



**Universidad  
de La Laguna**

---

Escuela Superior de Ingeniería y Tecnología  
Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica

**Análisis de la viabilidad de las ciclodextrinas  
para la depuración de aguas residuales**

Grado en Ingeniería Química Industrial

Trabajo Fin de Grado realizado por  
David Pérez Francisco

Bajo la supervisión de los tutores  
Oliver Díaz López  
Elisabet Segredo Morales

Septiembre 2022

D. Oliver Díaz López y Dña. Elisabet Segredo Morales, tutores del presente Trabajo Fin de Grado.

**INFORMAN** que el presente Trabajo de Fin de Grado “Análisis de la viabilidad de las ciclodextrinas para la depuración de aguas residuales”, ha sido realizado, bajo su dirección, por el alumno D. David Pérez Francisco, en la Sección de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de La Laguna. Y autorizan su presentación para que sea admitido por la Comisión de Trabajo de Fin de Grado, para su defensa y obtención del título de Graduado en Ingeniería Química Industrial.

En San Cristóbal de La Laguna, a 16 de septiembre de 2022.

Firmado por SEGREDO  
MORALES ELISABET -  
\*\*\*2563\*\* el día 16/09/2022 con  
un certificado emitido por AC  
FNMT Usuarios

Fdo. Oliver Díaz López

Fdo. Elisabet Segredo Morales

# Índice

1. Contaminantes emergentes.....	11
1.1. Introducción.....	11
1.2. Tipos de contaminantes emergentes en el agua. ....	11
1.2.1. Pesticidas o plaguicidas.....	11
1.2.2. Productos farmacéuticos.....	14
1.2.3. Drogas ilícitas.....	15
1.2.4. Hormonas esteroides .....	15
1.2.5. Otros compuestos procedentes del “Estilo de vida” .....	15
1.2.6. Cuidado personal.....	16
1.2.7. Surfactantes .....	16
1.2.8. Productos para tratamientos de aguas .....	16
1.2.9. Aditivos industriales y subproductos.....	17
1.2.10. Retardantes de llama/fuego .....	17
1.2.11. Aditivos alimentarios .....	17
1.3. Tratamientos para la eliminación de contaminantes emergentes .....	18
1.3.1. Tratamientos fisicoquímicos.....	18
1.3.2. Ultrafiltración .....	18
1.3.3. Oxidación .....	19
1.3.4. Empleo de adsorbentes .....	19
1.3.5. Tratamientos Biológicos convencionales .....	19
1.3.6. Biorreactores de membrana .....	20
1.3.7. Oxidación avanzada .....	20
2. Metales pesados. ....	20
2.1. Introducción y características .....	20
2.2. Métodos de tratamiento .....	21
2.2.1. Filtración por membranas.....	21
2.2.2. Intercambio iónico.....	22
2.2.3. Adsorción .....	22
2.2.4. Precipitación química .....	23
2.2.5. Oxidación- reducción .....	23
3. Aguas residuales en la industria textil.....	23
3.1. Introducción al sector textil.....	23
3.2. Procesos utilizados en la industria textil .....	24
3.3. Características del agua residual procedente de la industria textil .....	25
3.3.1. Color.....	26

3.3.2.	Sólidos Disueltos Totales (SDT) y Sólidos en Suspensión Totales (SST).....	26
3.3.3.	DBO <sub>5</sub> y DQO.....	26
3.3.4.	Metales tóxicos.....	26
3.3.5.	Otros compuestos .....	26
3.4.	Principales tratamientos empleados para la eliminación de tintes.....	27
4.	Las ciclodextrinas.....	29
4.1.	Definición .....	29
4.2.	Propiedades físico-químicas de las ciclodextrinas.....	29
5.	Enfoque del estudio y objetivos.....	31
6.	Metodología .....	31
6.1.	Scopus.....	31
6.2.	VOSviewer .....	32
6.2.1.	Metodología de trabajo en el VOSviewer.....	34
6.3.	Scimago Journal and Country Rank (SJR).....	35
6.4.	CiteScore .....	35
7.	Estudio bibliométrico.....	35
7.1.	Introducción.....	35
7.2.	Evolución temporal .....	38
7.3.	Tipos, áreas e idioma de publicación.....	38
7.4.	Revistas.....	40
7.5.	Países y sus temas principales .....	44
7.6.	Instituciones y citas .....	46
7.7.	Palabras clave .....	49
8.	Revisión de patentes.....	51
8.1.	Introducción.....	51
8.2.	Método de análisis de patentes .....	52
8.3.	Análisis de las Patentes .....	52
9.	Marco normativo.....	53
10.	Aplicaciones de las ciclodextrinas.....	57
10.1.	Recuperación de productos farmacéuticos de las aguas residuales industriales	
	57	
10.1.1.	Introducción.....	57
10.1.2.	Capacidad de adsorción de las ciclodextrinas.....	58
10.1.3.	Proceso de desorción .....	62
10.1.4.	Análisis del equilibrio de adsorción .....	62
10.2.	Recuperación de metales de las aguas residuales industriales .....	64

10.2.1.	Introducción.....	64
10.2.2.	Capacidad de adsorción de las ciclodextrinas.....	65
10.2.3.	Efecto del pH.....	65
10.2.4.	Efecto de la cinética de adsorción. ....	67
10.2.5.	Análisis del equilibrio de adsorción .....	68
10.2.6.	Regeneración.....	72
10.3.	Recuperación de tintes de las aguas residuales industriales.....	74
10.3.1.	Introducción.....	74
10.3.2.	Capacidad de adsorción de las ciclodextrinas.....	74
10.3.3.	Efecto del pH.....	76
10.3.4.	Efecto de la cinética de adsorción .....	76
10.3.5.	Análisis del equilibrio de adsorción .....	80
10.3.6.	Regeneración.....	84
11.	Conclusiones .....	86
12.	Conclusions .....	87
13.	Bibliografía .....	88

## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Gasto de agua en la fabricación de diferentes textiles (Garrido, 2013) .....	24
<b>Figura 2.</b> Distribución relativa del uso de las ciclodextrinas en el ámbito farmacéutico. HP: Hidroxipropil, SBE: Sulfobutiléter, RMCD: ciclodextrina metilada aleatoriamente.....	31
<b>Figura 3.</b> Pestaña para la elección del análisis y método de conteo .....	34
<b>Figura 4.</b> Relación entre la cienciometría y la infometría dando lugar a la bibliometría. (Ardanuy 2012) .....	36
<b>Figura 5.</b> Evolución de la producción científica mundial en el tratamiento de las aguas residuales con ciclodextrinas acorde a A) Documentos publicados B) Ratio de autores y documentos. ....	39
<b>Figura 6.</b> Distribución y evolución de las principales categorías incluidas en el tratamiento de las aguas residuales con las ciclodextrinas.....	40
<b>Figura 7.</b> Numero de publicaciones por revista acorde a la ley de Lotka .....	41
<b>Figura 8.</b> Distribución geográfica de la producción científica en el tratamiento de aguas residuales con las ciclodextrinas. ....	45
<b>Figura 9.</b> Distribución geográfica de la producción científica en el tratamiento de aguas residuales con las ciclodextrinas obtenido usando VOSviewer software. ....	45
<b>Figura 10.</b> Top 20 instituciones con mayor producción científica en el tratamiento con ciclodextrinas de las aguas residuales .....	47
<b>Figura 11.</b> Evolución temporal de las palabras claves usando VOSviewer software. ....	51
<b>Figura 12.</b> Eficiencia de eliminación en función de la dosis de adsorbente para “a” el ibuprofeno; y “b” la pimavanserina (“a” Skwierawska, A. et al., 2021; “b” Hemine et al., 2020) .....	59
<b>Figura 13.</b> Efecto en la capacidad de adsorción del tiempo de contacto para “a” el ibuprofeno y “b” la pimavanserina (“a” Skwierawska, A. et al., 2021; “b” Hemine et al., 2020) .....	60
<b>Figura 14.</b> Efecto del pH en la capacidad de adsorción de “a” ibuprofeno y “b” pimavanserina (“a” Skwierawska, A. et al., 2021; “b” Hemine et al., 2020) .....	61
<b>Figura 15.</b> Comparación de la eficiencia de tratamiento del ibuprofeno (Skwierawska et al., 2021) .....	62
<b>Figura 16.</b> Eficacia de eliminación según el pH: “a” cadmio y mercurio; “b” plomo, cadmio y manganeso; “c” cobre; “d” cromo, plomo, zinc y cobre; “e” plomo, cadmio y níquel; y “f” plomo (“a” Verma et al., 2022; “b” Zhang et al., 2019; “c” Chen et al., 2020; “d” Hu et al., 2020; “e” Badruddoza et al., 2013; “f” J. Liu et al., 2022) .....	66
<b>Figura 17.</b> Análisis cinéticos “a” plomo, cadmio y manganeso; “b” cadmio y mercurio (“a” Zhang et al., 2019; “b” Verma et al., 2022) .....	69
<b>Figura 18.</b> Gráficas de los diferentes modelos de isotermas según el estudio: cromo, plomo, zinc y cobre (Hu et al., 2020) .....	71
<b>Figura 19.</b> Eficiencia de regeneración para los distintos tratamientos: “a” mercurio; “b” plomo, cadmio y manganeso; “c” cromo, plomo, zinc y cobre; “d” y “e” plomo, cadmio y níquel; “f” cobre; y “g” plomo (“a” Verma et al., 2022; “b” Zhang et al., 2019; “c” Hu et al., 2020; “d” y “e” Badruddoza et al., 2013; “f” Chen et al., 2020; “g” J. Liu et al., 2022).....	73
<b>Figura 20.</b> Eficacia de eliminación según el pH: “a” MB; “b” MB y BPA; “c” BPA; “d” MO; “e” BR; y “f” rodamina (“a” Fan et al., 2013; “b” Yuan et al., 2020; “c” V.K. Gupta et al., 2017; “d” Y. Zhou et al., 2018; “e” y “f” Li et al., 2020) .....	77
<b>Figura 21.</b> Análisis cinéticos “a” y “b” MB; “c” y “d” MB y BPA; “e” y “f” BR (“a” y “b” Fan et al., 2013; “c” y “d” Yuan et al., 2020; “e” y “f” Li et al., 2020).....	79
<b>Figura 22.</b> Graficas de los diferentes modelos de isotermas según el estudio: “a” MB; “b” BPA; “c” y “d” MB y BPA; “e” y “f” BR; y “f” y “h” rodamina (“a” Fan et al., 2013; “b” V.K. Gupta et al., 2017; “c” y “d” Yuan et al., 2020; “e”, “f”, “g” y “h” Li et al., 2020).....	83

**Figura 23.** Eficiencia de regeneración para los distintos tratamientos: “a” MB; “b” MB; “c” BPA; “d” MO, MB y BPA (“a” Fan et al., 2013; “b” y “c” Yuan et al., 2020; “d” Y. Zhou et al., 2018). ..... 85

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Clasificación de plaguicidas según la toxicidad.....	12
<b>Tabla 2.</b> Clasificación de los plaguicidas según su vida media de efectividad .....	13
<b>Tabla 3.</b> Clasificación de los plaguicidas, según la familia química.....	13
<b>Tabla 4.</b> Características del agua residual promedio en el sector textil (Mostafa, 2015) .....	27
<b>Tabla 5.</b> Propiedades físico-químicas de las CDs nativas .....	30
<b>Tabla 6.</b> Top 15 Revistas y sus métricas año 2022.....	42
<b>Tabla 7.</b> Top 10 manuscritos más citados .....	43
<b>Tabla 8.</b> Top 5 países y sus colaboraciones internacionales .....	46
<b>Tabla 9.</b> Top 6 autores más productivos en base al número de documentos encontrados en la búsqueda.....	47
<b>Tabla 10.</b> Top 5 instituciones y sus palabras claves más usadas .....	48
<b>Tabla 11.</b> Top 20 palabras relacionadas con el tratamiento de aguas residuales con ciclodextrinas .....	50
<b>Tabla 12.</b> Normas de calidad ambiental para las sustancias contaminantes (Real Decreto 817/2015) .....	56
<b>Tabla 13.</b> Máxima concentración de efluentes permitidos a verter.....	56
<b>Tabla 14.</b> Concentraciones y rendimientos mínimos de los procesos de depuración.....	57
<b>Tabla 15.</b> Parámetros de las cinéticas de adsorción de los diferentes estudios ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich. (Skwierawska et al., 2021; Hemine et al., 2020) .....	63
<b>Tabla 16.</b> Parámetros de las cinéticas de adsorción de los diferentes estudios ajustados a los modelos de Halsey e Hill. (Skwierawska et al., 2021).....	63
<b>Tabla 17.</b> Parámetros de las cinéticas de adsorción de los diferentes estudios ajustado al modelo de Sips. (Skwierawska, A. et al., 2021).....	64
<b>Tabla 18.</b> Parámetros de la cinética de adsorción ajustado a los modelos de primer y segundo orden.....	68
<b>Tabla 19.</b> Parámetros de las cinéticas de adsorción de los diferentes estudios ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich. ....	70
<b>Tabla 20.</b> Parámetros de las cinéticas de adsorción de los diferentes estudios ajustados a los modelos de Sips y Temkin. ....	71
<b>Tabla 21.</b> Parámetros de la cinética de adsorción ajustada a los modelos de primer y segundo orden.....	78
<b>Tabla 22.</b> Parámetros de las cinéticas de adsorción de los diferentes estudios ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich. ....	80
<b>Tabla 23.</b> Parámetros de las cinéticas de adsorción de los diferentes estudios ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich. ....	81
<b>Tabla 24.</b> Parámetros de las cinéticas de adsorción de los diferentes estudios ajustados a los modelos de Sips y Temkin .....	82



## Resumen

En este Trabajo Fin de Grado se realiza un análisis acerca del uso de las ciclodextrinas para el tratamiento de aguas residuales.

Los trabajos analizados forman parte de un estudio bibliométrico realizado en *Scopus*, utilizando “Cyclodextrin”, “Wastewater” y “Removal” como palabras clave. La búsqueda se ajusta en el periodo entre 1999 y 2022, destacando un aumento de publicaciones con el tiempo y dando lugar a los 295 documentos analizados. La mayoría de los estudios analizados son artículos ocupando un 90% del total lo que indica que es un tema en auge. Por otro lado, si se analizan las palabras con mayor ocurrencia en los estudios encontramos adsorción, ciclodextrinas y tratamiento de aguas. Las instituciones más productivas se ubican en China, y la que mayor número de documentos ha publicado es el Ministerio de Educación de China. Se observa una relación baja entre los países.

El análisis de las palabras clave permite afirmar que el uso de las ciclodextrinas para el tratamiento de las aguas residuales se ha centrado en la adsorción de fármacos, metales pesados y tintes. Entre los productos farmacéuticos más destacados encontramos el ibuprofeno y la pimavanserina, para ambos se valoró y estudió su capacidad de adsorción, la cual aumenta con el valor de la dosis del adsorbente, por otro lado, el pH para cada uno de los tratamientos es diferente, entre 2-3 para el ibuprofeno y de 4-6 para la pimavanserina. Por último, ambos adsorbentes pueden ser reutilizados, el ibuprofeno posee una característica concreta, la capacidad de adsorción aumenta con el paso de los ciclos a diferencia del resto de tratamientos.

A diferencia del caso anterior para el análisis de los metales hay mayor cantidad de productos estudiados: el cobre (Cu(II)), el cadmio (Cd(II)), el mercurio (Hg(II)), el cromo (Cr(III)), el plomo (Pb(II)), el zinc (Zn(II)), el níquel (Ni(II)) y el manganeso (Mn(II)). De manera similar al caso anterior se estudia la capacidad de adsorción según el pH que debe oscilar entre 2 y 6 para no que no precipite el metal, además la capacidad de adsorción aumenta acorde a un aumento del pH hasta volverse estable, la cinética de la adsorción y el ajuste de las isotermas dependerá de la concentración inicial del metal, así como la ciclodextrina con la que se trata. Y la reutilización se considera viable en todos los casos mostrados.

Por último, se hizo un estudio sobre los tintes más comunes: azul de metileno (MB), bisphenol A (BPA), naranja de metileno (MO), rodamina, rojo básico 46 (BR),  $\beta$ -naphthol (BN), violeta cristal (CV), safranina (SO) y verde de malaquita (MG). Se estudiaron los mismos parámetros, pero con distintos baremos en algunos casos, el pH podía llegar hasta 12 produciéndose un aumento constante en la adsorción de manera genérica. La cinética y las isotermas le ocurre lo mismo que a los metales, varía según la cantidad tratada y la ciclodextrina usada. Por último, la reutilización

es viable en todos los casos estudiados, pero no ha de coincidir que la ciclodextrina que produzca una mejor reutilización sea la más adecuada en el resto del proceso.

## **Abstract**

In this Final Degree Project an analysis of the use of cyclodextrins for wastewater treatment was carried out.

The studies analyzed are part of a bibliometric study carried out in Scopus, using "Cyclodextrin", "Wastewater" and "Removal" as keywords. The search is adjusted in the period between 1999 and 2022, highlighting an increase of publications over time and resulting in the 295 studies and documents analyzed. Most of the studies analyzed are articles, occupying 90% of the total, which indicates that this is a growing topic. On the other hand, if we analyze the words with the highest occurrence in the studies, we find adsorption, cyclodextrins and water treatment. The most productive institutions are located in China, and the one that has published the largest number of papers is the Ministry of Education of China. There is a low ratio between countries.

The keyword analysis allows us to state that the use of cyclodextrins for wastewater treatment has focused on the adsorption of pharmaceuticals, heavy metals and dyes. Among the most outstanding pharmaceuticals we find ibuprofen and pimavanserin, for both their adsorption capacity was evaluated and studied, which increases with the value of the adsorbent dose, on the other hand, the pH for each of the treatments is different, between 2-3 for ibuprofen and 4-6 for pimavanserin. Finally, both adsorbents can be reused, but ibuprofen has a specific characteristic: its adsorption capacity increases with the passing of the cycles, unlike the other treatments.

Unlike the previous case, for the analysis of metals there are a greater number of products studied: copper (Cu(II)), cadmium (Cd(II)), mercury (Hg(II)), chromium (Cr(III)), lead (Pb(II)), zinc (Zn(II)), nickel (Ni(II)) and manganese (Mn(II)). In a similar way to the previous case, the adsorption capacity is studied according to the pH, which must oscillate between 2 and 6 so that the metal does not precipitate; in addition, the adsorption capacity increases according to an increase in pH until the adsorption becomes stable; the kinetics of the adsorption and the adjustment of the isotherms will depend on the initial concentration of the metal, as well as the cyclodextrin with which it is treated. And reuse is considered feasible in all cases shown.

Finally, a study was made on the most common dyes: methylene blue (MB), bisphenol A (BPA), methylene orange (MO), rhodamine, basic red 46 (BR),  $\beta$ -naphthol (BN), crystal violet (CV), safranin (SO) and malachite green (MG). The same parameters were studied, but with different scales in some cases, the pH could reach up to 12 producing a constant increase in adsorption in a generic way. The kinetics and isotherms are the same as for metals, varying according to the amount treated and the cyclodextrin used. Finally, reuse is feasible in all the cases studied, but it

does not coincide that the cyclodextrin that produces the best reuse is the most suitable for the rest of the process.

## **Introducción**

### **1. Contaminantes emergentes.**

#### **1.1. Introducción**

Se consideran contaminantes emergentes (CE) a aquellos compuestos de distinto origen y naturaleza química, la presencia de estos no se considera significativa en cuanto a distribución y/o concentración, por lo que pasan desapercibidos; aunque, en los últimos años se ha considerado tratarlos por tener grandes posibilidades de generar un impacto ecológico, así como efectos sobre la salud (Stuart et al., 2012). Estos pueden haber entrado en el ambiente mediante diferentes medios, tales como aguas residuales de tipo doméstico e industrial (Christian G. Daughton, 2004; Fent et al., 2006), de los residuos de las plantas de tratamiento (Kolpin et al., 1998) de efluentes hospitalarios (Kümmerer, 2001), de actividades ganaderas y agrícolas (Watanabe et al., 2010) y de los tanques sépticos (Swartz et al., 2006), los cuales contienen, además un gran número de componentes orgánicos, cuyos criterios de calidad no se han podido especificar (Kaštelan-macan et al., 2007; Eggen et al., 2010) y las plantas convencionales de tratamiento de aguas residuales no están preparadas para su tratamiento (Gerzabek et al., 2007; Pal et al., 2010).

Los CE incluyen una amplia cantidad de agentes tensoactivos, productos de cuidado personal, aditivos industriales y productos farmacéuticos, que no se tienen en cuenta en los programas actuales de tratamientos de agua; se incluye también la posible síntesis de nuevos compuestos o variaciones en los productos químicos ya existentes (Murray, et al., 2010; Herrero et al., 2012), de los que se conoce de manera breve su efecto sobre la ecología y la salud humana (Smital, 2008).

