñó un nuevo método de extracción a partir de los yacimientos de salmueras (F. L. Tabares, 2013). En el proceso de extracción de litio se presentan impurezas difíciles de separar, aunado a la gran cantidad de agua que se utiliza en su proceso de producción. Por esta razón se han propuesto sistemas de extracción líquido-líquido utilizando fundamentalmente líquidos iónicos como una alternativa de química verde. La tabla 2 resume algunos de los artículos en los cuales se ha reportado la extracción de Li.

Es interesante señalar que dada la naturaleza del ión litio (I) no existen sistemas acuosos bifásicos que puedan realizar la extracción de litio. Más bien este ion es utilizado en la fase salina para lograr la formación de las dos fases en este tipo de sistemas de extracción.

Tabla 2. Ejemplos de sistemas de extracción líquido-líquido reportados para la recuperación de Li.

Medio	Extractante	%R	Referencia
Acuoso-HCl	Tetrabutilamonio 2-etilhexil hidrógeno-2-etilhexilfosfonato ([N <sub>4444</sub> ] [EHEHP])	Sin HCl 94.61% Con HCl 64.50%	C. Shi <i>et al.</i> (2020)
Soluciones de salmuera con Mg(II)	1-butil-3-metilimidazolio bis (trifluorometilsulfonil)imida ([C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]) utilizando tri-n-butilfosfato (TBP) como extractante.	92.37%	C. Shi <i>et al.</i> (2016)
LiCl saturada con MgCl <sub>2</sub>	Ftalato de dioctilo (DOP), fosfato de tributilo (TBP) como extractante y FeCl <sub>3</sub> como coextractante	> 90% (40% (V/V) TBP y 20% (V/V) DOP)	L. Ji <i>et al.</i> (2016)
Acuoso	bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato de tetrabutilfosfonio ([P4444][BTMPP]) en tolueno	≈ 90% a pH6	C. Shi <i>et al.</i> (2017)a
Acuoso-Salino	3-metil-1-octilimidazolio tenoiltrifluoroacetona [Omim][TTA]	≈95%	C. Cai <i>et al.</i> (2021)
Acuoso	bis(2-etilhexil)-fosfato de tetrabutilamonio, [N4444][DEHP], y bis(2-etilhexil)-fosfato de tetraoctilamonio, [N8888][DEHP]	[N4444][DEHP]≈92 % [N8888][DEHP]≈80 %	C. Shi <i>et al.</i> (2017)b
Licores de óxido de cobalto de litio (LiCoO <sub>2</sub> )	Trihexiltetradecylphosphonium chloride IL (Cyphos IL-101)	Co = 90.5% Li = 86.2%	L. Xu <i>et al.</i> (2020)

## Vanadio

El vanadio puede formar diferentes complejos gracias a sus diferentes estados de oxidación, en especial cuando está en medios acuosos. Empleando de distribución de especies o de zonas de predominio en función del pH se pueden identificar fácilmente las especies de vanadio que se pueden formar en fase acuosa para cada estado de oxidación, a partir de lo cual es posible determinar el sistema de extracción más conveniente para la recuperación de vanadio (Olazabal, et al. 1992; Nguyen y Lee 2016).

En la Tabla 3 se hace un resumen de las últimas publicaciones sobre la recuperación de vanadio de diferentes medios acuosos. En la tabla se hace la diferencia entre los sistemas de extracción tradicionales, de aquellos que utilizan líquidos iónicos o bien sistemas acuosos bifásicos. En particular el sistema que utiliza un SAB compuesto por polietilenglicol de PM 1500 y un medio salino de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  se obtienen rendimientos de extracción elevados.

**Tabla 3.** Ejemplos de sistemas de extracción líquido-líquido reportados para la recuperación de V.

Medio	Extractante	%R	Referencia
<b>Extracción por disolventes tradicional</b>			
Medio sulfato	Éster mono-2-etilhexílico de ácido 2-etilhexilfosfónico (EHEHPA)	99.91%	Y. Ziwen <i>et al.</i> (2021)
Soluciones acuosas ácidas	Ácido diisooctilfosfínico (Cyanex 272) y trialkilamina (N235)	Cyanex 272 (12%) y N235 (8%) = 96.70%	H. Liu <i>et al.</i> (2019)
Acuoso	2-etil-1-hexanol	91.3%	S. M. Razavi <i>et al.</i> (2021)
Lixiviado-Acuoso	Éster mono-2-etilhexílico de ácido 2-etilhexilfosfónico (EHEHPA) al 5% (v / v)	=99.13% en tres etapas de extracción	Z. Cai <i>et al.</i> (2013)
<b>Sistemas de extracción con líquidos iónicos</b>			
Ácido sulfúrico	Cyphos IL 102 (bromuro de trihexil (tetradecil) fosfonio) diluido en tolueno	99.8%	R. Singh <i>et al.</i> (2018)
Lixiviado-Acuoso	Cyphos IL 104. Bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfinato de trihexil(tetradecil)fosfonio	95.17%	H. Mahandra <i>et al.</i> (2020)
<b>Extracción por sistemas acuosos bifásicos</b>			
Acuoso-Sulfato	Poli(etilenglicol) 2000 (PEG2000 al 20 wt%) y sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ al 9WT%) con éteres de etoxilato de octadecil amina como extractantes.	99.21%	T. Sun <i>et al.</i> (2019)
Acuoso-Sulfato	Poli(etilenglicol) 1500 (PEG1500 al 16.3 wt%) - nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ al 36 wt %) - $\text{H}_2\text{O}$	>70% en una etapa de extracción	M. I. Fedorova <i>et al.</i> (2020)
Salino	Poli(etilenglicol) 1500 - sulfato de amonio-agua	98% en una etapa de extracción	T. N. Simonova <i>et al.</i> (2014)