#### **1.2. Tipos de contaminantes emergentes en el agua.**

##### **1.2.1. Pesticidas o plaguicidas**

Los pesticidas son sustancias, o mezclas de estas, destinadas a prevenir, repeler, mitigar o destruir las plagas. Debido a que se han estudiado durante décadas se posee un razonable conocimiento sobre cómo actúan. En los últimos años la preocupación se ha centrado en torno a los productos generados en la degradación de pesticidas o plaguicidas, mayormente ignorados y que poseen las características para ser más tóxicos que los compuestos a partir de los cuales se generan (Geerdink et al., 2002; Sinclair & Boxall, 2003; Kolpin et al., 1998).

En un estudio sobre las concentraciones de plaguicidas medidos en las aguas subterráneas de Reino Unido se encontraron metabolitos originados de diferentes compuestos no autorizados como DDT, heptacloro y atrazina. Estas sustancias forman parte de la lista de las doce sustancias más tóxicas, incluidas en el tratado de las Naciones Unidas de mayo de 2001. Donde se prohibían

estas sustancias debido a su persistencia y a su carácter tóxico que ocasiona efectos adversos en el medioambiente y a la salud (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2022)

Se realizó una evaluación del riesgo que conllevaban los plaguicidas, tanto en Reino Unido como en EE. UU por parte de Parsons et al., (2008). En el Reino Unido, se detectaron hasta 54 metabolitos de pesticidas en el agua residual. Los de mayor índice de riesgo fueron los provenientes de la cianazina, seguidos por los de isoproturon, fufenacet, el tebuconazol y el dicamba (Parsons, et al., 2008).

Actualmente el glifosato es el herbicida más usado, con un creciente aumento de su uso debido a la introducción de cultivos resistentes a este. Si tenemos en cuenta la degradación microbiana del producto se obtiene amino metilfosfónico (AMPA), el cual genera problemas en la salud (Kolpin et al., 2006).

Por otro lado, en un estudio realizado en Antioquia, concretamente en el municipio de San Pedro, se encontró un uso de manera frecuente de plaguicidas de alta toxicidad como Lorsban (Clorpirifos), Latigo (Clorpirifos), Rafaga (Clorpirifos), Furadan (Carbofuran) y Neguvon (Metrifonato), que luego son arrastrados por las lluvias y acaban en las aguas residuales y también en los ríos (Tobón-Marulanda et al., 2010).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció en 1978 una clasificación sobre los plaguicidas según su peligrosidad (López Carrillo, 1993) (Tabla 1).

**Tabla 1.** Clasificación de plaguicidas según la toxicidad

<b>Clase</b>	<b>Toxicidad</b>	<b>Ejemplo</b>
<b>Clase IA</b>	Extremadamente peligrosos	Paratión, dieldrín
<b>Clase IB</b>	Altamente peligrosos	Eldrín, diclorvos
<b>Clase II</b>	Moderadamente peligrosos	DDT, clordano
<b>Clase III</b>	Ligeramente peligrosos	Malatión

Según la vida media de cada uno se clasifican además en permanentes, persistentes, moderadamente persistentes y no persistentes (Al-Saleh, 1994). Como se muestra a continuación (Tabla 2).

**Tabla 2.** Clasificación de los plaguicidas según su vida media de efectividad

<b>Persistencia</b>	<b>Vida Media</b>	<b>Ejemplos</b>
<b>No persistente</b>	De días hasta 12	Malatión, diazinón, carbarilo, diametrín
<b>Moderadamente persistente</b>	Semanas	Paratión, lannate
<b>Persistente</b>	De 1 a 18 meses	DDT, aldrín, dieldrín
<b>Permanentes</b>	De varios meses	Productos hechos a partir de mercurio, plomo, arsénico

Según su estructura química, se pueden clasificar en diversas familias, donde se incluyen desde compuestos inorgánicos hasta compuestos organoclorados y organofosforados (López Carrillo, 1993). Esto se muestra en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Clasificación de los plaguicidas, según la familia química

<b>Familia química</b>	<b>Ejemplos</b>
<b>Organoclorados</b>	DDT, aldrín, endosulfán, endrín
<b>Organofosforados</b>	Bromophos, diclorvos, malatión
<b>Carbamatos</b>	Carbaryl, methomyl, propoxur
<b>Tiocarbamatos</b>	Ditiocarbamato, mancozeb, maneb
<b>Piretroide</b>	Cypermethrin, fenvalerato, permetrín
<b>Derivados bipiridilos</b>	Cloromequat, diquat, paraquat
<b>Derivados del ácido fenoxiacético</b>	Dicloroprop, piclram, silvex
<b>Derivados cloronitrofenolicos</b>	DNOC, dinoterb, dinocap
<b>Derivados de triazinas</b>	Atrazine, ametryn, desmetryn, simazine
<b>Compuestos orgánicos del estaño</b>	Cyhexatin, dowco, plictrán
<b>Compuestos inorgánicos</b>	Arsénico pentóxido, obpa, fosfito de magnesio, cloruro de mercurio, arsenato de plomo, bromuro de metilo, antimonio, mercurio, selenio, talio y fosforo blanco
<b>Compuestos de origen botánico</b>	Rotenona, nicotina, aceite de canola

De manera indirecta o directa, en periodos prolongados y dosis variables, los plaguicidas llegan al organismo. Principalmente a la población llegan mediante los alimentos de origen vegetal (frutas, verduras, cereales) o animal (carnes y sus derivados, pescado, lácteos, etc.) (López Carrillo, 1993), y en menor grado el agua, el aire y la tierra. Además de los productos industrializados que contienen o son plaguicidas y usamos a diario (Al- Saleh, 1994).

### **1.2.2. Productos farmacéuticos**

Se han detectado de manera masiva productos químicos farmacéuticos en el medio acuático, lo que se considera como una preocupación (Richardson & Brown, 1985). Estos llegan al medio mediante la excreción humana, la eliminación de productos no usados, por el uso agrícola y por el uso ganadero (Prattnton & Vulpe, 2009). Estos residuos acaban llegando a las plantas de tratamientos de aguas residuales.

Los fármacos debido a sus características, pueden alcanzar las aguas subterráneas y contaminar acuíferos o bien quedar retenidos en el suelo afectando al ecosistema.

De manera general los fármacos más usados son analgésicos, antihipertensivos y antibióticos.

- **Analgésicos:** son los fármacos con mayor consumo mundial y considerados aquellos con mayor automedicación (“ASHP therapeutic position statement on the safe use of oral nonprescription analgesics. American Society of Health-System Pharmacists”, 1999); el diclofenaco y el ácido acetilsalicílico (o ASA, por sus siglas en inglés) se encontraron en aguas residuales (Richardson, 2009) y otros como el ibuprofeno se encontró en las aguas residuales hospitalarias (Gómez hriet al. 2006).
- **Antihipertensivos:** Se usan en frecuentemente dado que la hipertensión arterial es la enfermedad cardiovascular más común. Dentro de este grupo destacan el calcio-antagonista, los inhibidores de la enzima convertidora en angiotensina y los beta-bloqueadores, entre otros (Ternes, 1998).
- **Antibióticos:** Se usan de manera genérica tanto en animales como humanos, además de para conservar los alimentos, se ha incrementado su producción y consumo. Hay evidencia de residuos de antibióticos en el ambiente y su implicación en las defensas de los seres vivos (Jiménez Cartagena, 2011).

Por otro lado, aquellos fármacos asociados a la secreción de hormonas como la hormona estimulante de la glándula tiroides (TSH), la luteinizante (LH) y la estimulante del folículo (FSH), no se tratan en las plantas de aguas residuales, por lo que pueden acabar como agua de consumo humano si son vertidos a un medio, como puede ser un río, y que aguas abajo se acabe usando como potable (Ternes, 1998; T. Ternes, 2001).

Las Instituciones Prestadoras de Salud (IPS) deben formular el Plan de Gestión Integral de Residuos Hospitalarios; donde se incluye el análisis de riesgo, medidas de prevención y mitigación, protocolos de emergencia y contingencia y programa de rehabilitación y recuperación (Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible de Colombia, 2011).

### **1.2.3. Drogas ilícitas**

Forman parte del grupo de contaminantes emergentes debido a que entran al agua como drogas inalteradas mediante la excreción humana, saliva y sudor, posterior a su consumo o por la acción de laboratorios clandestinos (González-Mariño et al., 2012). Para conseguir que se disminuya la concentración en efluentes se depende de las tecnologías aplicadas en las plantas de tratamiento (Zuccato et al., 2008). Para una correcta eliminación tanto de las drogas ilícitas como de sus metabolitos se necesitan procesos de oxidación avanzada, ozonización, osmosis, etc. Este tipo de tratamientos resultan costosos y normalmente no se incluyen dentro de los procesos de tratamiento de aguas residuales convencionales, por lo que este tipo de contaminantes se liberan a las aguas superficiales e incluso a la potable (Pedrouzo et al., 2011; Valcárcel et al., 2012). El hallazgo de concentraciones en el ambiente permite indirectamente estimar los niveles de consumo en la comunidad y aunque las concentraciones sean muy bajas, nanogramos por litro, pueden afectar a la población vulnerable, tanto humana como a la fauna (Valcárcel et al., 2012).

### **1.2.4. Hormonas esteroides**

Se hallan en el agua, dado que, se producen de manera natural en la actividad biológica humana. En el caso de los hombres segregan principalmente, testosterona (andrógenos), además de aldosterona, cortisol la DHEA (dehidroepiandrosterona), por otro lado, la mujer produce los estrógenos entre los que encontramos el estradiol, 4-androsteno-3, 17-diona, la progesterona y el estriol (Gómez-Jarabo, 2011). Además, el uso de píldoras anticonceptivas también segrega hormonas dado que las contienen (Vulliet & Cren-Olivé, 2011). Al igual que ocurre con el resto de contaminantes de esta lista, dichas hormonas llegan al medio ambiente mediante los efluentes de aguas residuales y no son tratados específicamente en las plantas de tratamiento por lo que no se eliminan al completo (Kim et al., 2007), y, consecuentemente, pueden actuar como disruptores endocrinos.

### **1.2.5. Otros compuestos procedentes del “Estilo de vida”**

Tanto la nicotina como la cafeína se han encontrado en el agua subterránea afectada por las aguas residuales. Godfrey et al., (2007) Seiler et al., (1999); Van Stempvoort et al., (2011), encontraron altas concentraciones de otros edulcorantes artificiales como: acesulfame, sacarina, ciclamato y sucralosa en las aguas subterráneas (Godfrey et al., 2007; Seiler et al., 1999; Van Stempvoort et al., 2011)

La cafeína se encuentra principalmente en los tanques sépticos, y en los tratamientos de aguas residuales de descarga a las aguas superficiales y subterráneas (Swartz et al., 2006; Godfrey et al., 2007; Rabiet et al., 2006).

#### **1.2.6. Cuidado personal.**

Los productos de cuidado personal son aquellos que se usan para alterar el olor, el aspecto, el tacto. Muchos de los productos se usan como ingredientes activos o preservativos en cosmética, productos de baño o fragancias. En ocasiones estas sustancias son usadas en cantidades mayores a las recomendadas (Daughton & Ternes, 1999).

A diferencia de los productos farmacéuticos los de cuidado personal se pueden liberar de manera directa en el ambiente; se pueden liberar en aguas recreacionales o volatilizarse en el aire (Van Stempvoort et al., 2011). Estos productos están presentes como: DEET-N, N-dietil-meta-toluamida, ingrediente común en repelentes de insectos; parabenos, que son agentes bacteriostáticos y fungistáticos en medicamentos, cosméticos y alimentos; bactericidas y agentes antifúngicos, hallados en productos domésticos; filtración de protección solar UV, compuesto por, aromáticos conjugadoslipofílicos (Jeon et al., 2006).

#### **1.2.7. Surfactantes**

Esta categoría abarca los residuos de los agentes tensoactivos, de los que existen dos tipos: tensoactivos aniónicos, sulfonato alquilbenceno lineal (LAS) y no aniónicos, alquilfenolpolietoxilado (APEO). Estos son importantes en aplicaciones industriales: papel y celulosa, textiles, aceites combustibles y lubricantes, metales y plásticos (Becerril, 2009), por lo que se estudia su concentración en ríos, lagos y aguas costeras (Farré et al., 2012; Sanderson et al., 2006; García et al., 2009; Quiroga et al., 1999). Los surfactantes no aniónicos pasan al ambiente tras un tratamiento donde son parcialmente degradados y absorbidos por los lodos (Scott & Jones 2000). Estudios muestran que los APEO son más tóxicos que sus productos de origen; ya que sus productos de degradación pueden imitar hormonas naturales por interacción con el receptor de estrógenos (Scott & Jones 2000).

#### **1.2.8. Productos para tratamientos de aguas**

La desinfección para lograr agua potable produce la formación de subproductos de desinfección indeseables (“Some flame retardants and textile chemicals, and exposures in the textile manufacturing industry”, 1990)

Existe un debate sobre la desinfección mediante productos en confrontación a las enfermedades producidas posteriormente del tratamiento (Ames et al., 1987), ya que, se reduce la infección patógena, pero se producen residuos de desinfectantes y sus subproductos (DSP) (Colman et al., 2011; Sadiq & Rodriguez, 2004). Para lograr una mejor desinfección se han creado metodologías en las que se combinan desinfectantes de uso común (cloro, ozono, etc.), donde cada combinación



interactúa con la materia y produce sus propios DSP (Richardson et al., 2007). Se han encontrado más de 250 DSP, pero solo se conoce el efecto de 20 de ellos (Sadiq & Rodriguez 2004). El desinfectante común más usado es el cloro ya que es barato y eficaz en la eliminación de microorganismos además de proporcionar protección residual en los sistemas de distribución de agua. Entre los nuevos DSP formados en mayor cantidad encontramos los trihalometanos y los ácidos haloacéticos (Richardson, 2003).

No se conocen de manera exacta sus consecuencias, pero determinados estudios muestran que una mayor exposición ante los DSP produce mayor riesgo de resultados adversos al desarrollo como puede ser: bajo peso al nacer, retraso en el crecimiento intrauterino (Lewis et al., 2007; Waller et al., 2001), defectos congénitos cardiovasculares (Dodds et al., 2004) o aborto espontáneo (Toledano et al., 2005).

#### **1.2.9. Aditivos industriales y subproductos**

De la industria se liberan una diversa gama de compuestos al medio ambiente. Algunos afectan a la salud como los disolventes clorados, hidrocarburos de petróleo y los plastificantes/resinas (Moran et al., 2007; Verliefde et al., 2007). Una inmensa mayoría se consideran contaminantes prioritarios y otros como contaminantes emergentes. Debido a que son muy solubles en el agua subterránea, resistiendo la biodegradación natural y lixiviándose fácilmente en las aguas subterráneas (Abe, 1999)

En 2008, una organización de consumidores independientes, hallaron derivados de benzotriazol que se encuentran en productos farmacéuticos. Estos benzotriazoles son persistentes en el medio acuoso (Voutsas et al., 2006). Otros como detergentes, plastificantes y retardantes de fuego también fueron reportados (Osenbrück et al., 2007; Buszka et al., 2009; Musolff, et al., 2009).

#### **1.2.10. Retardantes de llama/fuego**

Para la disminución de incendios se han aplicado retardantes de llamas en muchos productos industriales. A pesar de prevenir incendios, salvar vidas, reducir costos por incendios (Birnbaum & Staskal, 2003), estos retardantes, no son eliminados en las plantas de tratamiento, dicho de otra manera, contaminan el agua. Los retardantes principales son el tris (cloro isopropil) fosfato (TSPP) y el tris (2-cloro etil) fosfato (TCEP). El primero de estos se ha encontrado en mayor medida y con más frecuencia (Birnbaum & Staskal, 2003). También se usan compuestos bromados como retardantes que van aplicados en plásticos, textiles o circuitos electrónicos entre otros (Reemtsma et al., 2006). Estos compuestos afectan al comportamiento neurológico, son disruptores endocrinos y pueden producir cáncer (Birnbaum & Staskal, 2003; Wu et al., 2012).

#### **1.2.11. Aditivos alimentarios**

Entre el grupo de aditivos alimentarios más comunes encontramos el citrato como aditivo para estabilizar espumas; aunque también se usa como recubrimiento de productos y plastificante. Para

prevenir el deterioro de la grasa de los alimentos se usan el hidroxianisolbutilado además del hidroxitoluenobutilado. Algunos de estos y otros aditivos se pueden considerar agentes oxidantes y estar involucrados como disruptores endocrinos (Jobling et al., 1995)

Actualmente se han encontrado aditivos como el acesulfame edulcorante, la sacarina o la sucralosa (Buerge et al., 2009), así como conservantes, por ejemplo, parabenos. Estos no han sido ampliamente estudiados, pero se consideran como posibles contaminantes a tener en cuenta en estudios futuros.

También existen otros aditivos que se usan en el envasado de alimentos, como antioxidantes alimentarios y como aditivos en el plástico, que otorgan elasticidad, estos son los ftalatos e incorporan compuestos catalogados como contaminantes emergentes.

### **1.3. Tratamientos para la eliminación de contaminantes emergentes**

Los métodos convencionales no eliminan del todo la contaminación de las aguas residuales, dado que muchos compuestos no se ven alterados por ellos. Además, como bien se indica con anterioridad los disruptores endocrinos, productos farmacéuticos y de cuidado personal, poseen muchos componentes distintos los cuales requieren tratamientos concretos en función a sus propiedades. En los siguientes apartados se resumen los principales tratamientos fisicoquímicos, biológicos y avanzados (Bolong et al., 2009)

#### **1.3.1. Tratamientos fisicoquímicos**

En este grupo se encuentran aquellos procesos tradicionales como son la coagulación y la floculación. Pero, mediante estos métodos no se eliminan ni disruptores endocrinos, ni, productos farmacéuticos y de cuidado personal (Bolong et al., 2009).

A raíz de esto surgen nuevos métodos más novedosos como son la ultrafiltración, la oxidación y el empleo de adsorbentes.

#### **1.3.2. Ultrafiltración**

Consiste en un proceso de separación mediante el uso de membranas, concretamente membranas de ultrafiltración (UF) capaces de retener partículas, moléculas, bacterias cuyo tamaño se sitúe entre los 0,04 y los 0,1  $\mu\text{m}$ , y cuya utilización se encuentra en auge en el campo de tratamientos de aguas y aguas residuales (Acero, 2010).

Estos procesos de filtración con membranas han de combinarse con pretratamientos o postratamientos, tales como etapas de coagulación o adsorción. Una posible combinación puede ser la formada por carbón activado en polvo (PAC) y un proceso de ultrafiltración, que permite realizar una adsorción en el PAC y una retención en la etapa de UF, reteniendo incluso las propias partículas de PAC. (Acero, 2010).

### **1.3.3. Oxidación**

Es un mecanismo para el tratamiento empleando cloro u ozono. Este tratamiento ha de hacerse con cuidado por los subproductos que generan y cuyos efectos se desconocen (Bolong et al., 2009).

El ozono es el mayor oxidante para el tratamiento de agua potable, utilizado para eliminar compuestos orgánicos en las aguas residuales con él, debido a su capacidad de reacción con muchos compuestos orgánicos (Rosal et al., 2010).

### **1.3.4. Empleo de adsorbentes**

En los tratamientos de aguas, el proceso de adsorción consiste en la adhesión de sustancias solubles en la superficie de un sólido. Este proceso se considera un tratamiento terciario. Dado que el compuesto soluble a eliminar ha de adherirse en la superficie del sólido, aparentemente, el parámetro más importante será el área superficial del sólido. Pero, existen otros factores que, pueden afectar a la eliminación, como son:

- Solubilidad del adsorbato
- Hidrofobicidad
- Estructura y volumen molecular
- Peso molecular
- Problemas de difusión
- Polaridad
- Concentración (grado de saturación)
- Naturaleza química del adsorbente
- Química de la disolución (pH, presencia de electrolitos u otras especies)

Las aplicaciones de la adsorción de compuestos químicos sobre un sólido son muchas, desde la eliminación de un amplio abanico de sustancias orgánicas (colorantes, fenoles, mercaptanos, etc.) hasta sustancias inorgánicas como las especies metálicas. En la actualidad, el sólido universalmente utilizado como adsorbente en el tratamiento de aguas es el carbón activado, el cual ha ido sustituyendo al uso del filtro de arena.

Los carbones activados son materiales que poseen un alto poder de adsorción. Un carbón activado se puede definir como un material que se ha fabricado a partir de una materia prima de elevado contenido en carbono (Rossner et al., 2009).

### **1.3.5. Tratamientos Biológicos convencionales**

Johnson & Sumpter (2001), demostraron que los tratamientos de lodos activados y el filtro percolador permiten que los compuestos orgánicos disueltos se conviertan en biomasa que luego es precipitada en la fase de sedimentación (Johnson & Sumpter, 2001). Aun así, no todos los CE

son degradados o convertidos en biomasa como ocurre con los esteroides o los estrógenos (Bolong et al., 2009).

### **1.3.6. Biorreactores de membrana**

Los biorreactores de membrana son el método de depuración biológica más implantado en las nuevas plantas de tratamiento de aguas residuales. Mediante esta tecnología se aúnan los procesos de degradación biológica y la separación sólido-líquido mediante una membrana de UF (Petrović et al., 2003). Este método de tratamiento se considera relevante debido a dos de sus características más importantes: la baja carga de DBO en el sistema y la edad de los lodos que es posible lograr (Petrović et al., 2003).

Además de la UF también se consideran tratamientos con membranas la osmosis inversa y la nanofiltración, que han mostrado ser una alternativa a la eliminación de los contaminantes.

### **1.3.7. Oxidación avanzada**

La oxidación avanzada es un método de tratamiento para los CE, actuando como oxidante de la mayoría de compuestos químicos presentes en el agua residual. Inclusive en este proceso se incluye la oxidación con cavitación, la oxidación fotocatalítica y la oxidación química de Fenton (Gogate & Pandit 2004).

Son varios los estudios que hablan de la combinación de ozono con otros agentes oxidantes como la radiación UV o el peróxido de hidrogeno que permiten la degradación de productos farmacéuticos (Petrović et al., 2003). Uno de los métodos de oxidación avanzada más usado es la fotocatálisis heterogénea, la cual usa la fotocatálisis nanoestructurada buscando maximizar la adsorción de fotones y reactivos. A pequeña escala este proceso posee un bajo precio y la ventaja de la estabilidad química otorgada por el fotocatalizador usado ( $\text{TiO}_2$ ). Pero en grandes volúmenes de agua su aplicación es difícil, debido a que producir la radiación artificial mediante lámparas es costoso.

Ternes et al., (2003), evaluaron el uso del ozono y desinfección mediante UV para eliminar antibióticos, beta bloqueadores y medios de contraste de rayos X yodados. El sistema alcanzó una buena eliminación de los componentes farmacéuticos pero poca eliminación de contrastes yodados, alcanzando el 14% de eficacia (Ternes et al., 2003).

## **2. Metales pesados.**

### **2.1. Introducción y características**

La contaminación del agua debida a los metales pesados tóxicos ha atraído una gran atención debido a sus efectos perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana. Los iones de metales pesados como el plomo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), el cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) y el níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) son tóxicos y cancerígenos incluso en concentraciones relativamente bajas, cabe destacar que los metales pesados no son biodegradables y pueden acumularse en los organismos vivos. Generalmente se vierten al medio

ambiente a partir de diversas actividades industriales como la fundición, la galvanoplastia, la pintura, la minería, el curtido de pieles, la fabricación de aleaciones y baterías, etc., lo que supone una importante amenaza para el medio ambiente y la salud pública (Ozay et al., 2009).

La tasa de contaminación del agua puede rondar cerca de los 200 millones de metros cúbicos diarios (Reyes et al., 2016). Este hecho conlleva un gran número de problemas en la vida de las plantas, ya que, estos metales acaban depositados en los suelos produciendo por ejemplo la disminución del crecimiento o el amarillamiento de las hojas (clorosis). Los efectos sobre la vida humana pueden ser erupciones cutáneas, malestar de estómago y úlceras, problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, cáncer de pulmón, afecciones cardíacas, óseas, testiculares y del sistema nervioso central y periférico o la muerte. Por lo tanto, se necesitan métodos fiables para la eliminación de los metales pesados del medio acuático.

A las diversas técnicas de tratamiento disponibles para la eliminación de metales tóxicos son la adsorción, la precipitación química, el intercambio iónico, la coagulación, la ósmosis inversa, la electrólisis y el uso de membranas, etc. Cuando estos elementos están presentes en sistemas ambientales a concentraciones superiores a ciertos niveles, debido a desequilibrios naturales o por introducción antropogénica, pueden ser tóxicos para los seres vivos. La toxicidad de los metales pesados depende de su movilidad en el medio, que, a su vez, depende de su especiación química, persistencia y tendencia de acumulación o bioacumulación.

## **2.2. Métodos de tratamiento**

### **2.2.1. Filtración por membranas**

Los tres procesos de membrana utilizados para el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de metales pesados son la ósmosis inversa, la ultrafiltración, la electrodiálisis y la nanofiltración.

- Electrodiálisis: Es una técnica de descontaminación que puede remover componentes iónicos de soluciones acuosas empleando membranas permeables selectivas en un campo eléctrico constante (Liu, 2013)
- Osmosis Inversa: Es un proceso de permeación a través de membrana para la separación por difusión controlada o cribado. Tiene la capacidad de seleccionar elementos de tan solo 0.0001 mm, lo que le otorga un amplio abanico de capacidades de tratamiento. (Bilal et al., 2013).
- Nanofiltración: Es una técnica de tratamiento de agua relativamente reciente que utiliza membranas con poros muy pequeños ( $\leq 1$  nm) y requiere presiones de funcionamiento en el rango de 10-50 bar. (González, et al; 2006)
- Ultrafiltración: La ultrafiltración es un proceso de fraccionamiento selectivo utilizando presiones de hasta 145 psi (10 bares). La ultrafiltración se utiliza ampliamente en el fraccionamiento de leche y suero, y en fraccionamiento proteico (Mungray, et al; 2012)

La ósmosis inversa se utiliza para la recuperación de metales de aguas de lavado de procesos de galvanizado electrolítico; el concentrado se recicla al proceso de deposición y el permeado al último aclarado. La ultrafiltración se emplea para la eliminación de contaminantes de baños de pintura por electrodeposición; el concentrado es reciclado a los baños de pintura y el permeado se usa en el primer aclarado o se desecha. En el caso de la electrodiálisis, la principal aplicación es la eliminación de metales de la industria de los galvanizados.

### **2.2.2. Intercambio iónico**

El intercambio iónico es un procedimiento muy eficaz para la eliminación de metales de aguas residuales. Consiste en una reacción reversible en la que los iones metálicos de la disolución se intercambian por ciertos iones de una sustancia insoluble (resina), constituida por una armadura macromolecular tridimensional con grupos activos ionizables que poseen unos contraiones que son los intercambiados con los del agua a tratar (Zewail et al., 2015)

### **2.2.3. Adsorción**

La adsorción de iones tiene lugar sobre una gran variedad de materiales, entre ellos destacan: carbón activo, óxidos de hierro y aluminio, arcilla, materiales sintéticos y otros sustratos de diferentes orígenes (Ewecharoen et al., 2009; Wan Ngah et al., 2011; Boamah et al., 2015). En este proceso la sustancia adsorbida se une a la superficie del adsorbente mediante fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals). La capacidad de adsorción de un material es función de su superficie interna y externa.

El proceso de adsorción depende fuertemente del pH y cada metal tiene un pH óptimo para ser extraído. La temperatura, el tiempo de equilibrio, la concentración de metal y la presencia de otros iones en disolución son factores que influyen también en el proceso de adsorción (Demirbas, 2008).

La adsorción representa una alternativa técnica y económicamente viable, tanto por su capacidad de depuración como por el moderado coste de operación que tiene, y por ser considerada una tecnología “limpia” en la eliminación de metales pesados de aguas residuales (Demirbas, 2008).

El carbón activo puede emplearse como adsorbente para eliminar los metales pesados de las aguas residuales, así como elementos de biomasa (restos de poda, de extracción del aceite, huesos de oliva, cáscaras de frutos secos...) que presentan capacidades notables para retener metales presentes en las aguas residuales y pueden aplicarse en la depuración de efluentes a escala industrial. De manera similar al proceso de intercambio iónico con zeolitas, el plomo es el metal que mejor se elimina.

#### **2.2.4. Precipitación química**

La remoción de sustancias del agua por precipitación depende principalmente de la solubilidad de varios compuestos formados en el agua. Así, los metales pesados se hallan como cationes en el agua y muchos formarán hidróxidos y carbonatos sódicos. Éstos sólidos tienen límites bajos de solubilidad en agua, de manera que, como resultado de la formación de hidróxidos y carbonatos insolubles, los metales precipitarán fuera de la solución. Mediante este proceso químico un contaminante se transforma en un sólido insoluble, facilitándose así su eliminación posterior de la fase líquida mediante sedimentación o filtración. (Huisman, et al., 2006)

#### **2.2.5. Oxidación- reducción**

Las reacciones químicas de reducción se emplean principalmente para el tratamiento de corrientes que contiene cromo hexavalente, mercurio y plomo. Los agentes reductores más comunes son el dióxido de azufre, sales de sulfitos y sales de hierro.

Los procesos de reducción y precipitación de corrientes de aguas residuales que contienen cromo involucran una reducción del cromo hexavalente al estado trivalente en condiciones ácidas,  $\text{pH} \leq 3$ , empleando dióxido de azufre como agente reductor, seguida de una precipitación con cal, en condiciones básicas, con  $\text{pH}$  entre 8 y 9.

### **3. Aguas residuales en la industria textil**

#### **3.1. Introducción al sector textil.**

La industria textil, es aquella que convierte la materia prima de origen animal (lana, lino...), vegetal (como el algodón) o sintético (como el poliéster), en bienes de consumo como telas.

Inicialmente, esta industria, se encargaba de hacer bienes manufacturados, tejidos a mano normalmente, usando la lana como materia prima. Sin embargo, con la Revolución Industrial, el sector textil sufre un desarrollo masivo. Por un lado, la materia prima más usada pasa a ser el algodón importado. Por otro lado, surge la industrialización con la creación de telares mecánicos que permiten convertir la producción en pequeña escala a una producción masiva.

Con el desarrollo tecnológico también ha surgido un aumento en el consumo de agua por parte de la industria como se indica en la Figura 1.



**Figura 1.** Gasto de agua en la fabricación de diferentes textiles (Garrido, 2013)

Actualmente, el sector textil sufre un gran aumento en la facturación, aproximadamente del 100%, en los últimos 15 años (A New Textiles Economy: Redesigning fashion's future, 2017). Esto se debe a los nuevos mercados en los países desarrollados, el uso de internet como plataforma logística y la disminución de los costes de producción.

En Europa, España es el tercer mayor exportador (Irastorza, 2019), aun así, Europa sigue lejos de las cifras de exportación de China y Bangladesh cuyo bajo coste produce una mayor facturación.

### 3.2. Procesos utilizados en la industria textil

Teniendo en cuenta las tendencias de crecimiento en el sector textil, junto con el consumo de agua indicado, se debe realizar una revisión al proceso productivo seguido en la industria, haciendo hincapié en el proceso de la fabricación de los pantalones vaqueros.

Para ello, en primer lugar, se introduce el concepto denim, un tejido plano, compuesto de hilos de color crudo y teñidos estructurados de forma perpendicular. Este tejido, procedente del algodón, se hizo popular debido a sus características, lo que dividió el proceso de prendas vaqueras en dos, transformar el algodón en denim y el denim en las prendas vaqueras.

En una primera fase, se transforma el algodón en fibras, para la cual hay que someterlo a una limpieza de impurezas. Luego, se deben soltar las fibras de algodón mediante el proceso de cardado y por último se entrelazan las fibras de algodón, generando los hilos.



Una vez se tiene el tejido, comienza la fase de encolado, etapa donde se añaden una mezcla de agentes químicos denominados encolantes, como el alcohol de polivinilo, buscando aumentar la fuerza, resistencia y elasticidad del tejido, disminuyendo la generación de electricidad estática. El problema de esta etapa reside en la incapacidad de tintar el tejido sin haber previamente eliminado las sustancias encolantes. Para ello se hace una fase de desencolado, usando agua caliente. Dando como resultado una corriente de agua residual con restos del agente encolante, así como aditivos y enzimas (Gunasekar & Ponnusami, 2015).

Posteriormente, se vuelve a someter el tejido a lavado buscando eliminar impurezas naturales, grasas, proteínas o aceites. Esto se logra con la adición de diversos compuestos químicos al agua, sustancias que junto con los elementos que arrastran, acaban en el agua, generando una nueva corriente de agua residual (Gunasekar & Ponnusami, 2015).

La siguiente fase consiste en el blanqueo de tejidos químicos y al igual que en la etapa anterior se añade una nueva sustancia que acaba en el agua dando otra corriente de agua residual (Gunasekar & Ponnusami, 2015).

En la siguiente etapa, se realiza la mercerización, añadir una disolución de agua e hidróxido sódico para otorgar un acabado lustroso al tejido produciendo como resultado una nueva corriente de agua residual con un pH muy elevado (Gunasekar & Ponnusami, 2015).

Tras todas las etapas surge el tintado. En esta etapa se añaden los tintes, sustancias que añaden color sin que este pueda ser fácilmente alterado. Pueden ser de origen natural o sintético.

El problema para aplicar el colorante radica en que debe estar disuelto para que llegue a toda la superficie. Además, para facilitar la fijación, se añaden otras sustancias, como derivados del azufre (How blue jeans are made. How Products Are Made, Volume 1). Dando como resultado otra corriente con un pH elevado, grandes concentraciones de colorante y presencia de otros compuestos químicos (Gunasekar & Ponnusami, 2015).

Volviendo a la última etapa, en la cual, se busca darle el acabo lustroso eliminando el resto de fibras sueltas, surge una corriente residual que contiene una alta concentración de solidos en suspensión (Gunasekar & Ponnusami, 2015).

### **3.3. Características del agua residual procedente de la industria textil**

Como se ha indicado con anterioridad, en el proceso de obtención del tejido, surge un gran volumen de agua residual. Este se reparte en diferentes efluentes con diferentes propiedades. Por eso, al final surge una corriente con una gran cantidad de sustancias que contaminan de una forma u otra el medioambiente. Los contaminantes más notables son los siguientes (Mostafa, 2015).

### **3.3.1. Color**

La mayoría de efectos en el color vienen dados por el agua residual generada en el tintado y el lavado posterior a este. El efecto del color es principalmente estético, pero representa uno de los principales problemas. Esto se debe a que los compuestos del colorante poseen una alta resistencia a la degradación mediante luz ultravioleta o por agentes oxidantes.

Dependiendo del tipo de colorante, se estima que del 2 al 50% de estos compuestos se desechan en las aguas residuales y se consideran como contaminantes persistentes que no pueden removerse con los métodos convencionales de tratamiento de aguas, debido a su origen y las estructuras complejas que presentan (Kuhad et al., 2004).

Los colorantes están formados por un grupo de átomos responsables del color (cromóforos). Los grupos cromóforos más comunes son los azo (-N=N-), carbonilo (C=O), metilo (-CH<sub>3</sub>), nitro y grupos quinoides.

Las estructuras químicas de las moléculas de colorantes resisten la exposición solar o el ataque químico, por lo que, en la mayoría de los casos, resultan también resistentes a la degradación microbiana. Se ha demostrado que ciertos colorantes azo pueden ser carcinogénicos y mutagénicos, además de que sus productos de degradación pueden resultar más tóxicos (Brown & De Vito, 1993; Ramsay et al., 2005).

### **3.3.2. Sólidos Disueltos Totales (SDT) y Sólidos en Suspensión Totales (SST)**

La presencia de sólidos está formada principalmente por fragmentos de fibras o restos de partículas arrastradas en el proceso. Por un lado, otorgan color y sensación de suciedad en el agua, disminuyendo la calidad. Por otro lado, una elevada concentración de SDT y SST resulta dañina para los seres vivos, impidiendo su reutilización en ámbitos como la agricultura.

### **3.3.3. DBO<sub>5</sub> y DQO**

La Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO<sub>5</sub>) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO) son parámetros relacionados con la materia orgánica presente en el agua. Estos parámetros indican la biodegradabilidad del agua. Si posee un elevado valor de DBO<sub>5</sub> y de DQO indica una elevada contaminación del agua, resultando tóxico para los seres vivos y el medio ambiente.

### **3.3.4. Metales tóxicos**

Estos aparecen en el agua debido a la presencia de los mismos como impurezas de los productos aplicados al agua. También pueden aparecer si los colorantes tienen complejos metálicos. La sustancia más notoria suele ser el cromo. Y como su nombre indica, son sustancias tóxicas para los seres vivos, debiéndose eliminar del efluente de agua residual.

### **3.3.5. Otros compuestos**

Durante algunas etapas, se usan compuestos derivados del azufre y del cloro. Si no son eliminados, pueden reaccionar con el oxígeno del agua reduciendo su concentración. También

pueden surgir reacciones que den lugar a productos tóxicos. Además, la presencia de aceites y grasas procedentes de la materia prima puede ser perjudicial para el equipo usado para el tratamiento de agua residual.

En resumen, las aguas residuales resultantes tienen propiedades incompatibles con la salud de los seres vivos y del medio ambiente. En la Tabla 4 se recogen los rangos de valores de los parámetros más importantes en las aguas residuales procedentes de la industria textil.

**Tabla 4.** Características del agua residual promedio en el sector textil (Mostafa, 2015)

Parámetro	Valor
pH	6-10
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	150-12000
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	80-6000
Color (Patrón Pt-Co)	50-2500
SDT (mg/L)	2900-3100
SST (mg/L)	15-8000
Temperatura (°C)	35-45
[Cl] (mg/L)	1000-6000
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] (mg/L)	600-1000
Aceites y grasas (mg/L)	10-30
[Cr] (mg/L)	1-4

Observado la Tabla 4, queda claro que las concentraciones de los principales parámetros de las aguas residuales textiles no son óptimas para devolverse a la naturaleza sin previamente someterlas a un tratamiento para eliminar los parámetros o al menos para reducirlos a niveles no peligrosos.

A pesar de la generalización, dependiendo del proceso de fabricación, las características del efluente pueden variar. Esto ocurre por la combinación de diversos factores: las fibras usadas, las técnicas, los compuestos químicos y el artículo a fabricar. Además, los cambios en las modas y la variación de prendas según la estación del año también afectan a los factores anteriores (Mostafa, 2015)

### **3.4. Principales tratamientos empleados para la eliminación de tintes.**

Existe un número importante de técnicas específicas destinadas a la eliminación del color de las aguas residuales. De todas ellas, las que más ampliamente se han utilizado en la industria textil hasta el momento son las siguientes:

- Coagulación-floculación
- Adsorción con carbón activo

- Tecnologías de membrana
- Tratamiento con ozono

Cuando los procesos de coagulación-floculación se utilizan como tratamientos terciarios para eliminar el color de los efluentes textiles, el coagulante debe ser sobre dosificado para alcanzar la completa eliminación del colorante. Previamente deben realizarse ensayos de laboratorio para determinar las concentraciones apropiadas de coagulante y polielectrolito, y para fijar el pH óptimo de trabajo (Carvalho et al., 2002). Por otro lado, están apareciendo nuevos polímeros floculantes capaces de obtener elevadas decoloraciones a una menor concentración (Zahrim et al., 2010)

La adsorción con carbón activo ofrece buenos rendimientos de eliminación de colorante (cerca al 95% de decoloración), pero el carbón activo tiene un coste elevado y sólo es reutilizable un cierto número de veces. Las moléculas voluminosas de colorante quedan adsorbidas fácilmente pero su desorción es muy difícil y requiere de pirólisis. Existen algunos estudios sobre la regeneración del carbón activo utilizando otras técnicas como la oxidación húmeda o la irradiación de ultrasonidos (Shende & Mahajani 2002; Quan et al., 2004).

Respecto a las tecnologías de membrana, tanto la nanofiltración como la ósmosis inversa son efectivas en la retención de colorantes y otros productos textiles. Pueden separar todo tipo de colorantes solubles, incluido colorantes reactivos hidrolizados de bajo peso molecular. En general, el tratamiento por nanofiltración de baños agotados de colorantes reactivos es muy eficiente (hasta un 99% de decoloración) (Petrinic et al., 2007) Alcaina-Miranda et al., (Alcaina-Miranda et al., 2009) combinan ultrafiltración y nanofiltración en el tratamiento de aguas residuales textiles proponiendo un pretratamiento de coagulación-floculación previo a la nanofiltración, obteniendo un efluente apto para su reutilización industrial.

El tratamiento con ozono de efluentes de tintura se basa en el hecho que el ozono ( $O_3$ ) es uno de los oxidantes más poderosos ( $E^\circ = 2,07 \text{ V}$ ), capaz de oxidar las moléculas de colorante, fragmentando sus enlaces y produciendo especies incoloras, debido a la formación de radicales hidroxilos ( $\cdot OH$ ). La ozonización de baños de tintura textil alcanza elevados niveles de decoloración en cortos tiempos de tratamiento, y en un amplio rango de pH (entre 4 y 12), generando especies incoloras y más biodegradables. Sin embargo, se requieren tiempos de tratamiento mucho mayores para eliminar la DQO adecuadamente, lo que implica unos consumos eléctricos muy elevados (Santana et al., 2009; Wu et al., 2008).