## Plata

La plata tiene una abundancia natural del 10% en la Tierra. Normalmente se le haya como mineral compuesto de arsénico, azufre, antimonio o cloro. Su forma más común se encuentra como sulfuros o sulfosales. Suele ser un recurso que se obtiene a partir de subproductos del cobre y plomo (Medina-Hernandez y Mejia-Silva, 2015). Los primeros indicios de utilización de la plata datan de 5000 años a.C. aunque se sabe que el trabajo de beneficio como tal comenzó alrededor del año 3000 a.C. en la región de Anatolia en la actual Turquía (The Silver Institute, 2021). En la antigüedad, las regiones de Grecia y España se convirtieron en los principales productores aunque nada cambió tanto la producción como el descubrimiento del Nuevo Mundo. Entre los años 1500 y 1800, Bolivia, Perú y México produjeron y comerciaron más del 85% del total mundial (The Silver Institute, 2021a).

Hoy en día la plata se destaca en su demanda de los metales preciosos debido a su producción para la industria minera, automotriz, fotográfica, infraestructura 5G, joyería, productos electrónicos y eléctricos debido a sus propiedades de conducción eléctrica y térmica. La plata también se utiliza en teléfonos celulares para reducir la propagación de bacterias o bien en ropa como un agente para eliminar malos olores (The Silver Institute, 2021b). Se calcula que la producción del metal aumentó un 3% en lo que va de la pandemia y este sigue aumentando, por lo que su recuperación de fuentes secundarias es muy importante debido a la alta demanda de este elemento. Los sistemas de extracción líquido-líquido de Ag utilizando la extracción por disolventes tradicional llamó fuertemente la atención, en donde los extractantes con átomos donadores de azufre fueron los que mostraron mejores capacidades de extracción (S. Facon *et al.*, 1993; K. C. Sole *et al.*, 1994; M. S. Alam *et al.*, 1997; Z. Gamiño-Arrollo *et al.*, 2008). La tabla 4 muestra algunos sistemas de extracción reportados para la recuperación de Ag, en donde se encuentran ya algunos trabajos que reportan la extracción utilizando líquidos iónicos. En el caso de sistemas acuosos bifásicos no se encontraron artículos que reporten la extracción de plata con estos sistemas.

Tabla 4. Ejemplos de sistemas de extracción líquido-líquido reportados para la recuperación de Ag.

Medio	Extractante	%R	Referencia
<b>Extracción por disolventes tradicional</b>			
<b>Acuoso-Cloruro</b>	N,N''-dimetil-N,N''-difenilditiomalonamida (DMDPHDTMA) y N,N''-dimetil-N,N''-diclohexilditiomalonamida (DMDCHDTMA)	97% con DMDCHDTMA	Ortet y Paiva (2010)
		80% con DMDPHDTMA	
<b>Acuoso-cloruro</b>	Extractantes comerciales con azufre: SFG-6R, MSP-8, Cyanex 302 y Cyanex 301 en EXXSOL D-80	Cyanex 302: >95% Cyanex 301: >95% MSP-8: >95% SFG-6R: 20% A 2 M de HCl	M. S. Alam <i>et al.</i> (1997)
<b>Acuoso-Nitratos</b>	Ácido bis (2-etilhexil) ditioposfórico (D2EHDTPA)	99%	Gamiño-Arrollo <i>et al.</i> (2021)
<b>Acuoso-Nitratos</b>	5,8-dietil-7-hidroxi-dodecan-6-oxima (LIX63)	>95% a 1M HNO3 y 1M LIX63	P. Sun <i>et al.</i> (2017)
<b>Sistemas de extracción con líquidos iónicos</b>			
<b>Acuosa ácida</b>	IL1:1-Methyl-1-[4,5-bis(methylsulfide)]pentyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide IL2:1-Methyl-1-[4,5-bis(methylsulfide)]pentyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide IL5: 1-Butyronitrile-1-methylpiperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide IL6: 1-Butyronitrile-4-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide	IL1:>90%	J. M. Lee (2012)
		IL2:>90%	
		IL5:>90%	
		IL6:>90%	
<b>Acuoso</b>	[C8linChol][NTf2] [C8ramChol][NTf2]	pH 5 98.6% [C8linChol][NTf2]	Rios-Vera <i>et al.</i> (2015)