## **4. Las ciclodextrinas**

### **4.1. Definición**

Las ciclodextrinas (CDs) son oligosacáridos cíclicos naturales obtenidos mediante la degradación del almidón. Las CDs poseen una estructura tronco-cónica, cuyo interior tiene una cavidad que permite atrapar a otras moléculas. Esto da lugar a la formación de una interacción tipo hospedador-huésped, modificando y/o mejorando las características físicas, químicas y/o biológicas de la molécula. Las aplicaciones de las CDs son muy variadas, se usan principalmente en la industria farmacéutica, industria química, industria alimentaria, en cromatografía, catálisis, biotecnología, agricultura, cosmética e higiene, medicina, industria textil y medioambiente (Radu et al., 2016).

Las CDs sufrieron su auge en la década de los 80 con aplicaciones en la industria farmacéutica y alimentaria. Su expansión fue posible gracias a la producción industrial de las tres CDs conocidas como nativas,  $\alpha$ -,  $\beta$ - y  $\gamma$ -CDs (Rajendiran & Jude Jenita, 2015).

En los años 80, Jozsef Szejtli realizó importantes contribuciones al campo de los complejos formados por las CDs, obteniendo los principales resultados que se resumen en los siguientes puntos (Szejtli et al., 1978).

- Modifican las características físico-químicas de la molécula huésped: si posee baja solubilidad acuosa, la incrementa tras la complejación, son capaces de eliminar los malos sabores u olores, el color de determinadas sustancias puede ser alterado, etc.
- Modifican la actividad química del huésped: sustancias reactivas estabilizadas al formar los complejos de inclusión, reduciendo la reactividad. Además, las CDs juegan un papel importante en la catálisis, etc.
- Estabilizan sustancias sensibles a la luz o al oxígeno.
- Pueden mejorar el almacenamiento y manejo de ciertas sustancias tóxicas como pesticidas.

### **4.2. Propiedades físico-químicas de las ciclodextrinas.**

Las CDs nativas,  $\alpha$ -,  $\beta$ -, y  $\gamma$ -CDs, están formadas por 6, 7 u 8 unidades de glucosa, respectivamente, unidas mediante enlaces glicosídico  $\alpha(1\rightarrow4)$ . De todas ellas,  $\beta$ -CDs, es la más accesible, barata y por ende la más usada. Las principales propiedades físico-químicas se indican en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Propiedades físico-químicas de las CDs nativas

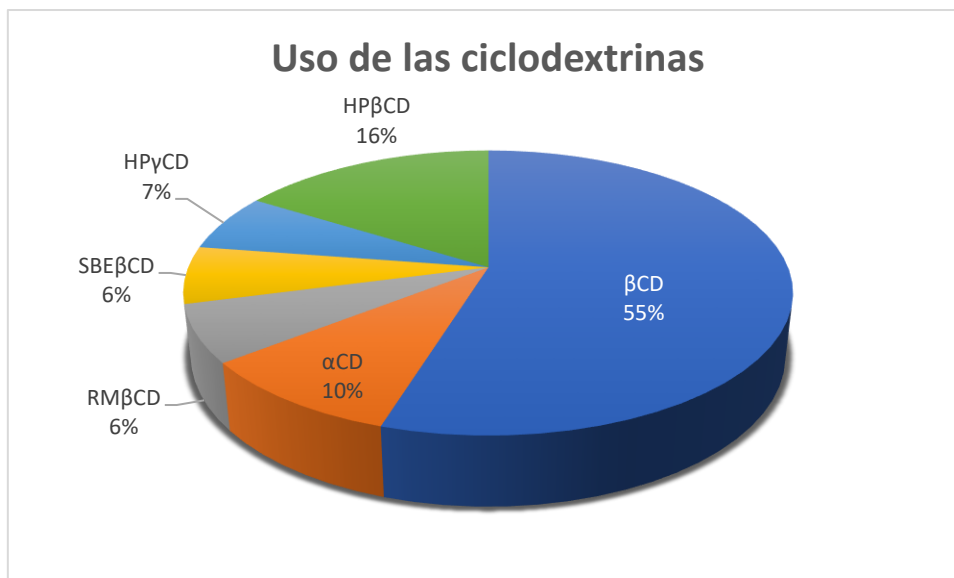
Propiedades	$\alpha$ -CDs	$\beta$ -CDs	$\gamma$ -CDs
N.º glucopiranosas	6	7	8
Peso molecular (g/mol)	972	1135	1297
Solubilidad en agua a 25°C (% p/v)	14.5	1.85	23.2
$\Delta H$ (kJ/mol)	32.1	34.7	32.3
$\Delta S$ (J/°K.mol)	57.7	48.9	61.4
Tensión superficial (mN/m <sup>2</sup> )	71	71	71
Rango T <sup>a</sup> de fusión (°C)	255-260	255-265	240-245
Diámetro exterior (Å)	14.6	15.4	17.5
Diámetro cavidad (Å)	4.7-5.3	6.0-6.5	7.5-8.3
Altura (Å)	7.9	7.9	7.9
Volumen Cavidad (Å <sup>3</sup> )	174	262	427

Además de las CDs parentales, existen multitud de CDs derivadas producidas por aminaciones o esterificaciones de los grupos hidroxilo liberados en las unidades de glucosa. Dependiendo del sustituyente, la solubilidad de las CDs modificadas es distinta de la nativa (Del Valle, 2004).

Las CDs poseen muchas características similares a sus análogas dextrinas lineales solubles en agua. En los enlaces -acetal (enlaces glucosídicos) de las unidades terminales de glucosa se hidrolizan más rápido que las no terminales. Debido a esto y a su estructura química, las CD son de 3 a 5 veces más resistentes a la hidrólisis no enzimática comparado con las dextrinas lineales (French et al., 1950).

Por otro lado, en estado sólido las CDs se consideran tan estables como la sacarosa o el almidón y se almacena durante varios años a temperatura ambiente sin degradación detectable (Szejtli, 1985). La degradación no enzimática en soluciones acuosas se lleva a cabo mediante una hidrólisis catalizada por los ácidos específicos de los enlaces -acetal formando glucosa, maltosa y oligosacáridos no cíclicos que contienen tantas unidades de glucosa como la CD original. En soluciones acuosas puras, la vida media de la apertura del anillo de las  $\beta$ -CD se determinó en 15h a 70°C y un pH de 1.1 (Hirayama et al., 1992). La  $\alpha$ -CD es aproximadamente 1.5 veces más estable mientras que la  $\gamma$ -CD es aproximadamente 1.5 veces menos estable que la  $\beta$ -CD (Schönberger et al., 1988). Sin embargo, la formación de los complejos de inclusión mejora significativamente la estabilidad química de la  $\beta$ -CD (Vaitkus et al., 2011). En soluciones acuosas, las CDs son químicamente estables bajo condiciones neutras y básicas.

El análisis comparativo de más de 30 CDs conocidas muestra que la  $\beta$ -CD es la más comúnmente empleada en el ámbito farmacéutico (Figura 2).



**Figura 2.** Distribución relativa del uso de las ciclodextrinas en el ámbito farmacéutico. HP: Hidroxipropil, SBE: Sulfobutiléter, RMCD: ciclodextrina metilada aleatoriamente.

Esto se debe a la facilidad de producción y bajo precio que tiene (más de 10000 toneladas con un precio promedio de 5\$ por kg). Sin embargo, la  $\beta$ -CD posee inconvenientes, como la menor solubilidad en agua, mientras su contraparte lineal es libremente soluble en agua. Esto se cree que se debe a su estructura; las dimensiones moleculares son óptimas para que se forme un anillo de puentes de hidrogeno que contrarresten la hidratación de la CD, reduciendo la solubilidad.

## 5. Enfoque del estudio y objetivos

El objetivo de este trabajo es realizar un análisis bibliométrico que permita determinar el interés de la comunidad científica en el uso de ciclodextrinas para el tratamiento de aguas residuales, por esto, cabe destacar que el uso farmacéutico no resulta relevante en este caso, dado la naturaleza del estudio. Por ello, se ha optado por realizar una búsqueda exhaustiva analizando cada artículo encontrado en Scopus, con la finalidad de analizar los métodos utilizados, determinar la viabilidad de estos y su aplicación en la industria. El estudio resultante pretende ser un análisis detallado que sienta las bases de una investigación futura sobre el uso de las ciclodextrinas para el tratamiento del agua residual.

## 6. Metodología

### 6.1. Scopus

El análisis bibliométrico se realizó sobre los resultados obtenidos tras realizar una búsqueda en la base de datos Scopus. Scopus es una de las mayores bases de datos bibliográficas revisadas por pares perteneciente a la empresa Elsevier y tiene una cobertura activa con más de 25.000 títulos de más de 7.000 editoriales internacionales en los campos de la ciencia, la tecnología, la medicina, las artes y las humanidades.

La base de datos de Scopus permite realizar diferentes opciones de búsqueda, por documentos, por autor, afiliación y búsqueda avanzada. Posee una funcionalidad que permite el cálculo de citas para una selección de artículos, todos los artículos de un autor específico o todos los artículos publicados por una revista concreta.

También permite realizar análisis de los rendimientos de investigación de una institución o de un autor. En relación a las revistas científicas Scopus proporciona información sobre el número total de citas recibidas cada año, el número de artículos publicados en un periodo de tiempo y el número total de citas dividido por el número total de artículos publicados.

La búsqueda se realizó a finales de junio de 2022, con un límite temporal de 1999 a 2022. Para obtener contribuciones representativas del campo de estudio, se requiere el uso de términos de búsqueda adecuados. En este trabajo, los campos de búsqueda utilizados fueron título, resumen y palabras clave. Las palabras seleccionadas fueron “Cyclodextrin”, “Wastewater” y “Removal”. La Figura 1 resume la ecuación de búsqueda utilizada. Se utilizó Microsoft Excel para analizar los resultados y VOSviewer (versión 1.6.17) para ilustrar las redes de correlación. El índice de impacto de las fuentes de la publicación se analizó mediante Scimago Journal and Country Rank (SJR) y CiteScore (Scopus), lo que permite analizar el impacto proporcionado por las fuentes y las citas de Scopus.

Se han recuperado todos los datos de producción científica recopilados en la base de datos Scopus con el término de búsqueda. Así, se han obtenido 304 resultados, de los cuales cuatro documentos fueron descartados del estudio bibliométrico por falta de indexación e información de palabras clave y los otros 5 debido a que no se consideraban relevantes en el tema de estudio. Por lo tanto, 295 resultados fueron analizados en este trabajo.

## **6.2. VOSviewer**

Como se ha mencionado con anterioridad se utilizó un programa para mostrar las correlaciones establecidas según la búsqueda de datos, concretamente, el programa VOSviewer.

Dicho programa permite construir y visualizar mapas bibliométricos y está disponible para su uso de manera gratuita. Los mapas bibliométricos pueden ser, por ejemplo, de autores, de revistas basados en datos de co-citación o mapas de palabras claves según la co-ocurrencia. Se suele hacer uso de este programa cuando los mapas contienen una cantidad moderadamente grande de elementos (por ejemplo, más de 100 elementos), debido a sus funciones de desplazamiento, zoom y búsqueda en los mapas.

Para construir un mapa, VOSviewer usa la técnica de mapeo VOS (Van Eck & Waltman 2007), donde VOS significa visualización de similitudes. VOSviewer mostrar mapas construidos con otras técnicas como el escalado multidimensional.



Comúnmente en una investigación bibliométrica se usan dos tipos de mapas (Garfield, 2009). Mapas basados en la distancia y mapas basados en gráficos. En los primeros se usa la distancia entre los elementos para conocer la fuerza de relación que los une. Si la distancia es más pequeña será una relación más fuerte. Este tipo de mapas permite la identificación de grupos relacionados, pero, por otro lado, es complicado etiquetar todos los elementos en el mapa si hay etiquetas que se superpongan entre sí. Por otro lado, los mapas basados en gráficos son aquellos en los que la distancia no refleja la fuerza de relación. En su lugar, se dibujan líneas entre los elementos para indicar las relaciones.

El VOSviewer solo admite mapas basados en la distancia, independientemente de la técnica de mapeo usada. Dado que la técnica de mapeo VOS muestra un rendimiento muy bueno, esta técnica se integró en VOSviewer, de manera que no solo se pueden ver sino también construir.

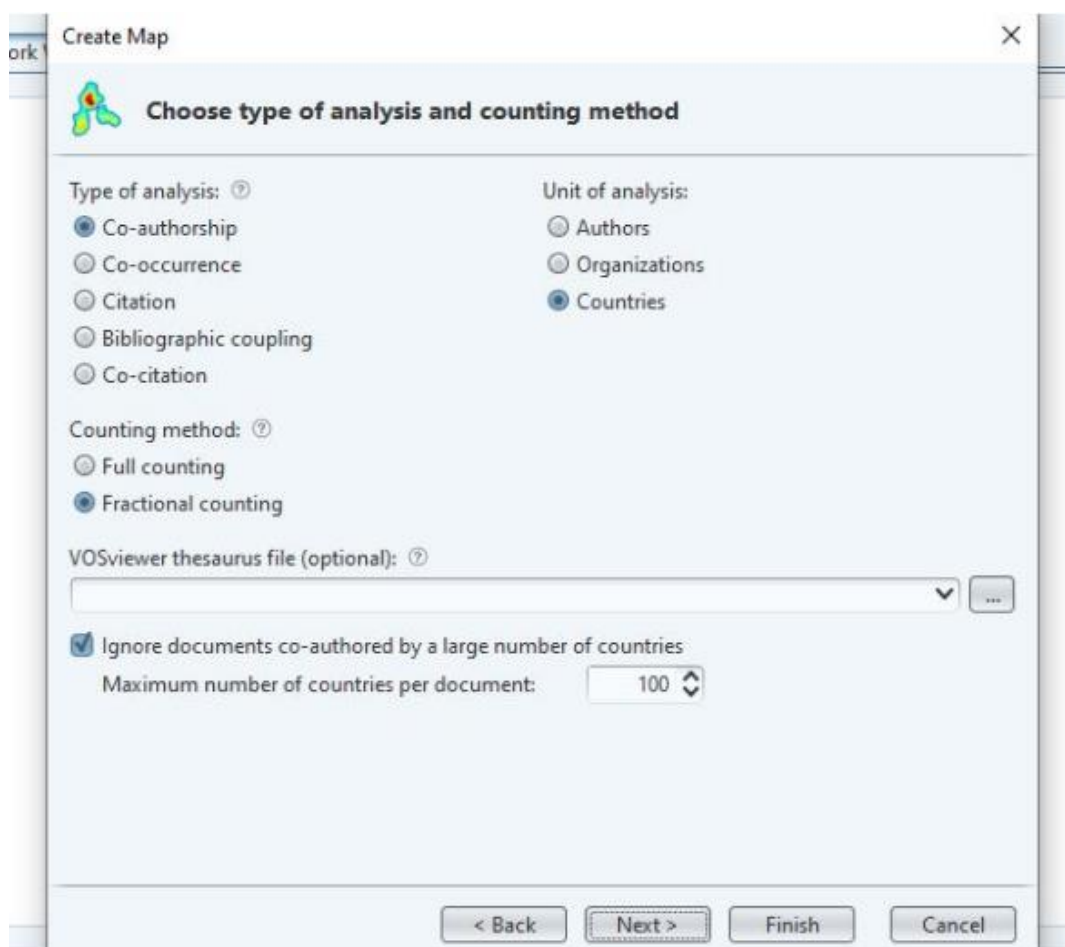
VOSviewer puede mostrar un mapa de hasta cuatro maneras diferentes: Vista de etiqueta, vista de densidad, vista de densidad de conglomerados y vista de dispersión.

- Vista de etiqueta: Los elementos se indican mediante una etiqueta y, de forma predeterminada, mediante un círculo. Cuanto más importante es el artículo, más grande la etiqueta y el círculo. Si se asignan colores a los elementos, el círculo de cada uno se mostrará en el color del elemento. De forma predeterminada, para evitar la superposición de las etiquetas, solo se muestra un subconjunto de estas. Pero además existe una vista de etiquetas por si se quiere hacer un examen detallado del mapa.
- Vista de densidad: en esta vista, al igual que en el anterior los elementos se indican mediante una etiqueta. Cada punto con un color designado según la densidad de elementos en ese punto. Es decir, el color de un punto en el mapa depende del número de elementos en la vecindad del punto y de la importancia de estos. La vista de densidad es especialmente útil para obtener una visión general de la estructura general de un mapa y recalcar las áreas más importantes de un mapa.
- Vista de densidad de conglomerados: Esta vista está disponible si los elementos se han asignado a grupos. La vista de densidad de conglomerados es similar a la anterior, salvo que la densidad de elementos se muestra por separado para cada grupo de elementos. Esta vista permite obtener una visión general de la asignación de los elementos y cómo se relacionan entre sí.
- Vista de dispersión: vista simple sin etiquetas donde los elementos se indican mediante círculos. Al igual que ocurría con las otras vistas, si se han asignado colores a los elementos, el círculo de cada elemento se muestra en el color del elemento. La vista de dispersión se centra en la estructura general de un mapa sin proporcionar información detallada.

### 6.2.1. Metodología de trabajo en el VOSviewer

El primer paso de este estudio bibliométrico consistió en realizar una búsqueda en Scopus descartando aquellos artículos que carecen de relación con el tema en cuestión. Una vez realizada la búsqueda la propia plataforma permite realizar una exportación completa al Excel, de todos los archivos, con sus autores y citaciones entre otros. La importancia de este archivo radica en la posibilidad que nos da el VOSviewer en crear los mapas según bases de datos bibliográficos.

Una vez se elige el archivo Excel del cual el VOSviewer extraerá los datos, se debe indicar el tipo de análisis a realizar, el método de conteo que aplica el programa y la unidad de análisis a mostrar en el mapa como se indica en la Figura 3.



**Figura 3.** Pestaña para la elección del análisis y método de conteo

Una vez seleccionado el análisis y la unidad, se debe, según el análisis que se realice, indicar la cantidad mínima de documentos que se quieren por país por ejemplo o la cantidad de veces que se habrá citado dicho país. En el caso de hacerse con la co-ocurrencia de palabras actúa de manera similar, eligiendo la cantidad de veces que se usa la palabra en cuestión y con cuál se relaciona. Luego de esta selección el programa permite ver los países o las palabras y la cantidad de documentos en los que aparece o las citaciones entre otros, en un formato tabla, dando lugar a una posible modificación manual como se ha realizado en el trabajo debido a la repetición de palabras,

dado que el propio programa no hace diferenciación entre sinónimos, o si la palabra está en plural o singular. Una vez seleccionado los países o palabras a mostrar solo se debe proseguir y elegir el tipo de mapa elegido para visualizar los datos. En este caso, se hicieron dos mapas con el programa, uno para tener en cuenta las relaciones de colaboración entre países en forma de vista de densidad y otro mapa para conocer cuál ha sido el uso de las palabras más relevantes con el paso de los años en forma de vista de etiqueta.

### **6.3. Scimago Journal and Country Rank (SJR)**

Scimago Journal & Country Rank (SJR) es un indicador creado en 1996 para calcular el impacto de las publicaciones científicas a partir de los datos suministrados por Scopus. El indicador ha sido desarrollado por Scimago, grupo de investigación del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), y de las universidades de Granada, Extremadura, Carlos III de Madrid y Alcalá de Henares. Se calcula utilizando un algoritmo iterativo en el que, partiendo de una puntuación idéntica para cada revista, el conjunto de revistas se redistribuyen las puntuaciones cada vez que se citan entre ellas.

El indicador SJR se realiza sobre el cálculo de las citas recibidas por las revistas en un periodo de 3 años, otorgando un peso mayor a las citas procedentes de revistas de alto prestigio (aquellas con altas tasas de citación y baja autocitación) utilizando para ello el algoritmo de Google PageRank.

### **6.4. CiteScore**

El CiteScore es un indicador del impacto de las publicaciones elaborado por Scopus, a partir de sus propios datos. Mide la relación de citas a los artículos de las publicaciones indexadas en la base de datos.

Los índices de impacto miden la repercusión que tiene una publicación en la literatura científica, partiendo de las citas recibidas.

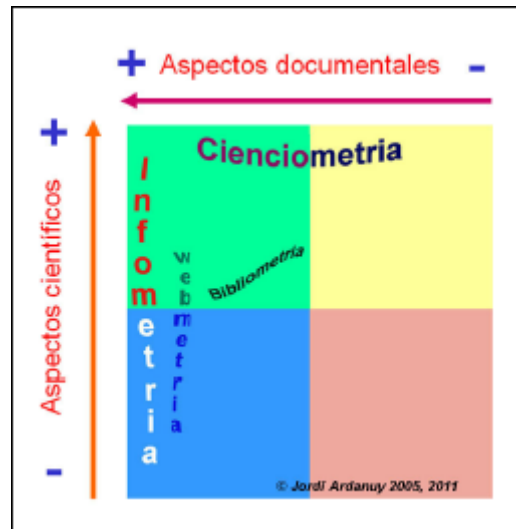
Se obtiene de forma muy parecida al Factor de Impacto de JCR, pero tomando una ventana de citación de cuatro años, en lugar de dos, e incluyendo para el cálculo el mismo año de la publicación. Por ejemplo, el CiteScore 2020 de una revista es el resultado de dividir el número de las citas recibidas ese año por todos los artículos publicados en el período 2017-2020, por el número total de artículos publicados durante esos 4 mismos años.

## **7. Estudio bibliométrico**

### **7.1. Introducción**

Con el paso del siglo XIX, el fuerte desarrollo industrial originó en los países occidentales un interés por la ciencia y su derivada, la tecnología, en un proceso clave vinculándolo al proceso productivo al mismo tiempo que al sistema educativo (Medina, 1982).

La ciencia se basa en el uso de técnicas cuantitativas, por lo que no se usaba para estudiar su naturaleza y realidad social. Medidas como presupuestos científicos o las publicaciones científicas precisan de un análisis sociológico cuantitativo perteneciente a la cienciometría, aunque no existe unanimidad en el uso del término. Además de la cienciometría, se usa la infometría para el estudio de las palabras usadas, los documentos escritos entre otros. Por otro lado, la bibliometría se centra en el cálculo y análisis de los valores de lo que es cuantificable en la producción y en el consumo de la información científica.



**Figura 4.** Relación entre la cienciometría y la infometría dando lugar a la bibliometría. (Ardanuy 2012)

Por un lado, los estudios bibliométricos están cargados de críticas, las cuales provienen de las carencias en la preparación científica y estadística de los investigadores que han realizado dichos estudios: uso de técnicas cuantitativas demasiado elementales; falta de planteamiento que justifique el uso de un método concreto; ausencia de valoración de los datos que se parte y de las bases de datos utilizadas, etc. Otras críticas radican en el abuso de los resultados de algunos estudios como único medio válido a la hora de valorar o dar sentido a los resultados científicos. De manera positiva, el análisis bibliométrico, a pesar de las críticas, ha ganado una inmensa popularidad en la investigación empresarial de los últimos años (Donthu et al., 2020; Donthu et al., 2021), y su popularidad se debe a varios factores, como, por ejemplo, el avance, la disponibilidad y la accesibilidad de software bibliométricos como Leximancer o VOSviewer y bases de datos científicas como Scopus y Web of Science; el intercambio de información entre la metodología bibliométrica desde la ciencia de la información hasta la investigación empresarial. Además, la utilidad del análisis bibliométrico permite manejar grandes volúmenes de datos científicos y producir un alto impacto en la investigación.

Los investigadores usan el análisis bibliométrico por diversas razones, como descubrir tendencias emergentes en el desempeño de artículos y revistas, patrones de colaboración y componentes de investigación y explorar la estructura intelectual de un dominio específico (Donthu et al, 2021; Verma & Gustafsson, 2020). Los datos centrales del análisis bibliométrico suelen ser masivos, miles en lugar de cientos, y de naturaleza objetiva, número de citas y publicaciones, ocurrencias de palabras claves y temas, aunque sus interpretaciones se basan en *Statistical bibliography* or *bibliometrics* objetivos, análisis de desempeño, y evaluaciones subjetivas, análisis temático. Dicho de otra manera, podemos, mediante un análisis bibliométrico, descifrar y mapear el conocimiento científico acumulativo de campos bien establecidos al dar sentido al gran volumen de datos que componen el tema. Por lo tanto, si un análisis bibliométrico está bien realizado permite: obtener una visión general; identificar brechas de conocimiento; derivar nuevas ideas de investigación; y posicionar sus contribuciones previstas al campo.

A día de hoy el análisis bibliométrico es un método de investigación relativamente nuevo por lo que en muchos casos no se aprovecha su potencial. A pesar de eso, es importante indicar que no existe una guía autorizada a la hora de realizar un análisis bibliométrico, lo que implica un desafío para los investigadores.

La tecnología bibliométrica encapsula la aplicación de técnicas cuantitativas: análisis de citas, por ejemplo, sobre datos bibliométricos: unidades de publicación y cita.

Cabe destacar que la aparición de bases de datos científicas como Scopus y WOS ha facilitado la adquisición de grandes volúmenes de datos bibliométricos y de diversos softwares bibliométricos como VOSviewer o Gephi permiten un mejor análisis de los datos, aumentando el interés académico de los análisis bibliométricos en los últimos tiempos. De hecho, se ha aplicado a diversos campos en la investigación empresarial como, la estrategia empresarial (Kumar, Sureka et al., 2021), comercio electrónico (Kumar, Lim et al., 2021), o finanzas entre otros (Durisin & Puzone, 2009; Linnenluecke et al., 2017).

Además de los análisis bibliométricos existen otras alternativas para la revisión de documentos, como pueden ser los metaanálisis y las revisiones sistemáticas de la literatura. Al igual que ocurre en el análisis bibliométrico, el metaanálisis puede manejar gran cantidad de documentos y proporcionar un resumen de un campo determinado, aunque su literatura es menos diversa (Aguinis et al., 2011; Junni et al., 2013). Por otro lado, las revisiones sistemáticas de la literatura tienen un alcance limitado en cuanto a su campo de estudio, es decir, disponen de menos artículos para revisar (Snyder, 2019). Dicho esto, las revisiones sistemáticas de la literatura son adecuadas en áreas de investigación limitadas. Mientras las revisiones sistemáticas de la literatura se basan en técnicas cualitativas, el análisis bibliométrico y el metaanálisis se basan en técnicas cuantitativas.

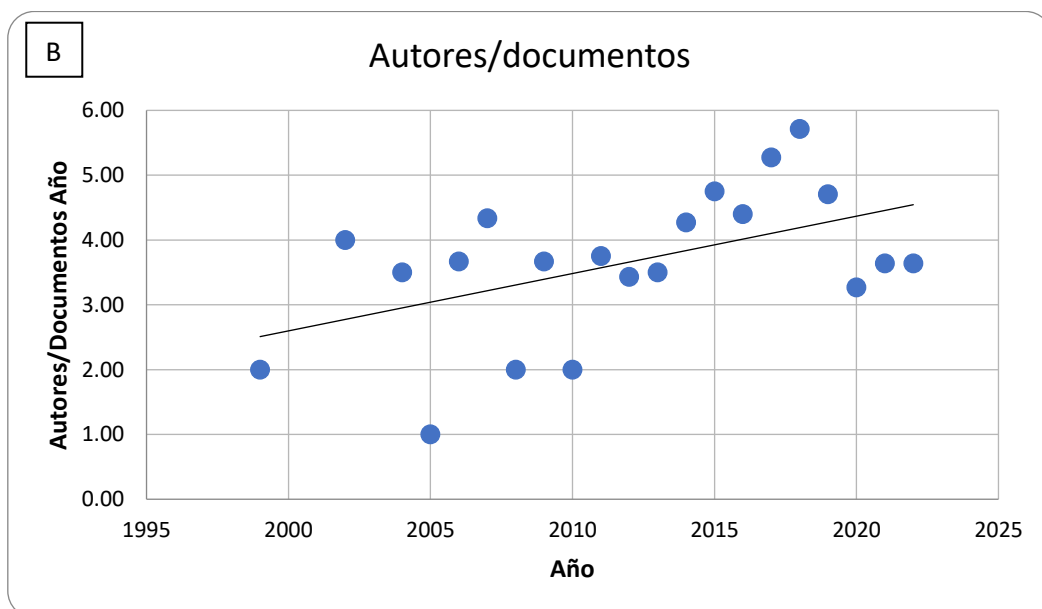
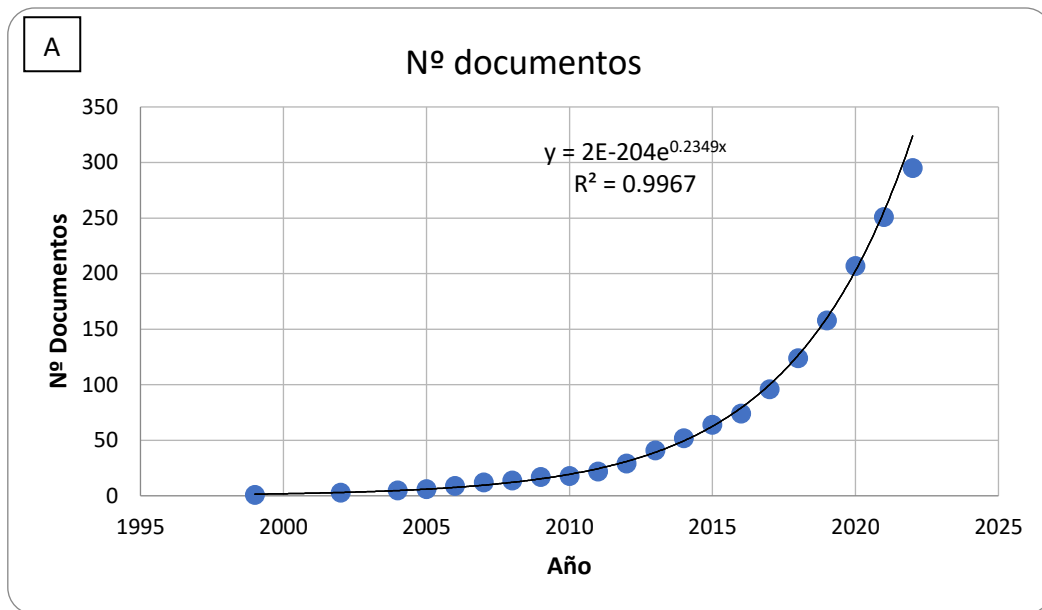
## **7.2. Evolución temporal**

La distribución temporal de la producción científica es un factor clave a la hora de analizar la tasa de publicaciones y, por tanto, revela la importancia o implantación de la eliminación de los contaminantes en las aguas residuales con el uso de las ciclodextrinas. La Figura 5A muestra la evolución de todas las publicaciones relacionadas con el tratamiento con ciclodextrinas. Se identifican claramente dos periodos: antes y después de 2013. La producción científica estaba por debajo de 10 publicaciones por año antes de 2013. El segundo periodo (de 2013 a 2022), con más de 10 publicaciones, tiene un crecimiento exponencial. Las contribuciones científicas relacionadas con la eliminación de contaminantes mediante el uso de ciclodextrinas en las aguas residuales publicadas en 2022 alcanzaron los 44 artículos (la misma cantidad que en 2021 en la mitad de tiempo). Estos resultados se atribuyen al alto interés de la comunidad científica en el tema analizado.

El índice de autores-documentos por año permite medir el interés de la comunidad científica en un campo específico. La Figura 5B muestra la evolución temporal de la relación autores-documentos. Las primeras publicaciones sobre el tema a estudio fueron escritas por menos de 2 autores. Sin embargo, el análisis bibliométrico muestra un crecimiento lineal en el número de autores interesados en este tema.

## **7.3. Tipos, áreas e idioma de publicación**

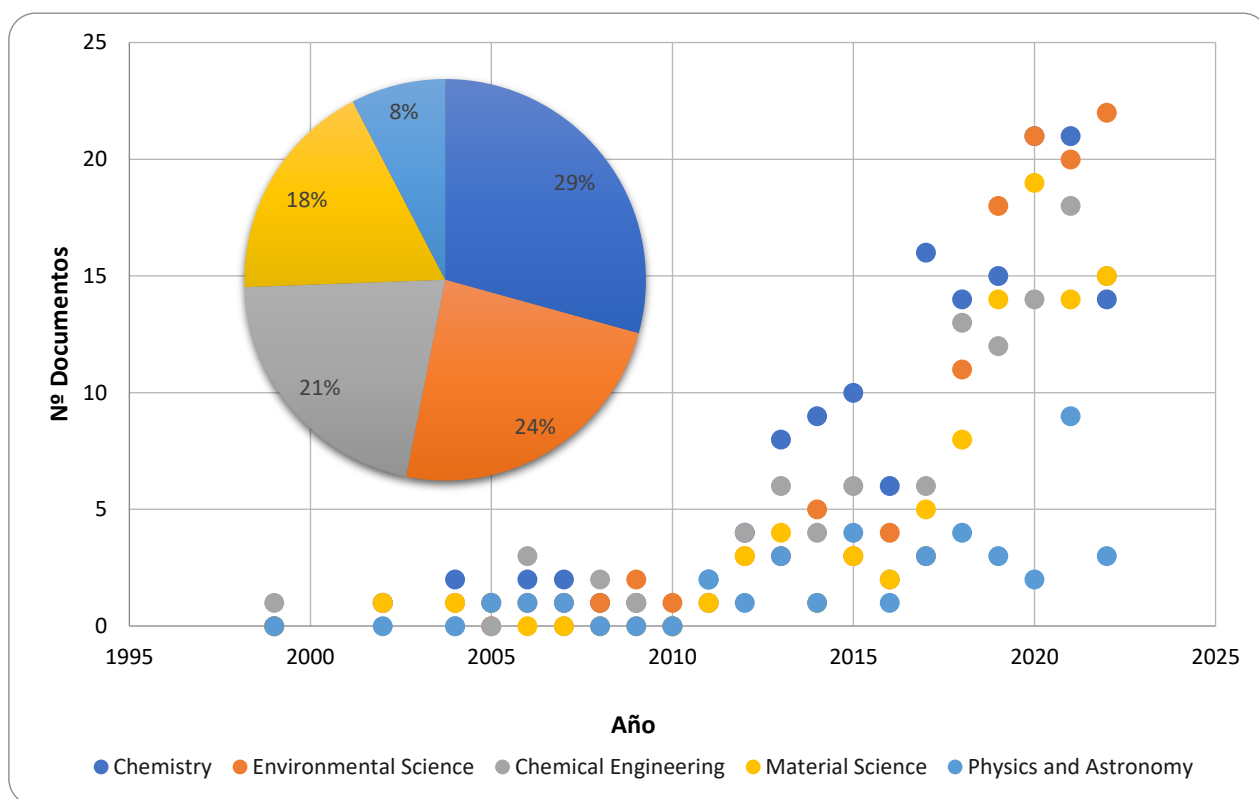
Según el tipo de publicación elegida por los autores para hacer sus contribuciones en el tema estudiado se puede conocer el índice de madurez del tema. Si los resultados reflejan una alta cantidad de conferencias se deduce que se encuentra una tecnología muy nueva. En este estudio, la mayoría de publicaciones fueron artículos y revisiones en revistas científicas, alcanzando el 96% del total de publicaciones, aunque solo el 6% de ese valor se corresponde con las revisiones lo que puede indicar que se trata de un campo de estudio en el que aún no se ha llevado a cabo análisis en profundidad. Las contribuciones a congresos y capítulos de libros representan claramente la minoría de las publicaciones registradas, un 3% y un 1%, respectivamente. Otro factor clave en el desarrollo de cualquier trabajo de investigación es el idioma de publicación ya que determina el público objetivo. El inglés es el idioma prioritario de publicación en la comunidad científica con la intención de lograr la mayor difusión posible de los trabajos. Los resultados de la búsqueda sobre la utilización de ciclodextrinas en la eliminación de contaminantes de aguas residuales así lo muestran, ya que más del 97% de las publicaciones son en inglés.



**Figura 5.** Evolución de la producción científica mundial en el tratamiento de las aguas residuales con ciclodextrinas acorde a A) Documentos publicados B) Ratio de autores y documentos.

La clasificación por áreas de publicación se ha realizado mediante la propia base de datos Scopus y su análisis es fundamental para comprender la forma en que los autores abordan la investigación en un campo de estudio. La Figura 6 muestra el reparto y evolución temporal de las áreas. Como cabe esperar, las principales áreas son Química (24%), Ciencias Ambientales (19%) e Ingeniería Química (17%). Sin embargo, no es el único punto de vista del análisis, se observan publicaciones en las áreas de Ciencias de los Materiales (14%), Física y Astronomía (6%) e Ingeniería (5%). La tendencia de crecimiento es muy similar en todas las categorías. Desde 2012, el crecimiento en el número de publicaciones se puede considerar exponencial en todas ellas. Sin embargo, el crecimiento de cada área varía según el momento. Como era de esperar, las áreas relacionadas con

la química ha experimentado un crecimiento continuo desde el 2012, mientras que en el resto de áreas su evolución es más reciente y aumenta en torno al año 2018 en la mayoría de ellas.



**Figura 6.** Distribución y evolución de las principales categorías incluidas en el tratamiento de las aguas residuales con las ciclodextrinas.

A la hora de la clasificación por áreas de publicación destaca la aparición de la Física y la Astronomía (Physics and Astronomy) con el 6%, lo que hace que ostente el cuarto puesto de la clasificación. En la revisión de los artículos se puede observar que a pesar de encontrarse en esa área de publicación se corresponde con la temática general de este análisis bibliométrico, el tratamiento de aguas residuales empleando ciclodextrinas

Si se observan los artículos más citados, se encuentran artículos que implican el uso de la ciclodextrina como adsorbente para el tratamiento de las aguas (Morin-Crini & Crini 2013; Li, L. et al., 2013; Crini, G. 2005). El artículo más citado en esta área, es también el artículo más citado de todo el estudio bibliométrico y el cual se analizará más adelante (Crini, G. 2005).

#### 7.4. Revistas

Conocer las fuentes donde se publican los avances acerca de un tema nos permite identificar los aportes por parte de los investigadores hacia un tema concreto además de servir como referencia bibliográfica para diferentes trabajos. Principalmente, las fuentes han publicado un único artículo

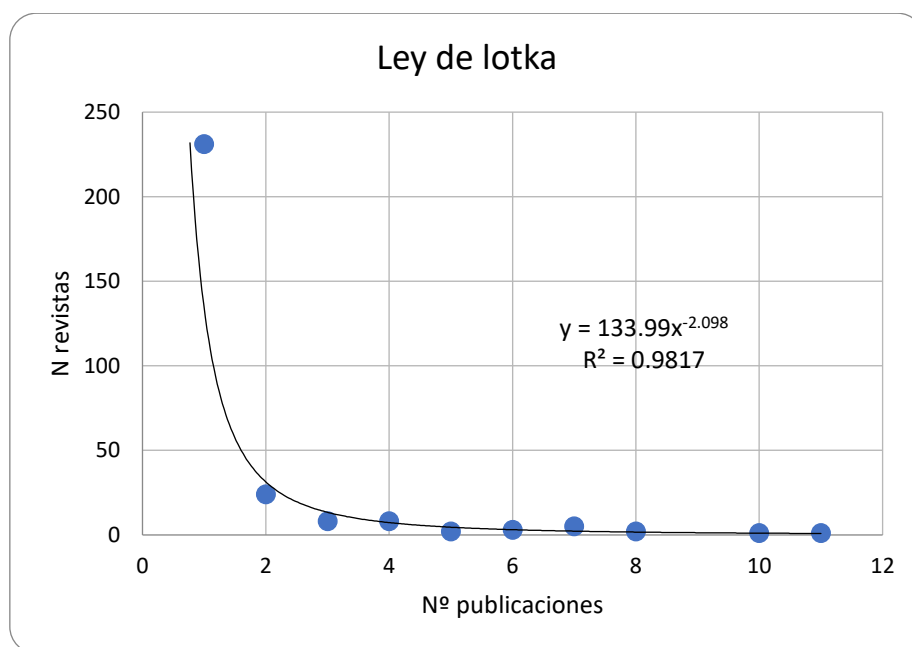


sobre del tratamiento mediante ciclodextrinas en aguas residuales, representando un 81%. Esto se describe según la Ley de Lotka.

La Ley de Lotka es una ley bibliométrica, enunciada por Alfred Lotka en 1926, sobre la distribución de los autores según la productividad. Lotka trata de explicar el interés de saber cómo las personas contribuyen al proceso de la ciencia. Demostrando que hay una distribución desigual, dado que, la mayoría de los autores publican menos artículos, mientras que unos pocos publican la gran mayoría de la bibliografía relevante. Este razonamiento también se puede aplicar al número de artículos que publican las revistas sobre un determinado tema.

En la Figura 7 observamos la relación entre el número de fuentes y el número de publicaciones sobre el tema a estudio. La Ley Lotka ajusta los resultados con una regresión alta (mayor a 0.9999), lo cual demuestra su cumplimiento y, por tanto, son muy pocas revistas las que publican un gran número de artículos sobre un tema, y muchas las que publican un único trabajo.