## Elementos de las Tierras Raras

Los elementos de tierras raras (REE) es el grupo de 17 elementos que engloba 15 lantánidos más itrio y escandio. El europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, y lutecio pertenecen a los elementos pesados de tierras raras (HREE). En tanto que el lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio y samario son parte de los elementos ligeros de tierras raras (LREE). Se encuentran en el bloque f de la tabla periódica, a excepción del itrio y escandio, por lo que en ese orbital hay presencia de electrones. Debido a esto, las peculiaridades de los REE se explican fundamentalmente, como lo son los efectos luminiscentes y magnéticos y sus coloraciones rosadas, amarillas y verdes (Echeverri y Parra, 2019). Hoy en día es muy fácil encontrar en donde son utilizados principalmente como materia prima, la cual es extraída de la bastnacita que es un mineral fluorocarbonado de tierras raras y un mineral de fosfato conocido como la monacita, entre otras. A lo largo de los años, los lantánidos han aumentado el número de aplicaciones en donde pueden ser utilizados. Un ejemplo es el uso de praseodimio en el empleo de sus sales para colorear vidrios y esmaltes, así como en la producción de imanes permanentes y motores de aviación. Como el consumo de cada uno de los lantánidos crece con el surgimiento de nuevos materiales, se sufre una demanda con el acelerado desarrollo de industrias mundiales de alta tecnología. Las propiedades de los lantánidos son muy similares, por lo que su separación ha sido un reto. De las técnicas reportadas la extracción líquido-líquido es la que presenta mayor eficiencia en la separación de estos elementos de manera individual (Hidayah y Abidin, 2018). La tabla 5 muestra algunos ejemplos de sistemas de extracción reportados para la separación de tierras raras.



Tabla 5. Ejemplos de sistemas de extracción líquido-líquido reportados para la recuperación de lantánidos.

Medio Elemento	Extractante	%R	Referencia
<b>Extracción por disolventes tradicional</b>			
Acuoso-Cloruros Y(III)	ácido 3 - ((bis (2-etilhexiloxi) fosforil) propanoico (PPA) y ácido 3 - ((bis (2-etilhexiloxi) fosforil) -3-fenil-propanoico (PPPA)	97.20 %	G. Wu <i>et al.</i> 2021
Acuoso-Cloruros Nd(III) Dy(III) Y(III)	ácido di- (2-etilhexil) fosfórico (D 2EHFA) y ácido 2-etilhexilfosfónico mono-2 etilhexil ester (EHEHPA)	0.6 M D2EH PA=>90% 0.3M EHEH PA=>90% Y(III) y Dy(III)	M. Mohammadi <i>et al.</i> (2015)
Acuoso-ácido fosfórico Tb, Dy, Ho, Y, Er, Yb, Lu, La, Ce, Pr y Nd	TOPS 99 (equivalente al D2EHFA), éster mono-2-etilhexílico de ácido 2-etilhexilfosfónico (PC-88A) y bis (2,4,4-trimetilpentil) ácido fosfónico (Cyanex 272)	> 99% a [H3PO4] 0.2 M Selectivo a concentraciones mayores de ácido	S. Radhika <i>et al.</i> (2010)
<b>Sistemas de extracción con líquidos iónicos</b>			
HCl 0-1.2M Y(III)	líquido iónico bifuncional [m etil-trioctil amonio] [CA12] ([N1888] [CA12])	98,5% en 26 etapas de extracción	Y. Wang <i>et al.</i> (2016)
Acuoso Sc(III), La(III), Ce(III), Y(III), Nd(III), Sm(III), Gd(III), Dy(III), Ho(III), Yb(III) y Lu(III)	LI funcionalizado con PEG ([PEGm(mim)2][NTF2]2 (m=200, 400, 600)	> 96.8%	X. Guo <i>et al.</i> (2017)
<b>Extracción por sistemas acuosos bifásicos</b>			
(NH4)2SO4 -H2O Er(III), Tm(III), Yb(III) y Lu(III)	Cyanex272/PEG 2000	> 95%	Sui y Huang (2020)
Acuoso-NaNO3 Nd(III)	Nitrato de tetrabutilfosfonato ([P4444] [NO3]) utilizado para la formación de un ATPS con NaNO3	99.7%	Y. Chen <i>et al.</i> (2018)