La Tabla 6 indica las 15 revistas en las que más contribuciones se han realizado en el tratamiento de aguas residuales utilizando las ciclodextrinas, indicando el número de publicaciones (N); categoría JCR y su indicador, además del índice CiteScore de Scopus. Todas ellas se encuentran indexadas en el primer y segundo cuartil (Q1 y Q2) en todas sus áreas de publicación.



**Figura 7.** Numero de publicaciones por revista acorde a la ley de Lotka

Journal of Hazardous Materials editada por Elsevier es un foro internacional pionero en las áreas de Ingeniería y Ciencias Medioambientales por lo que se encuentra en cabeza con 11 documentos en su haber. En segundo lugar, Environmental Science and Pollution Research editada por

Springer Nature con 10 artículos, pero con un índice de citación inferior a la primera lo que provoca que su cuartil sea inferior. Este comportamiento se puede atribuir a la mayor divulgación de las revistas indexadas en los primeros cuartiles.

**Tabla 6.** Top 15 Revistas y sus métricas año 2022

Revista	N	Categoría SJR, Ranking SJR	Indicador SJR	CiteScore Scopus
Journal Of Hazardous materials	11	Environmental Engineering 3/54 Q1 Environmental Sciences 9/279 Q1	1.991	14.7
Environmental Science and Pollution Research	10	Environmental Sciences 87/279 Q2	0.831	6.6
Chemical Engineering Journal	8	Chemical Engineering 4/142 Q1 Environmental engineering 2/54 Q1	2.419	19.4
Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects	8	Physical chemistry 61/163 Q2	0.758	7
Carbohydrate Polymers	7	Applied Chemistry 4/72 Q1 Organic Chemistry 2/56 Q1 Science Polymer 3/90 Q1	1.612	16
Journal of Environmental Chemical Engineering	7	Chemical Engineering 20/142 Q1 Environmental Engineering 12/54 Q1	1.042	7.7
Rcs Advances	7	Multidisciplinary Chemistry 75/179 Q2	0.667	5.9
Science of the Total Environment	7	Environmental Science 26/279 Q1	1.806	14.1
Separation and Purification Technology	7	Chemical Engineering 14/142 Q1	1.197	10.9
Chemosphere	6	Environmental Sciences 33/279 Q1	1.505	11.7
Journal of Colloid and Interface Science	6	Physical Chemistry 32/163 Q1	1.397	14.5
Journal of Polymers and the Environment	6	Environmental Engineering 25/54 Q2 Polymer Science 20/90 Q1	0.648	6.8
ACS applied Materials and Interfaces	5	Multydisciplinary Materials Science 49/345 Q1 Nanoscience & Nanotechnology 17/138 Q1	2.143	14.4
Colloids and Surfaces B Biointerfaces	5	Biophysics 11/72 Q1 Physical Chemistry 55/163 Q2 Biomaterials Materials Science 14/44 Q2	0.882	9.9
Applied Surface Science	4	Physical Chemistry 41/163 Q2 Coatings & Films Materials Science 1/22 Q1 Applied Physics 24/178 Q1 Condensed Matter Physics 11/79 Q1	1.147	12.1
Environmental Chemistry Letters	4	Multidisciplinary Chemistry 19/179 Q1 Environmental Engineering 5/54 Q1 Environmental Sciences 14/279 Q1	1.729	15.7

La Tabla 7 resume los 10 manuscritos más citados relacionados con el tema a estudio. De ellos 3 de los 10 artículos es una revisión, esto permite suponer que se trata de un tema donde surgen cambios y descubrimientos constantes acerca de los tratamientos con las ciclodextrinas, ya sea tratando diferentes contaminantes o bien descubriendo nuevas modificaciones de las

ciclodextrinas que permiten realizar los tratamientos de forma más eficaz. El artículo más citado es una revisión bibliográfica sobre los avances en la síntesis de adsorbentes a base de polisacáridos diferentes sintetizando nuevos adsorbentes de bajo costo (Crini, 2005).

**Tabla 7.** Top 10 manuscritos más citados

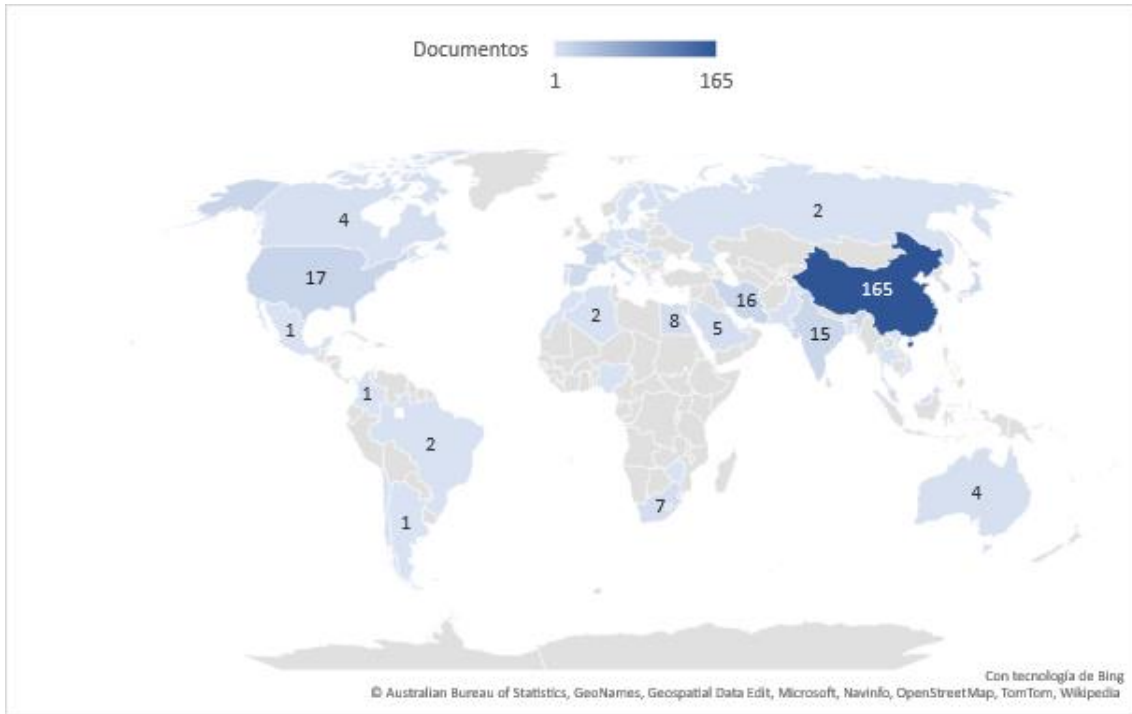
<b>Autores</b>	<b>Título</b>	<b>Año</b>	<b>Revista</b>	<b>Nº Citas</b>
Crini, G.	Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment	2005	Progress in Polymer Science (oxford) 30(21), pp. 38-70	1657
Badrudozza, A.Z.M., Shawon, Z.B.Z., Tay, W.J.D., Hidajat, K., Uddin, M.S.	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial waters	2013	Carbohydrate Polymers 91(1), pp. 322-332	468
Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., Liu, Y.	Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review	2019	Separation and Purification Technology 71(1), pp. 76-82	432
Li, L., Fan, L. Sun, M., Qiu, H., Li, X., Duan, H., Luo, C.	Adsorbent for chromium removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin-chitosan	2013	Colloids and Surfaces B: Biointerface 107, pp. 76-83	334
Zhao, F., Repo, E., Yin, D., Meng, Y., Jafari, S., Sillanpää, M.	EDTA-Cross-Linked $\beta$ -Cyclodextrin: An Environmentally Friendly Bifunctional Adsorbent for Simultaneous Adsorption of Metals and Cationic Dyes	2015	Environmental Science and Technology 49(17), pp. 10570-10580	313
Morin-Crini, N., Crini, G.	Environmental applications of water-insoluble $\beta$ -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers	2013	Progress in Polymer Science 38(2), pp. 344-368	303
Fan, L., Luo, C., Sun, M., Qiu, H.	Synthesis of magnetic $\beta$ -Cyclodextrin-chitosan/graphene oxide as nanoadsorbent and its application in dye adsorption and removal	2013	Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 103, pp. 601-608	281
Fan, L., Luo, C., Sun, M., Qiu, H.	Synthesis of graphene oxide decorated with magnetic cyclodextrin for fast chromium removal	2012	Journal of Materials Chemistry 22(47), pp. 24577-24583	197
Li, J.-M., Meng, X.-G., Hu, C.-W., Du, J.	Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan	2009	Bioresource Technology 100(3), pp. 1168-1173	197
Wang, D., Liu, L., Jiang, X., Yu, J., Chen, X.	Adsorption and removal of malachite green from aqueous solution using magnetic $\beta$ -cyclodextrin-graphene oxide nanocomposites as adsorbents	2015	Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 466, pp. 166-173	154

El segundo artículo en número de citas hace referencia a lo que se habla en el primero, la capacidad de usar una ciclodextrina modificada para la eliminación de metales pesados de aguas residuales industriales demostrando la dependencia de su capacidad de adsorción con el pH, la fuerza iónica y la temperatura. (Badrudozza et al., 2013). Y, por último, cerrando el top 3 de artículos citados se encuentra el artículo titulado “*Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review*”, en el que se realiza una extensa revisión sobre el uso de diferentes adsorbentes, entre los que se encuentran las ciclodextrinas en la eliminación de compuestos nocivos tanto para la vida acuática como para los seres humanos en las aguas residuales procedentes de la industria textil. Esta revisión indica que la tecnología de adsorción se presenta como un método sencillo y eficaz, que permite la eliminación de colorantes mediante el diseño de materiales con gran capacidad de adsorción. En este artículo, se incluye la categorización de los diferentes adsorbentes, sus efectos secundarios y tecnologías de eliminación. Además, se indican los métodos de funcionalización y modificación de las moléculas para mejorar sus capacidades adsorbentes, indicando, en cada caso, sus ventajas e inconvenientes y se presenta también una perspectiva futura sobre estas tecnologías (Zhou et al., 2019).

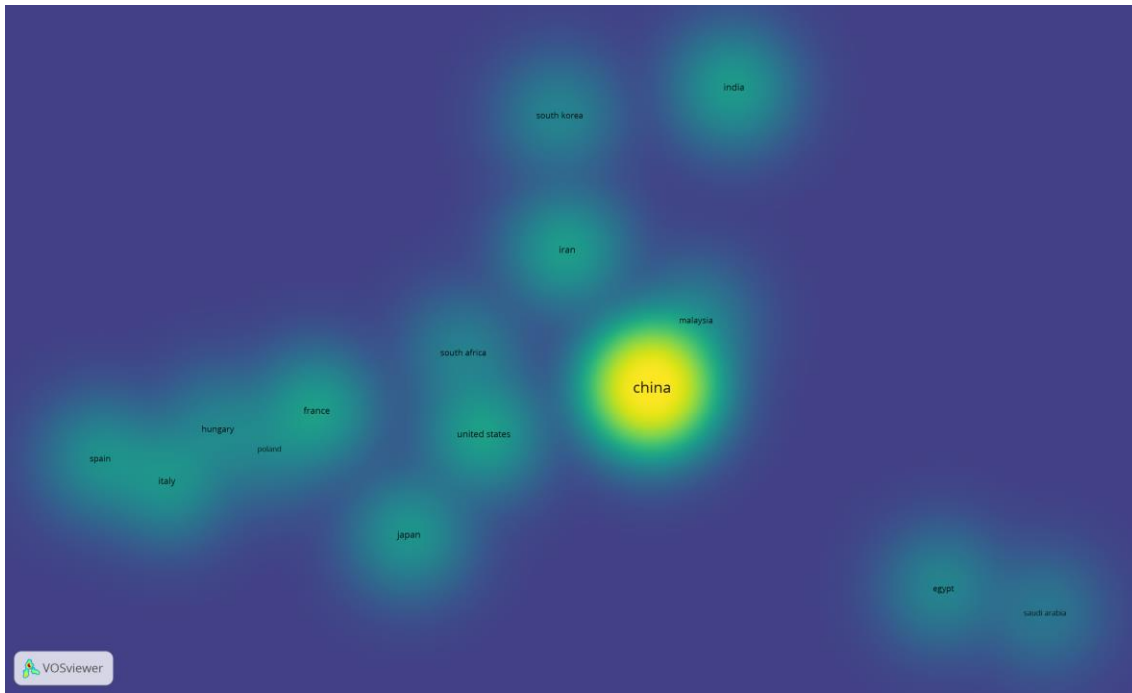
#### **7.5. Países y sus temas principales**

La producción científica por países ofrece un análisis de los lugares que han realizado una mayor investigación y han mostrado más interés en el campo de estudio. La Figura 8 muestra la distribución geográfica de la investigación científica sobre la eliminación de contaminantes de aguas residuales mediante el uso de las ciclodextrinas. El país que más ha contribuido al desarrollo del tratamiento de ciclodextrinas es China con 165 documentos. Mientras que otros países como Estados Unidos, Francia, Irán, India, Japón, Italia y España no han mostrado un interés tan notorio en el campo de investigación, con una relación de entre 10 y 20 documentos por cada uno de los países. Se puede observar en los resultados como países con escasos recursos hidrológicos o bien aquellos industrializados o cuya industrialización se encuentra en auge han contribuido al desarrollo de los tratamientos y estudios para los residuos generados. Ejemplos de estos casos son los países del Mediterráneo y Oriente Medio (El Khannoussi, 2021).

El análisis de colaboraciones internacionales entre autores permite establecer interrelaciones geográficas en el tema de análisis. La Figura 9 muestra la disposición de los países a la colaboración con el resto de países, en ella, un mayor tamaño de la nube de color indica un mayor grado de interrelación entre países y la distancia entre las nubes señala las relaciones establecidas entre cada país. China presenta la mayor interrelación internacional además de la mayor cantidad de documentos publicados como se dijo anteriormente. No es el caso de Arabia Saudí o Egipto cuya posición en la figura indica alta relación que establecen entre ellos, pero, la escasa relación que establecen con otros países. La Tabla 8 resume las colaboraciones internacionales de los 5 principales países obtenida tras un análisis de la coautoría de los artículos.



**Figura 8.** Distribución geográfica de la producción científica en el tratamiento de aguas residuales con las ciclodextrinas.



**Figura 9.** Distribución geográfica de la producción científica en el tratamiento de aguas residuales con las ciclodextrinas obtenido usando VOSviewer software.

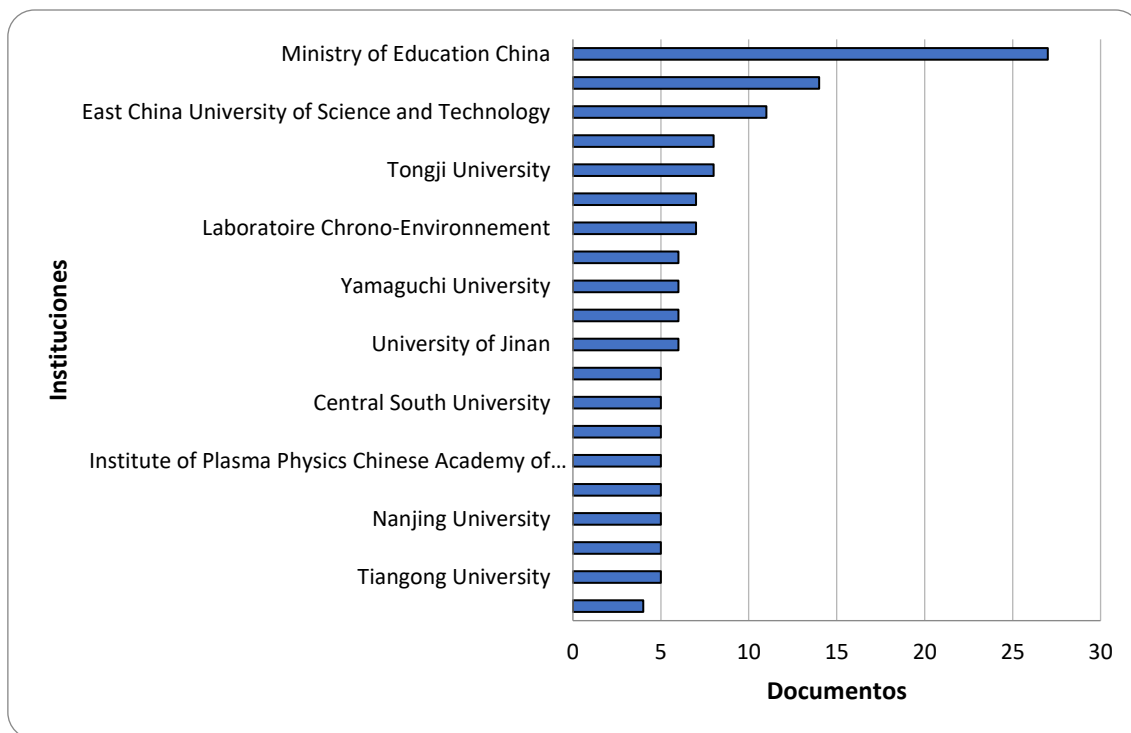
**Tabla 8.** Top 5 países y sus colaboraciones internacionales

Países	N	Colaboraciones				
		1	2	3	4	5
China	165	Estados Unidos	Australia	Finlandia	India	Japón
Estados Unidos	17	China	Egipto	Cánada	Francia	Irán
Francia	16	Italia	Rumania	Brasil	Portugal	España
Irán	16	China	República Checa	Egipto	India	Malasia
India	15	China	Rusia	Korea del Sur	Irán	Sudáfrica

### 7.6. Instituciones y citaciones

El análisis de las instituciones que realizan investigaciones sobre un tema determinado permite conocer cuáles son los principales centros de investigación y cuál es el interés del país por un determinado tema. La Figura 10 muestra las 20 instituciones principales que han colaborado con ahínco en la producción científica para el tratamiento los contaminantes presentes en aguas residuales mediante el uso de las ciclodextrinas. Si se observan muchas publicaciones en un determinado centro, revelaría que poseen un grupo de investigación muy dedicado en el campo estudiado. La institución que más ha contribuido al desarrollo de los tratamientos de las ciclodextrinas en aguas residuales es el Ministerio de Educación Chino con 27 documentos. Como se ha indicado con anterioridad China es el país con más artículos publicados en este tema seguramente debido a los altos niveles de contaminación que posee (Cook & Dummer, 2004), y además de las 20 instituciones solo 6 de éstas no son chinas. El primer puesto del top 10 de instituciones no está situada en China, se trata del Laboratoire Chrono-Environnement, ubicado en Francia. Los países con mayor representación de instituciones sin contar a China son: Francia; Japón; Hungría y Sudáfrica.

A pesar de la dominancia de China en este ámbito, si se analiza el top 3 de autores que han publicado se encuentran: Crini, G. que lleva a cabo su investigación en el “Centre de Spectrométrie de la Université de Franche-Comté”, en Francia; Y. Zhou, que trabaja en el “State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process”, en China; Yamasaki, H. cuya afiliación se encuentra en “National Institute of Technology”, en Japón lo que permite concluir que, salvo el caso del autor chino, los otros acaparan gran parte de los artículos publicados por su país de origen. En la Tabla 9 se pueden observar los 6 autores principales con la mayor cantidad de documentos relacionados con el tratamiento con ciclodextrinas en aguas residuales, y el desempeño general de estos autores se refleja en el índice H. El índice H es una métrica a nivel de autor que mide la productividad y el impacto de las citas de las publicaciones.



**Figura 10.** Top 20 instituciones con mayor producción científica en el tratamiento con ciclodextrinas de las aguas residuales

**Tabla 9.** Top 6 autores más productivos en base al número de documentos encontrados en la búsqueda

Autor	Institución	N	Índice- H
Crini, G.	Université Bourgogne Franche-Comté, Besancon, France	9	42
Zhou, Y.	East China University of Science and Technology, Shanghai, China	8	32
Yamasaki, H.	National Institute of Technology, Ube College, Ube, Japan	6	7
Fan, L.	University of Jinan, Jinan, China	5	24
Fukunaga, K.	Yamaguchi University, Yamaguchi, Japan	5	19
Li, F.	Donghua University, Shanghai, China	5	22

Un método para determinar las líneas de investigación seguidas por las instituciones principales puede ser el análisis de las 5 palabras clave más utilizadas por cada una de ellas (Tabla 10). El Ministerio de Educación Chino ha utilizado como palabras clave aquellas que permiten un estudio exhaustivo para el tratamiento contaminantes presentes en aguas residuales mediante el uso de las ciclodextrinas. En el último año, esta institución ha contribuido con cuatro publicaciones sobre este tema. Su artículo más citado coincide también con el tercer trabajo más citado de toda la búsqueda y una de las 3 revisiones que se observaba en este top 10. La segunda y la tercera de las afiliaciones más productivas son la Chinese Academy of Sciences y East China University of Science and Technology cuyas 2 palabras clave más utilizadas son las mismas que en el caso

anterior centradas en el uso de ciclodextrinas como adsorbente (Tabla 10). En los últimos 2 años, la Chinese Academy of Sciences han publicado un total de 4 artículos, 2 por año. Cabe destacar que todas las contribuciones publicadas por parte de esta institución son artículos. La East China University of Science durante este último año solo ha realizado la aportación de 1 artículo, sin embargo y a pesar de que en el año 2021 no realizaron ninguna contribución, en el año anterior 2020 sí publicaron 4 artículos todos basados en adsorbentes basados en las ciclodextrinas para la eliminación de contaminantes en el agua, en concreto de tintes, siendo esta palabra clave la quinta en orden de aparición. Las siguientes instituciones utilizan en primer y segundo lugar prácticamente las mismas palabras clave que las instituciones ya mencionadas, destacando la aparición de la palabra clave compuestos aromáticos utilizada en cuarto lugar por la Donghua University y la palabra pH en quinto lugar de utilización por la Tongji University.