## Arsénico

El arsénico (As) es un elemento natural de la corteza terrestre, se encuentra distribuido en todo el medio ambiente, es decir, está presente en el aire, el agua, la tierra y en organismos vivos (L. Gasque-Silva, 2013). Este elemento presenta propiedades físicas y químicas con más similitudes a las de un metal debido a su localización en la tabla periódica. Este metaloide se puede encontrar en su forma elemental como constituyente de compuestos químicos complejos, en rocas ígneas y sedimentarias, su presencia se da

principalmente en minerales sulfurados como la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), el realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ), el orpimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), la arsenolita ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), la mimetita ( $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{AsO}_4)_3$ ) y la cobaltita ( $\text{CoAsS}$ ) (L. Gasque-Silva, 2013). Como consecuencia del amplio uso del arsénico y sus derivados, estos compuestos ya se han logrado detectar en el medio ambiente, catalogando así al arsénico como un tóxico de preocupación mundial. El arsénico se moviliza en el medio ambiente a causa de la combinación química con otros elementos que sirven para producir actividad biológica. Como se mencionó antes, su procedencia naturalmente se debe a emisiones volcánicas, pero también se debe al desarrollo de actividades antropogénicas como la minería, la combustión de combustibles fósiles, uso de pesticidas, herbicidas y al curado de maderas (A. H. Welch *et al.*, 2000). La industria en general es responsable de la liberación de grandes cantidades de As y otros elementos al medio ambiente, los cuales son dispersados a través de suelos, agua, aire y productos alimenticios (V. Rodríguez, 2003). Por lo anterior diferentes metodologías han sido estudiadas para la recuperación del arsénico. Dado que esta especie se encuentra normalmente formando aniones (ya sea As(V) o bien As(III)) los métodos de extracción propuestos es extracción líquido-líquido es ya sea por medio de la extracción del ácido correspondiente por extractantes solvatantes así como con sistemas acuosos bifásicos; o bien por medio de la extracción del anión (intercambio iónico) utilizando líquidos iónicos. La tabla 6 muestra algunos ejemplos de los sistemas de extracción reportados para la recuperación de As.

**Tabla 6.** Ejemplos de sistemas de extracción líquido-líquido reportados para la recuperación de As.

Medio Especie	Extractante	%R	Referencia
<b>Extracción por disolventes tradicional</b>			
Acuoso- ácido sulfúrico  As(V)	Fosfato de tributilo y 1,2- octanodiol al 6% en peso en 2-etilhexanol	86.7% en 3 etapas	Jantunen <i>et al.</i> (2019)
<b>Extracción por sistemas acuosos bifásicos</b>			
Acuoso-Cloruro de colina As(III) As(V) Ácido dimetilarsínico (DMA)	Triton X y cloruro de colina	As(III)= 69.02% As(V)= 92.99% DMA=90.05%	J. Barros <i>et al.</i> (2020)
Acuoso ácido As(III)	L64 (mezcla de copolímeros de bloque) + $\text{Na}_2\text{SO}_4$ + $\text{H}_2\text{O}$ , extractante pirrolidín ditiocarbamato de amonio (APDC)	92.6%	R. C. Assis <i>et al.</i> (2019)

## Benzodiazepinas

Las benzodiazepinas (BDZ) son una familia farmacológica la cual se constituye de un grupo de fármacos psicotrópicos, lo que significa que actúan sobre el sistema nervioso central. Esta familia se utiliza en el tratamiento de la ansiedad, ya que de manera general tienen efecto ansiolítico, así como efecto hipnótico, anticonvulsivante, miorelajante e inductor de amnesia anterógrada. A pesar de que las benzodiazepinas son fármacos muy controlados, el mal desecho de estos productos y su abuso, han provocado que éstos lleguen al entorno y actualmente ya se han detectado en el ambiente. Si bien los fármacos no se consideraban como contaminantes de riesgo en el medio ambiente ya que se encontraban en concentraciones muy bajas, con el crecimiento en la población, la asequibilidad y el uso indiscriminado de medicamentos para mejorar la calidad de vida han provocado que los residuos se vuelvan altamente nocivos (I. E. López *et al.*, 2016). Por ejemplo, al diclofenaco se le atribuyó el descenso en la población de buitres ya que estas aves se alimentaban indirectamente con este fármaco (L. B. Morán, 2012). Por otro lado, los fármacos psicotrópicos como las benzodiazepinas, los cuales contienen un principio activo con alto potencial de abuso, pueden llegar eventualmente a convertirse en entidades persistentes en el ambiente (I. E. López *et al.*, 2016). De esta manera, el lorazepam ya se ha detectado en aguas superficiales,

subterráneas y, en algunos casos, en aguas tratadas para el consumo humano. Por lo anterior se requieren de técnicas de recuperación de este tipo de fármacos. Una de las técnicas con menor impacto en el medio ambiente, económica y fácil de aplicar a comparación de otras, es la de los sistemas bifásicos acuosos, la cual ha sido estudiada para la extracción de diferentes fármacos con buenos resultados. Sin embargo, no existen reportes en el caso de la recuperación de benzodiazepinas por lo que es una importante área de oportunidad.

## Conclusiones

Del análisis global de la información recopilada se encontró que muchos de los sistemas de extracción líquido-líquido reportados aún consideran el uso de disolventes orgánicos con elevada presión de vapor. Si bien cada vez son menos ese tipo de sistemas, ya que se reportan cada vez más el uso de líquidos iónicos como disolventes en donde pueden ser disueltos extractantes selectivos o bien funcionar ellos mismos como extractantes de las diferentes especies de interés. También se encontraron algunos reportes sobre el uso de extracción de fármacos y de algunos iones metálicos por medio de sistemas acuosos bifásicos. Sin embargo, en el caso de especies como las benzodiazepinas, este tipo de sistemas de extracción no ha sido reportado.