**Tabla 10.** Top 5 instituciones y sus palabras claves más usadas

Institución	País	N	1	2	3	4	5
Ministerio de Educación de China	China	27	Adsorción	Ciclodextrinas	Tratamiento agua residual	B-ciclodextrina	Componentes aromaticos
Academia de las Ciencias de China	China	14	Adsorción	Ciclodextrinas	Fuerza ionica	Articulo	Beta Ciclodextrina
Universidad de Ciencia y Tecnología del Este de China	China	11	Adsorción	Ciclodextrinas	Contaminación de agua	Química	Tinte
Universidad de Donghua	China	8	Tratamiento agua residual	Adsorción	Ciclodextrinas	Componentes aromaticos	Tintes
Universidad de Tongji	China	8	Adsorción	Ciclodextrina	Contaminacion de agua	Tinte	pH

Entre las palabras claves más utilizadas pueden distinguirse dos grupos, el primero formado por aquellas palabras comunes a la mayoría de las instituciones, por ejemplo, adsorción, ciclodextrinas, tratamiento de aguas residuales, etc. y las que aparecen y aquellas que sólo son utilizadas por determinadas instituciones. En relación a este segundo grupo, se encuentra “componentes aromáticos en la Universidad de Donghua como se observa en la tabla y se menciona con anterioridad. Realizando una búsqueda exhaustiva de los documentos que se incluyen con la palabra en concreto todos parten de la misma premisa acorde al tema de búsqueda, el tratamiento de contaminantes orgánicos e inorgánicos, pero claramente se diferencian en dos



tipos de documentos, aquellos que hablan de manera genérica de la adsorción de los contaminantes (J. Liu et al., 2022; Yinli Liu et al., 2019) y los documentos restantes se especifican en la necesidad de adsorber el azul de metileno (methylene blue, MB), una sal usada en tintes y medicinas (Yinli Liu et al., 2020; Yinli Liu et al., 2018).

En referencia a la siguiente afiliación con más artículos, la Universidad de Tongji, destacaba la aparición de “pH” como palabra clave diferente al resto de afiliaciones. Si se realiza una búsqueda más específica en los artículos que contienen esta palabra se observan 4 artículos igual que antes divididos también en 2 grupos. El primero, son dos reviews, entre ellas el tercer artículo más citado de toda la búsqueda, donde se centran en mencionar el uso de las ciclodextrinas para el tratamiento de la contaminación de las aguas residuales. El segundo trata, de forma genérica, del tratamiento con las ciclodextrinas de aguas que contienen tintes y metales pesados cuya efectividad depende de su capacidad de intercambio de iones, que a su vez depende del pH (Qiming Liu et al., 2020). Por otro lado, el otro review se basa en el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil (Zhou et al., 2019), con anterioridad ya se ha hablado de dicho artículo por formar parte de los más citados. Por otro lado, los otros documentos se basan en lograr mediante el uso de las ciclodextrinas y sus derivados el correcto tratamiento de los contaminantes orgánicos como el: bisfenol A (bisphenol A) o el naranja de metilo (methyl Orange) (Zhou et al., 2019).

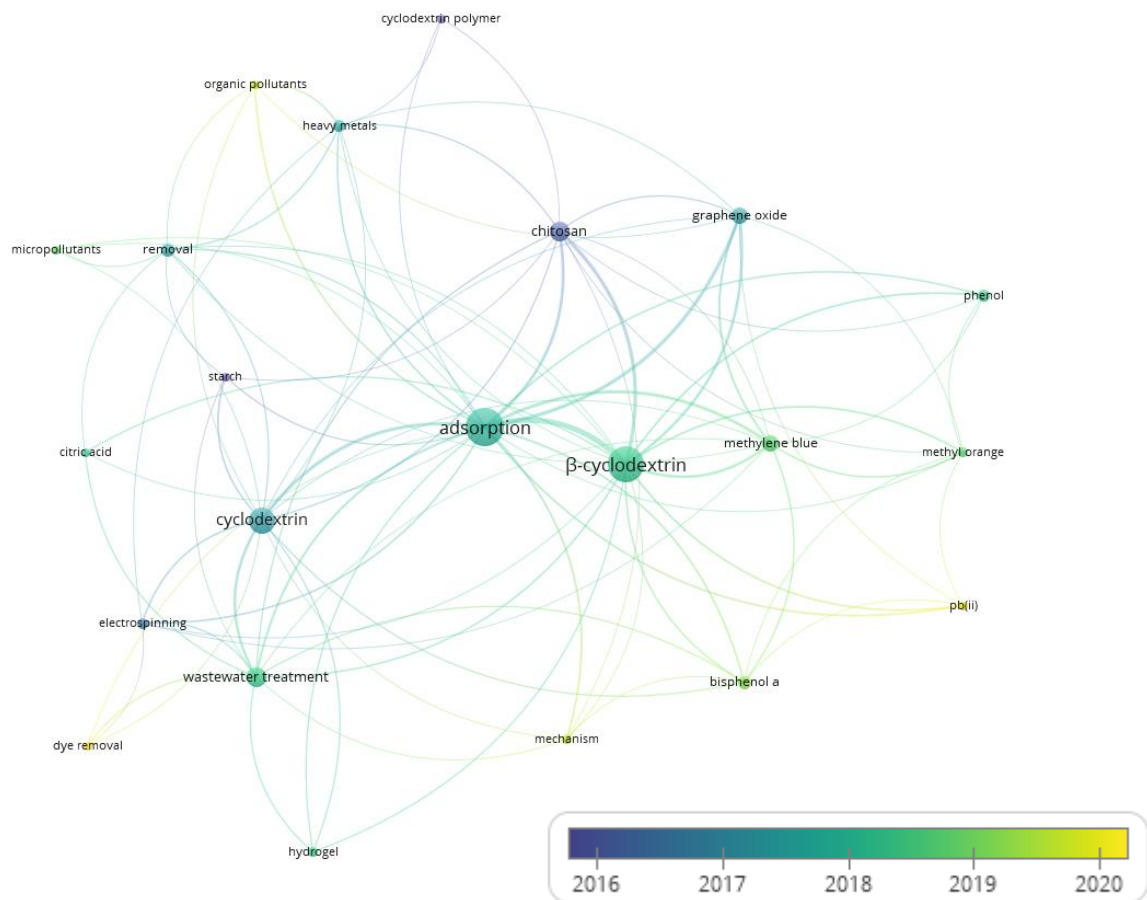
### **7.7. Palabras clave**

La Tabla 11 muestra las 20 palabras clave más utilizadas. Las 10 palabras clave principales relacionadas con la eliminación con ciclodextrinas son, a nivel mundial, las siguientes: adsorción; ciclodextrinas; tratamiento de aguas residuales; artículo; beta-ciclodextrina, microscopia electrónica de barrido; contaminación del agua; tintes; metales pesados; eliminación de contaminantes. Se ha de tener en cuenta que algunas palabras como ciclodextrina o adsorbentes se han agrupado con otras con el mismo significado actuando como sinónimos. Sin tener en cuenta la palabra clave, artículo, que puede ser aplicada en cualquier ámbito de investigación científica, puede agruparse el resto en diversos grupos: descripción, contaminación y procesos. En el primer grupo de palabras claves incluidas son: ciclodextrinas; ciclodextrina; beta ciclodextrina;  $\beta$ -ciclodextrina; metales pesados. En el segundo grupo se agruparon las palabras clave: tratamiento de aguas residuales; aguas residuales; contaminación en el agua; contaminantes en el agua; contaminantes químicos en el agua; tratamiento de contaminantes; aguas residuales; manejo de aguas residuales; tratamiento de químicos en aguas residuales; tintes. Por último, en el último grupo se encuentran las siguientes palabras clave: adsorción; capacidades de adsorción; microscopía electrónica de barrido; adsorción cinética; adsorbentes.

**Tabla 11.** Top 20 palabras relacionadas con el tratamiento de aguas residuales con ciclodextrinas

Ranking	Palabra	N
1	Adsorción	175
2	Ciclodextrinas	165
3	Tratamiento de aguas residuales	120
4	Articulo	73
5	Ciclodextrina	66
6	Aguas residuales	63
7	Beta Ciclodextrina	58
8	Microscopía electrónica de barrido	50
9	Contaminante del agua	48
10	Contaminacion del agua	48
11	Tintes	47
12	B-Ciclodextrina	46
13	Capacidad de adsorción	45
14	Metales pesados	44
15	Contaminantes químicos en el agua	44
16	Tratamiento de contaminantes	42
17	Agua residual	41
18	Gestión de aguas residuales	41
19	Cinética de Adsorción	40
20	Adsorbente	39

La evolución temporal de las palabras clave se evaluó mediante análisis de co-ocurrencia utilizando el software VOSviewer. La Figura 11 muestra la evolución temporal de la concurrencia entre palabras clave entre 2016 y 2020. Este análisis permite identificar cómo ha cambiado el interés de la comunidad científica en los últimos años. Hace 6 años (2017), había un alto nivel de interés en conocer qué eran las ciclodextrinas, cuáles eran sus procesos de obtención y sus posibles aplicaciones, pero en los últimos años el interés ha variado, es por esto por lo que la coocurrencia se ha analizado a partir del año 2016. Como se observa, comienzan a aparecer palabras clave que hacen referencia a tintes empleados en la industria textil (azul de metileno, o naranja de metileno). Además, de lo referente a la industria textil, la búsqueda se comienza a centrar en el uso de las ciclodextrinas como método de eliminación de la contaminación, observado en palabras como “tratamiento de aguas residuales (wastewater treatment)”, “eliminación (removal)”, “metales pesados (heavy metal)”, entre otros. Acorde al último año indicado en la Figura 11, se destaca que se investiga de cara al futuro y en el ámbito que las ciclodextrinas pueden actuar, ocurriendo como en lo mencionado con anterioridad que se centran en la industria textil, apareciendo estrictamente las palabras “eliminación de tintes (dye removal)”, además de mencionar como contaminantes a los orgánicos concretamente.



**Figura 11.** Evolución temporal de las palabras claves usando VOSviewer software.

## 8. Revisión de patentes.

### 8.1. Introducción

Una patente es aquel derecho de protección de invenciones consistentes en productos y procedimientos susceptibles de reproducción y reiteración con fines industriales otorgado por el Estado al inventor de un producto a cambio de la divulgación pública (Oficina Española de Patentes y Marcas)

Para que una patente sea otorgada, se requiere que el invento sea original, novedoso y de provecho común. Además, le otorga al dueño de la patente la capacidad de impedir legalmente la fabricación, venta y uso comercial de su producto por terceros. Aunque, los detentores de la patente pueden dar licencias a terceros para el uso de sus invenciones (Oficina Española de Patentes y Marcas)

En este caso nos encontramos frente a modelos de utilidad, aquellas patentes que se aplican a las invenciones destinadas al uso cotidiano, doméstico o industrial. Véase maquinarias, dispositivos tecnológicos, procesos, entre otros (Oficina Española de Patentes y Marcas)

### **8.2. Método de análisis de patentes**

El análisis de patentes se ha realizado mediante la base de datos Espacenet, una base de datos online que consta con más de 130 millones de documentos de patentes registradas por todo el mundo.

Para realizar la búsqueda, se ha recurrido al uso de las mismas palabras que la búsqueda realizada en Scopus: “Cyclodextrin”, “Wastewater” y “Removal” en el mismo campo de búsqueda, “título, resumen o mención” dando lugar a 55 patentes encontradas. Realizando el posterior análisis de cada una de las patentes.

En primer lugar, se revisó cada una de las patentes tratando de cerciorarse que todas ellas tuvieran relación con el tema en cuestión. Entre las patentes encontradas, trece no tienen relación total con el tema, es decir, si tratan de tratamiento de aguas la mayoría o, mejor dicho, tratamiento de elementos en el agua, pero este tratamiento no se hace con ciclodextrinas. De esta manera, quedan 42 patentes con relación con el tema.

### **8.3. Análisis de las Patentes**

La inmensa mayoría, 41 de 42 patentes, han sido aprobadas por China, lo cual es consistente con los resultados encontrados en el análisis bibliométrico donde China era el mayor productor de documentos científicos sobre el tema analizado. Un análisis general de las patentes registradas en China muestra que el uso de las ciclodextrinas se centra en la adsorción de metales, adsorción de residuos de impresión y teñido, adsorbentes de retardantes de llama y eliminación de componentes orgánicos. Destacar que hay patentes cuya finalidad es un tratamiento general hacia tintes y metales, por ejemplo, dando lugar a un tratamiento múltiple del agua. En lo referente a la solicitud y concesión de patentes solo 21 han sido concedidas. La gran mayoría de las concesiones, todas menos una, han sido dadas concedidas en China.

La única patente no registrada en China, reportada en la búsqueda, fue aprobada en Estados Unidos, por otro lado, esta patente fue solicitada: en Canadá, por la Oficina Europea de Patentes y por la Organización mundial de la propiedad intelectual. En ella se habla del uso de una partícula de sílice recubierta con  $\beta$ -ciclodextrina. Esta combinación se planea para la eliminación de contaminantes emergentes presentes en las aguas industriales como los esteroides (hormonas), el bisfenol A y los perfluor-componentes (Suri & Bikash, 2014).

La mitad de las patentes tomadas como relevantes en el tema a estudio, es decir, 21 de las 42 patentes se basan desarrollar tecnologías que sean capaces de eliminar iones de metales pesados, de manera genérica, se busca eliminar cobre, plomo, zinc, arsénicos, etc. Destacar que hay

patentes distintas con una misma finalidad, 3 de estas patentes son dedicadas a eliminar cromo hexavalente del agua (Xixian et al., 2016; Luhua et al., 2016; Hui et al., 2013) y 2 patentes a eliminar únicamente el cadmio del suelo (Jinhua, 2014).

En cuanto al uso de las ciclodextrinas para la adsorción de residuos de impresión y teñido se han encontrado 10 de las 42 patentes totales, que se centran en la eliminación tintes y colorantes principalmente.

Siguiendo con las distinciones realizadas en cuanto a las patentes, se encuentran que 2 de ellas se refieren a la eliminación de los retardantes de llama del agua como el fósforo y antimonio (Hongjie et al., 2018; Wenliang et al., 2019).

Por otro lado, 7 de las 42 patentes hacen referencia a la eliminación de materia orgánica, eliminación de fenoles, metilbenceno, contaminantes orgánicos generales y los hidrocarburos aromáticos. Una de ellas describe un método para llevar a cabo una purificación de las aguas residuales. Este método logra que se adsorban y eliminen los contaminantes orgánicos de las aguas residuales de manera eficiente. Además, es un proceso simple y fácil de operar y dominar (Suying, 2017).

El resto de patentes encontradas presentan un uso específico que es complicado de categorizar en los grandes grupos anteriores. Otra describe un método de creación de un polímero soluble en agua para llevar a cabo el tratamiento del agua. Este polímero de ciclodextrina creado posee la capacidad de regenerarse y reciclarse, haciéndolo respetuoso al medio ambiente y menos costoso (Lixia et al., 2015)

Las dos patentes restantes, comparten con las anteriores la finalidad de tratamiento de aguas, pero de dos maneras distintas. Una de ellas habla de la invención de un catalizador formado con  $\beta$ -ciclodextrina a alta temperatura y materias primas no metálicas, lo que lo hace más barato, simple de hacer y actuar. A pesar de centrarse en la creación de un catalizador la finalidad es llevar a cabo el tratamiento de los componentes orgánicos del agua (Yuxian et al., 2019). Y la otra describe un tratamiento de aguas residuales domésticas a diferencia de las anteriores cuya utilización estaba pensada para el tratamiento de aguas industriales. Este tratamiento se lleva a cabo mediante un fotocatalizador de partículas magnéticas (Qixiang et al., 2018).

## **9. Marco normativo**

Para la aplicación de las ciclodextrinas como agentes adsorbentes de contaminantes emergentes en las aguas residuales, se debe conocer en primer lugar lo que se considera contaminación según los marcos normativos regionales y europeos actuales. Según la Directiva 2000/60/CE que establece la política común del agua, se considera contaminación a la introducción directa o indirecta, como consecuencia de la actividad humana, de sustancias o calor en la atmósfera, el

agua o el suelo, que puedan ser perjudiciales para la salud humana o para la calidad de los ecosistemas acuáticos, o de los ecosistemas terrestres que dependen directamente de los ecosistemas acuáticos, y que causen daños a los bienes materiales, o deterioren o dificulten el disfrute y otros usos legítimos del medio ambiente.

A la hora de gestionar el vertido de líquidos existen tres posibilidades: verter al medio terrestre, al dominio público (red de saneamiento) y verter al medio marino. En el primer caso, se requiere de autorización administrativa y solo se autorizan vertidos que den lugar a infiltración, lixiviados o dilución de sustancias que se haya demostrado su inocuidad, dicho de otra manera, vertidos que no afectan a la salud. En caso de verter al dominio público, si la cantidad de agua residual doméstica es inferior a los 250 m<sup>3</sup>/anuales se requiere permiso del organismo municipal, una vez se supera la cantidad se requiere aprobación administrativa del organismo que gestiona los planes hídricos. Por último, la gestión de vertidos líquidos al medio marino se rige por diversas leyes y decretos, la Ley 22/1988 que establece el régimen jurídico sobre costas; el Real Decreto 876/2014, establece el reglamento general de costas; la Orden de 13 de julio de 1933, que establece la instrucción técnica para conducciones de vertido del medio terrestre al mar; y el Plan Hidrológico de Tenerife, a tener en cuenta si se implantan sistemas de tratamientos basados en las ciclodextrinas en aguas residuales procedentes de industrias ubicadas en la isla, en otras regiones de España se establecerá el marco legislativo que índice el organismo gestor de cuencas hídricas.

Además de establecer los lugares donde se realice el vertido de líquidos, se deben establecer los objetivos de calidad y límites de concentración de contaminantes de las aguas, según la Directiva 2000/60/CE, donde se definen los indicadores de calidad entre los que se encuentran: los indicadores biológicos, los hidromorfológicos, los indicadores químicos y físico-químicos y los contaminantes específicos.

Por otro lado, el Real Decreto 817/2015 establece los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales. El subprograma de seguimiento establece los puntos de muestreo para analizar los cambios de las masas de agua debido a causas antropogénicas y el programa de control operativo, que establece los puntos de muestreo con el fin de analizar el riesgo de no cumplir con los objetivos medioambientales y analizar los cambios. Este Real Decreto, también establece los criterios de calidad para diferentes masas de agua: ríos, lagos, embalses, aguas de transición y zonas costeras.

La lista de los principales contaminantes viene predefinida según la Directiva 2000/60/CE, y se enumeran a continuación:

1. Compuestos organohalogenados y sustancias que puedan dar origen a compuestos de esta clase en el medio acuático
2. Compuestos organofosforados

3. Compuestos orga-estánicos
4. Sustancias y preparados, o productos derivados de ellos cuyas propiedades cancerígenas, mutágenos o que puedan afectar a funciones endocrinas en el medio acuático y estén demostradas
5. Hidrocarburos persistentes y sustancias orgánicas tóxicas persistentes y bioacumulables
6. Cianuros
7. Metales, Arsénico y sus compuestos
8. Biocidas y productos fitosanitarios
9. Material en suspensión
10. Sustancias responsables de la eutrofización
11. Sustancias que afecten al balance de oxígeno (DQO y DBO)

Determinados los principales contaminantes según el apartado anterior, el Real Decreto 817/2015 establece más de 45 contaminantes clasificados entre prioritarios, peligrosos y otros. Los establecidos como prioritarios indican riesgo significativo para el medio acuático.