Los sistemas de extracción sustentables son un área de investigación que puede tener un impacto muy favorable para la mejora de la calidad de vida de la sociedad ya que no generan contaminación al ser aplicados como procesos de recuperación de contaminantes.

## Bibliografía/Referencias

- Alam, M. S., Inoue, K., Yoshizuka, K., Dong, Y., & Zhang, P. (1997). Solvent extraction of silver from chloride media with some commercial sulfur-containing extractants. *Hydrometallurgy*, 44(1-2), 245-254. doi:10.1016/s0304-386x(96)00053-9
- Albertsson, P.-Å. (1956). Chromatography and Partition of Cells and Cell Fragments. *Nature*, 177(4513), 771-774. doi:10.1038/177771a0
- Albertsson, P.-Å. (1958). Particle fractionation in liquid two-phase systems The composition of some phase systems and the behaviour of some model particles in them application to the isolation of cell walls from microorganisms. *Biochimica et Biophysica Acta*, 27, 378-395. doi:10.1016/0006-3002(58)90345-7
- Albertsson, P.-Å. (1995). *Aqueous Biphasic Separations: Biomolecules to Metal Ions*. Edited by R.D. Rogers and M.A. Eiteman, Plenum Press. New York. Pag. 21-30
- Assis, R. C., de Araújo Faria, B. A., Caldeira, C. L., Mageste, A. B., de Lemos, L. R., & Rodrigues, G. D. (2019). Extraction of arsenic (III) in aqueous two-phase systems: A new methodology for determination and speciation analysis of inorganic arsenic. *Microchemical Journal*. doi: 10.1016/j.microc.2019.03.058
- Cai, C., Hanada, T., Fajar, A., Goto, M. (2021). An ionic liquid extractant dissolved in an ionic liquid diluent for selective extraction of Li(I) from salt lakes. *Desalination*, 509. Doi: 10.1016/j.desal.2021.115073
- Cai, Z., Feng, Y., Li, H., & Zhou, Y. (2013). Selective Separation and Extraction of Vanadium (IV) and Manganese (II) from Co-leaching Solution of Roasted Stone Coal and Pyrolusite via Solvent Extraction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(38), 13768-13776. doi:10.1021/ie401635m
- Chen, Y., Wang, H., Pei, Y., & Wang, J. (2018). A green separation strategy for neodymium (III) from cobalt (II) and nickel (II) using an ionic liquid-based aqueous two-phase system. *Talanta*, 182, 450-455. doi: 10.1016/j.talanta.2018.02.018
- Contreras-Cadena, D. A., Gómez-Pech, C., Rangel-García, M., Ruiz-Hernández, A., Martínez-Bulit, P., ñ., , , .m, Barba-Behrens, N. (2014). La importancia del vanadio en los seres vivos. *Educación Química*, 25, 245-253. doi:10.1016/s0187-893x(14)70564-6
- Cotton F. A. y Wilkinson G. (1969)a. *Química Inorgánica Avanzada*. México: Limusa-Wiley, S. A. Tercera edición, pag. 253-257.
- Cotton F.A. y Wilkinson G. (1969)b. *Química Inorgánica Avanzada*. Editorial Limusa-Wiley. Tercera edición, pag. 841-851.

- Cox, M., Rydberg, J. (2004). Introduction to solvent extraction. En 'Solvent extraction, principles and practices'. Cap. 1. Editores Rydberg J, Musikas C, Choppin GR, Cox M. 2a ed. New York: Marcel Dekker.
- Diamond, R. M., Tuck, D. G. (1960). Extraction of inorganic compounds into organic solvents. En 'Progress in Inorganic Chemistry', vol.II, pag. 109-192 Editado por F. Albert Cotton. Interscience Publishers, Inc.
- Dietz, M. L. (2006). Ionic Liquids as Extraction Solvents: Where do We Stand? *Separation Science and Technology*, 41(10), 2047-2063. doi:10.1080/01496390600743144
- Dietz, M. L., Hawkins, C. A. (2020). Metal Ion Extraction With Ionic Liquids. *Liquid-Phase Extraction*, 539-564. doi:10.1016/b978-0-12-816911-7.00018-9
- Echeverri L, F., & Parra B., J. J. (2019). Los lantánidos: ni tierras ni raras. *Revista de La Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 43(167), 291. doi:10.18257/raccefyn.917
- Facon, S.; Avila Rodriguez, M.; Cote, G.; Bauer, D. (1993). General properties of bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid (CYANEX 301) in acidic liquid-liquid extraction systems. *Proc. ISEC, London; Logsdail, D.H., Slater, M.J., Eds.* 557-564.
- Fedorova, M. I., Levina, A. V., Zakhodyaeva, Y. A., & Voshkin, A. A. (2020). Interphase Distribution of V(IV) in the Polyethylene Glycol 1500-Sodium Nitrate-Water System. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 54(4), 604-609. doi:10.1134/s0040579520040211
- Flett, D. S. (2005). Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690(10), 2426-2438. doi: 10.1016/j.jorganchem.2004.11.037
- Gamiño Arroyo, Z., Stambouli, M., Pareau, D., Buch, A., Durand, G., & Avila Rodriguez, M. (2008). Thiosubstituted Organophosphorus Acids as Selective Extractants for Ag(I) from Acidic Thiourea Solutions. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 26(2), 128-144. doi:10.1080/07366290801904855
- Gamiño-Arroyo, Z., Pareau, D., Buch, A., Gomez-Castro, F. I., Sanchez-Cadena, L. E., Stambouli, M., El Bekri, J., Avila-Rodriguez, M. (2021). Design of Multistage Extraction System for Simultaneous Separation of Silver and Gold from Thiourea Solutions. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 164, art. no. 108391. DOI: 10.1016/j.cep.2021.108391
- Gasque Silva, L. (2013). Arsénico, el elemento inclasificable. *Educación Química*, 24, 495-500. doi:10.1016/s0187-893x(13)72519-9
- Grilo, A. L., Raquel Aires-Barros, M., Azevedo, A. M. (2014). Partitioning in Aqueous Two-Phase Systems: Fundamentals, Applications and Trends. *Separation & Purification Reviews*, 45(1), 68-80. doi:10.1080/15422119.2014.983128
- Guo, X., Yao, W., Chen, Y., Fan, J., Zhao, Y., & Wang, J. (2017). PEG-functionalized ionic liquids: A class of liquid materials for highly efficient extraction of rare earth metals from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 236, 308-313. doi: 10.1016/j.molliq.2017.04.044
- Hidayah, N. N., & Abidin, S. Z. (2018). The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review. *Minerals Engineering*, 121, 146-157. doi: 10.1016/j.mineng.2018.03.018
- Huddleston, J. G., Willauer, H. D., Swatoski, R. P., Visser, A. E., & Rogers, R. D. (1998). Room temperature ionic liquids as novel media for "clean" liquid-liquid extraction. *Chem. Commun.*, (16), 1765-1766. doi:10.1039/a803999b
- Iqbal, M., Tao, Y., Xie, S., Zhu, Y., Chen, D., Wang, X., Huang, L., Peng, D., Sattar, A., Shabbir, M., Hussain, H., Ahmed, S., Yuan, Z. (2016). Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications. *Biological Procedures Online*, 18(1). doi:10.1186/s12575-016-0048-8
- Jantunen, N., Virolainen, S., Latostenmaa, P., Salminen, J., Haapalainen, M., & Sainio, T. (2019). Removal and recovery of arsenic from concentrated sulfuric acid by solvent extraction. *Hydrometallurgy*. doi: 10.1016/j.hydromet.2019.05.008
- Ji, L., Hu, Y., Li, L., Shi, D., Li, J., Nie, F., ... Liu, Z. (2016). Lithium Extraction with a Synergistic System of Dioctyl Phthalate and Tributyl Phosphate in Kerosene and FeCl<sub>3</sub>. *Hydrometallurgy*, 162, 71-78. doi: 10.1016/j.hydromet.2016.02.018
- Juliana Barros e Silva, S., Max Dias Ferreira, G., Pereira Neves, H., Rodrigues de Lemos, L., Dias Rodrigues, G., & Barbosa Mageste, A. (2020). Use of aqueous two-phase systems formed by Triton X and choline chloride for extraction of organic and inorganic arsenic. *Separation and Purification Technology*, 118082. doi: 10.1016/j.seppur.2020.118082

- Liu, H., Zhang, Y., Huang, J., Liu, T., & Luo, D. (2019). A synergistic approach for separating vanadium and impurities in black shale acid leaching solution using a mixture of Cyanex272 and N235. *Separation and Purification Technology*, 215, 335–341. doi: 10.1016/j.seppur.2018.12.088
- López, I. E., Vallejo, B. M., Plazas, C. E., Gómez, L. M., & Barbosa, H. de J. (2016). Estudio del impacto ambiental de medicamentos de control especial en Bogotá, Colombia. Caso de estudio: Lorazepam. *Gestión y Ambiente*, 19(1), 34–47. <https://www.redalyc.org/pdf/1694/169446378002.pdf>
- Mahandra, H., Singh, R., & Gupta, B. (2020). Recovery of Vanadium(V) from Synthetic and Real Leach solutions of Spent Catalyst by Solvent Extraction Using Cyphos IL 104. *Hydrometallurgy*, 105405. doi: 10.1016/j.hydromet.2020.105405
- Marcus, Y. (1963). Solvent Extraction of Inorganic Species. *Chemical Reviews*, 63(2), 139–170. doi:10.1021/cr60222a004
- Mohammadi, M., Forsberg, K., Kloo, L., Martínez De La Cruz, J., & Rasmuson, Å. (2015). Separation of ND(III), DY(III) and Y(III) by solvent extraction using D2EHPA and EHEHPA. *Hydrometallurgy*, 156, 215–224. doi: 10.1016/j.hydromet.2015.05.004
- Morán, L. B. (2012). Impacto de la presencia de desechos sólidos en las zonas de manglar. *Revista Vinculando*. <https://vinculando.org/ecologia/impacto-de-la-presencia-de-desechos-solidos-en-las-zonas-de-manglar.html>
- Narbutt, J. (2020). Fundamentals of Solvent Extraction of Metal Ions. *Liquid-Phase Extraction*, 121–155. doi:10.1016/b978-0-12-816911-7.00004-9
- Nguyen, T. H., & Lee, M. S. (2016). A review on the separation of molybdenum, tungsten, and vanadium from leach liquors of diverse resources by solvent extraction. *Geosystem Engineering*, 19(5), 247–259. doi:10.1080/12269328.2016.1186577
- Olazabal, M. A., Orive, M. M., Fernández, L. A., Madariaga, J. M. (1992). Selective extraction of vanadium (V) from solutions containing molybdenum (VI) by ammonium salts dissolved in toluene. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10(4), 623–635. doi:10.1080/07366299208918125
- Ortet, O., & Paiva, A. P. (2010). Liquid-Liquid Extraction of Silver From Chloride Media by N,N'-Tetrasubstituted Dithiomalonamide Derivatives. *Separation Science and Technology*, 45(8), 1130 - 1138. doi:10.1080/01496391003697408
- Paiva, A. P. (2000). Review of recent solvent extraction studies for recovery of silver from aqueous solutions. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 18(2), 223–271. doi:10.1080/07366290008934680.
- Peligot, E. (1842). Untersuchungen über das Uran. *Annalen Der Chemie Und Pharmacie*, 41(2), 141–150. doi:10.1002/jlac.18420410204
- Radhika, S., Kumar, B. N., Kantam, M. L., & Reddy, B. R. (2010). Liquid-liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents. *Separation and Purification Technology*, 75(3), 295–302. doi: 10.1016/j.seppur.2010.08.018
- Ramírez-Sagaón D.M., Báez J.E. y Jiménez-Halla J.O.C. (2019). La Historia del Descubrimiento del Vanadio (Elemento 23). *Naturaleza y Tecnología*. 6(2), 32–38.
- Razavi, S. M., Haghtalab, A., RezaKhanchi, A. (2021). Optimization of vanadium(V) extraction by 2-ethyl-1-hexanol and the study of extraction reaction mechanism. *Minerals Engineering*, 170. Doi: 10.1016/j.mineng.2021.106984
- Rios-Vera, R. M., Sirieix-Plénet, J., Gaillon, L., Rizzi, C., Ávila-Rodríguez, M., Cote, G., & Chagnes, A. (2015). Physicochemical properties of novel cholinium ionic liquids for the recovery of silver from nitrate media. *RSC Advances*, 5(95), 78268–78277. doi:10.1039/c5ra14101j
- Ritcey, G. M. (2006). Solvent extraction in hydrometallurgy: Present and future. *Tsinghua Science and Technology*, 11(2), 137–152. doi:10.1016/s1007-0214(06)70168-7
- Rito-Palomares, M. (2004). Practical application of aqueous two-phase partition to process development for the recovery of biological products. *Journal of Chromatography B*, 807(1), 3–11. doi: 10.1016/j.jchromb.2004.01.008
- Rodríguez, V. (2003). The effects of arsenic exposure on the nervous system. *Toxicology Letters*, 145(1), 1–18. doi:10.1016/s0378-4274(03)00262-5
- Rogers, R. D., Bond, A. H., & Bauer, C. B. (1993). Metal Ion Separations in Polyethylene Glycol-Based Aqueous Biphasic Systems. *Separation Science and Technology*, 28(5), 1091–1126. doi:10.1080/01496399308018023

- Ronco, N. R., Gagliardi, L. G., & Castells, C. B. (2020). Aqueous-Organic Biphasic Systems: Extraction of Organic Compounds. *Liquid-Phase Extraction*, 91-119. doi:10.1016/b978-0-12-816911-7.00003-7
- Shi, C., Li, H., Liu, B., Qin, Y., & Song, G. (2020). Solvent extraction of lithium from aqueous solution using an ammonium ionic liquid. *Journal of Molecular Liquids*, 112756. doi: 10.1016/j.molliq.2020.112756
- Shi, C., Jing, Y., & Jia, Y. (2016). Solvent extraction of lithium ions by tri-n-butyl phosphate using a room temperature ionic liquid. *Journal of Molecular Liquids*, 215, 640-646. doi: 10.1016/j.molliq.2016.01.025
- Shi, C., Jing, Y., Xiao, J., Wang, X., & Jia, Y. (2017)a. Liquid-liquid extraction of lithium using novel phosphonium ionic liquid as an extractant. *Hydrometallurgy*, 169, 314-320. doi: 10.1016/j.hydromet.2017.02.015
- Shi, C., Jing, Y., Xiao, J., Wang, X., Yao, Y., & Jia, Y. (2017)b. Solvent extraction of lithium from aqueous solution using non-fluorinated functionalized ionic liquids as extraction agents. *Separation and Purification Technology*, 172, 473-479. doi: 10.1016/j.seppur.2016.08.034
- Simonova, T. N., & Dubrovina, V. A. (2014). Separation of vanadium (IV) from vanadium(V) and its determination in the presence of thiocyanate ions using two-phase aqueous systems. *Journal of Analytical Chemistry*, 69(9), 845-850. doi:10.1134/s1061934814070132
- Singh, R., Mahandra, H., & Gupta, B. (2018). Cyphos IL 102 assisted liquid-liquid extraction studies and recovery of vanadium from spent catalyst. *Minerals Engineering*, 128, 324-333. doi: 10.1016/j.mineng.2018.09.003
- Sole, K. C., Ferguson, T. L., & Hiskey, J. B. (1994). Solvent extraction of silver by Cyanex 272, Cyanex 302 and Cyanex 301. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 12(5), 1033-1050. doi:10.1080/07366299408918252
- Sui, N., & Huang, K. (2020). A new strategy of three-liquid-phase partitioning for stripping of heavy rare earths from the loaded organic phase. *Separation and Purification Technology*, 251, 117386. doi:10.1016/j.seppur.2020.117386
- Sun, T., Pan, Y., Sun, X., & Zhang, Y. (2019). Recovery of vanadium using an aqueous two-phase system consisting of poly(ethylene glycol) 2000 and sodium sulfate. *Hydrometallurgy*, 189, 105135. doi: 10.1016/j.hydromet.2019.105135
- Swain, B. (2017). Recovery and recycling of lithium: A review. *Separation and Purification Technology*, 172, 388-403. doi: 10.1016/j.seppur.2016.08.031
- Tabares, F. L. (2013). *Lithium: Technology, Performance and Safety*. New York: Nova Science Publishers. Pag: 1
- The Silver Institute. (2021)a. Silver in History. <http://www.silverinstitute.org/site/silver-essentials/silver-in-history/> (accesado el 20 junio de 2021).
- The Silver Institute. (2021)b. Silver supply and demand. <https://www.silverinstitute.org/silver-supply-demand/> (accesado el 20 junio de 2021).
- Walden, P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull Acad Imper Sci. St-Petersbourg*, 8:405-22.
- Wang, Y., Huang, C., Li, F., Dong, Y., Zhao, Z., & Sun, X. (2016). The development of sustainable yttrium separation process from rare earth enrichments using bifunctional ionic liquid. *Separation and Purification Technology*, 162, 106-113. doi: 10.1016/j.seppur.2016.01.042
- Welch, A. H., Westjohn, D. B., Helsel, D. R., & Wanty, R. B. (2000). Arsenic in Ground Water of the United States: Occurrence and Geochemistry. *Ground Water*, 38(4), 589-604. doi:10.1111/j.1745-6584.2000.tb00251.x
- Welton, T. (2018). Ionic liquids: a brief history. *Biophysical Reviews*, 10(3), 691-706. doi:10.1007/s12551-018-0419-2
- Wennersten, D. (2004). Extraction of Organic Compounds. En 'Solvent extraction, principles and practices'. Cap. 10. Editores Rydberg J, Musikas C, Choppin GR, Cox M. 2a ed. New York: Marcel Dekker.
- Wilkes, J. S., Levisky, J. A., Wilson, R. A., & Hussey, C. L. (1982). Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorganic Chemistry*, 21(3), 1263-1264. doi:10.1021/ic00133a078
- Wilkes, J. S., Zaworotko, M. J. (1992). Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (13), 965. doi:10.1039/c39920000965
- Wu, G., Zhang, Z., Li, Y., Liao, W. (2021). Extraction and separation of yttrium from other rare earths in chloride medium by phosphorylcarboxylic acids. *Journal of Rare Earths*. Doi: 10.1016/j.jre.2021.06.003

- Xu, L., Chen, C., & Fu, M.-L. (2020). Separation of cobalt and lithium from spent lithium-ion battery leach liquors by ionic liquid extraction using Cyphos IL-101. *Hydrometallurgy*, 105439. doi: 10.1016/j.hydromet.2020.105439
- Ziwen Y., Manxing H., Guixuan W., Jie L., Qifeng W. y Xiulian R. (2021). Recovery of vanadium and chromium from leaching solution of sodium roasting vanadium slag by stepwise separation using amide and EHEHPA. *Separation and Purification Technology*. doi: 10.1016/j.seppur.2021.118741
- Zvarova, T. I., Shkinev, V. M., Vorob'eva, G. A., Spivakov, B. Y., & Zolotov, Y. A. (1984). Liquid-liquid extraction in the absence of usual organic solvents: Application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer. *Mikrochimica Acta*, 84(5-6), 449-458. doi:10.1007/bf01197159.