En lo relacionado al análisis de metales, existen cuatro parámetros:

- Metal disuelto: metal en una muestra de agua filtrada inmediatamente después de la toma de muestra para eliminar los SS (sólidos suspendidos, y se considera la materia retenida en una membrana de  $0.45\mu\text{m}$ )
- Metal en SS: metal en los SS en una muestra de agua filtrada inmediatamente después de la toma de muestra.
- Metal total: metal en una muestra de agua tras un proceso de digestión, o bien, metal que resulta de sumar el metal disuelto más el metal en SS
- Metal: metal disuelto y parte del metal en SS que se ha disuelto tras acidificar la muestra. No es posible determinar con exactitud la parte que se disuelve de los SS

A la hora de analizar los resultados de los controles con la correspondiente norma de calidad, se podrá tener en cuenta:

- a) Las concentraciones de fondos naturales de metales y sus compuestos, si las concentraciones impidan cumplir valor
- b) La dureza, el pH, el carbono orgánico disuelto u otros parámetros de calidad del agua que inciden en la biodisponibilidad de los metales, para lo que se han de determinar las concentraciones biodisponibles por medio de modelos adecuados de biodisponibilidad.

Si se revisan los anexos se encuentra en los anexos las normas de calidad ambiental para las sustancias contaminantes.

**Tabla 12.** Normas de calidad ambiental para las sustancias contaminantes (Real Decreto 817/2015)

Nombre de la sustancia	NCA-MA aguas superficiales continentales	NCA-MA otras aguas superficiales	NCA-CMA aguas superficiales continentales	NCA-CMA otras aguas superficiales
Cadmio y sus compuestos	≤ 0,08 (Clase 1) 0,08 (Clase 2) 0,09 (Clase 3) 0,15 (Clase 4) 0,25 (Clase 5)	0.2	≤ 0,45 (Clase 1) 0,45 (Clase 2) 0,6 (Clase 3) 0,9 (Clase 4) 1,5 (Clase 5)	≤ 0,45 (Clase 1) 0,45 (Clase 2) 0,6 (Clase 3) 0,9 (Clase 4) 1,5 (Clase 5)
Plomo y sus compuestos	7.2	7.2	No Aplicable	No Aplicable
Mercurio y sus compuestos			0.07	0.07
Niquel y sus compuestos	20	20	No aplicable	No aplicable
Arsenico	50	25		
Cobre	Dureza del agua (mg/L CaCO <sub>3</sub> ) CaCO <sub>3</sub> ≤ 10 10 < CaCO <sub>3</sub> ≤ 50 50 < CaCO <sub>3</sub> ≤ 100 CaCO <sub>3</sub> > 100	5 22 40 120	60	
Cromo VI	5	5		
Cromo	50	No aplicable		
Selenio	1	10		
Zinc	Dureza del agua (mg/L CaCO <sub>3</sub> ) CaCO <sub>3</sub> ≤ 10 10 < CaCO <sub>3</sub> ≤ 50 50 < CaCO <sub>3</sub> ≤ 100 CaCO <sub>3</sub> > 100	20 200 300 500	60	

El Real Decreto 174/1994 regula los vertidos a la red de saneamiento e indica las sustancias que se consideran prohibidas para ser vertidas: aldrín, dieldrín, endrín, heptacloro y mercurio entre otros. Además, el Plan Hidrológico de Tenerife prohíbe el vertido si se superan las concentraciones que se indican a continuación.

**Tabla 13.** Máxima concentración de efluentes permitidos a verter

**CONCENTRACION MÁXIMA DE VERTIDOS EN LOS EFLUENTES**

DBO <sub>5</sub>	1.000 mg/l
DQO	1.600 mg/l
Temperatura	45 °C
Sólidos en suspensión	1.200 mg/l
Aceites y/o grasas	500 mg/l
Aceites minerales	50 mg/l



En caso de verter algún producto no incluido en los decretos establecidos, se fijan límites y condiciones de vertidos específicos.

Por otro lado, en relación al Plan Hidrológico de Tenerife, y de acuerdo al tratamiento realizado con las ciclodextrinas, se prohíben determinadas sustancias como son:

- Disolventes orgánicos, pinturas y colorantes en cualquier proporción
- Fármacos desechables procedentes de industrias farmacéuticas o centros sanitarios que puedan producir alteraciones en estaciones depuradoras, destacar que la concentración ha de ser considerable para que altere el agua de la estación depuradora.

El Real Decreto 509/1996 se encarga de establecer el marco legal para los vertidos de estaciones de tratamiento de aguas residuales, estableciendo los límites de los diferentes parámetros en los valores señalados en la Tabla 13:

**Tabla 14.** Concentraciones y rendimientos mínimos de los procesos de depuración

Parámetro	Concentración	Porcentaje de reducción
DBO <sub>5</sub>	25 mg/l	70-90%
DQO	125 mg/l	75 %
Sólidos en suspensión	35 mg/l (>10.000 h-e) 60 mg/L (2.000-10.000 h-e)	90 % (>10.000 h-e) 70 % (2.000-10.000 h-e)

En relación a la normativa respecto a los contaminantes emergentes no se especifica nada, si bien, en la lista de sustancias prioritarias se halla, una variedad de compuestos orgánicos, inorgánicos y metales considerados peligros para la salud o el medio ambiente. Muchos de los compuestos, como los plaguicidas, los hidrocarburos aromáticos y la mayor parte de los metales, han sido objeto de estudio y regulación desde hace muchos años, otros, por el contrario, han sido o no incluidos en las listas de sustancias prioritarias hace poco tiempo, como los alquil fenoles o los difeniles éteres bromados (usados en los retardantes de llamas).

## **10. Aplicaciones de las ciclodextrinas**

A continuación, se analizará el uso de las ciclodextrinas en base a los estudios obtenidos. Centrándose en los apartados de productos farmacéuticos, metales y tintes.

### **10.1. Recuperación de productos farmacéuticos de las aguas residuales industriales**

#### **10.1.1. Introducción**

Recientemente, se han realizado muchos esfuerzos al desarrollo de adsorbentes más baratos y eficaces, incluyendo polímeros naturales (Corsi et al., 2018). Los oligosacáridos, como las ciclodextrinas (CD) (Arora & Dhingra, 2018) son recursos bien conocidos, biodegradables y renovables (Janarthanan et al., 2016; Orprecio & Evans, 2003).

### 10.1.2. Capacidad de adsorción de las ciclodextrinas

En los estudios encontrados en el estudio bibliométrico, se han estudiado diferentes fármacos y hormonas, entre las que destacan, el ibuprofeno (un antiinflamatorio no esteroideo que se encuentra entre los fármacos más consumidos en todo el mundo) y la pimavanserina (fármaco antipsicótico atípico, recomendado para el tratamiento de las alucinaciones y delirios asociados a la psicosis de Parkinson (Chendo & Ferreira, 2016).

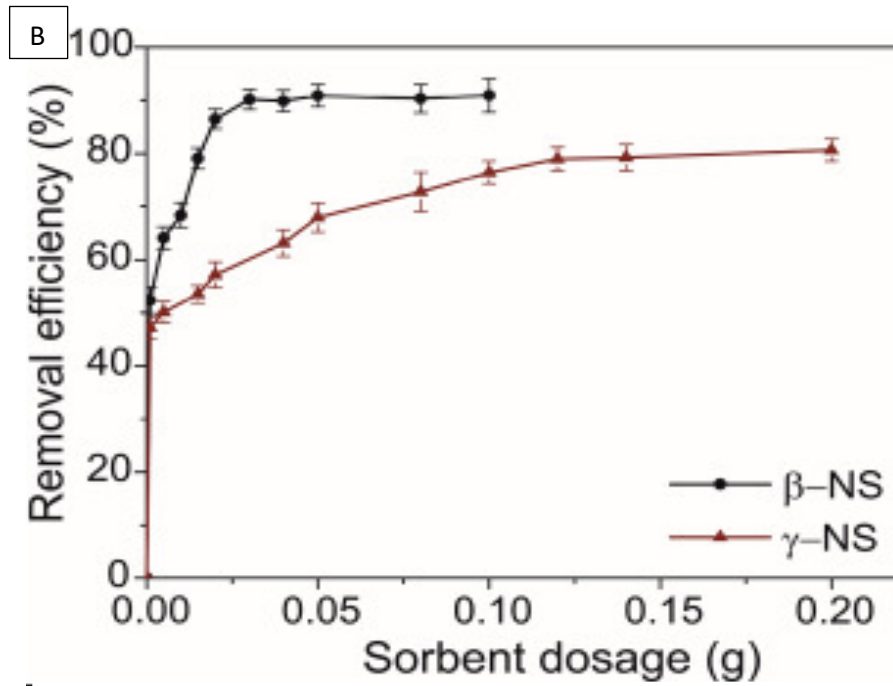
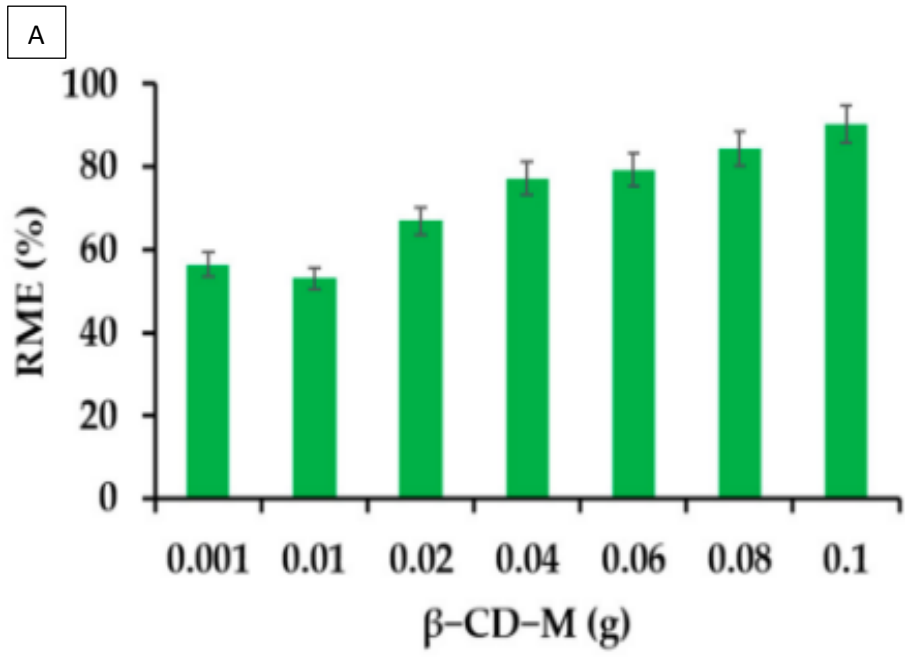
Para la eliminación del ibuprofeno los autores (Skwierawska et al., 2021) utilizan una ciclodextrina modificada con nanoesponjas para dar lugar a un compuesto que han denominado  $\beta$ -Cyclodextrin nanosponge ( $\beta$ -CD-M). Para la pimavanserina, los autores (Hemine et al., 2020) forman un compuesto modificado con nanoesponjas con dos ciclodextrinas, la  $\beta$ -CD y la  $\gamma$ -CD, a los cuales los autores identifican como la  $\beta$ -NS y la  $\gamma$ -NS.

Todos los procesos fueron realizados con aguas residuales no reales, es decir, en el laboratorio se mezclaron los componentes generando aguas sintéticas que sirvieron de matrices en las que realizar los experimentos. Estos se llevaron a cabo a la misma temperatura, 25 °C, a pH 4.54 en el caso del ibuprofeno y 7 para la pimavanserina. El tiempo de experimentación se fijó en 1 hora en los ensayos para la eliminación de ibuprofeno y 30 min para la pimavanserina.

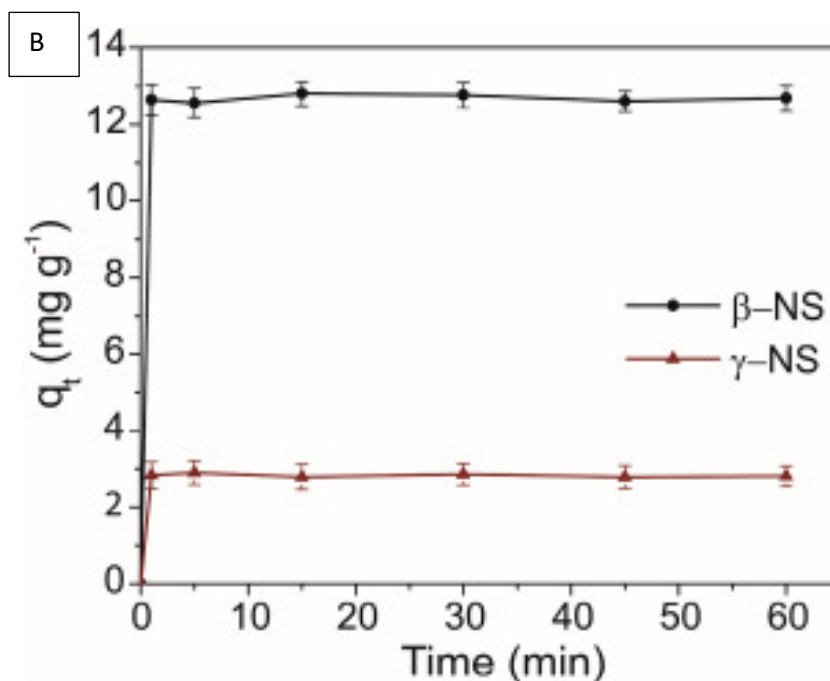
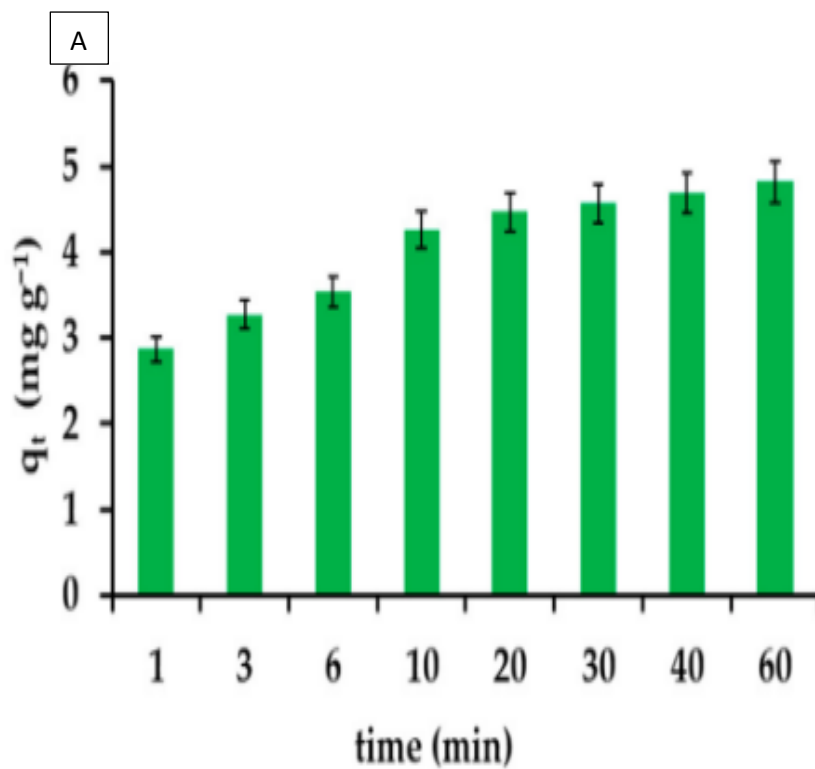
En la valoración del tratamiento para ambos productos farmacéuticos se observó una capacidad de adsorción fuertemente dependiente de la dosis de adsorbente, aumentando al mismo tiempo que aumentaba la dosis del adsorbente (Figura 12).

En el caso de la Figura 12 “b” se observa como los autores han comparado la capacidad de adsorción del  $\beta$ -ciclodextrina y de la  $\gamma$ -ciclodextrina, mostrando mejores resultados el  $\beta$ -NS, obtenido eficiencias de eliminación superiores al 90 % con dosis de adsorbente menores a 0.05 g. El  $\gamma$ -NS no alcanza porcentajes superiores al 80 % por más que se aumente la dosis de adsorbente.

Si se valora el tiempo de contacto entre las ciclodextrinas y ambos productos, se observa: que a partir de los 10 min de contacto la eliminación del ibuprofeno no aumenta significativamente., por otro lado, para la pimavanserina se observa que ambos adsorbentes necesitaron menos de 1 min para alcanzar el equilibrio, y la capacidad de adsorción de la  $\beta$ -NS vuelve a demostrar ser mayor que la de la  $\gamma$ -NS. (Figura 13)



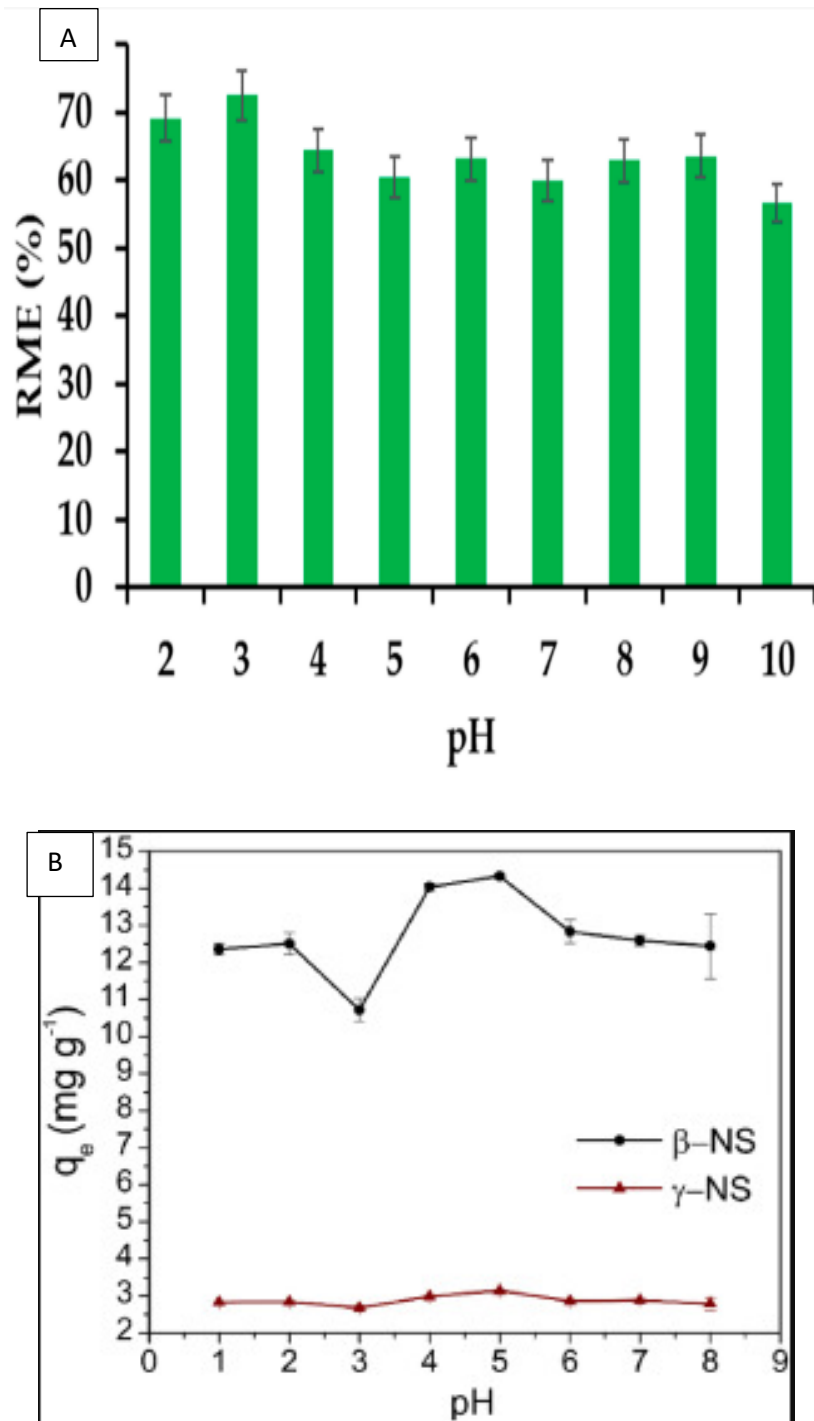
**Figura 12.** Eficiencia de eliminación en función de la dosis de adsorbente para “a” el ibuprofeno; y “b” la pimavanserina (“a” Skwierawska, A. et al., 2021; “b” Hemine et al., 2020)



**Figura 13.** Efecto en la capacidad de adsorción del tiempo de contacto para “a” el ibuprofeno y “b” la pimavanserina (“a” Skwierawska, A. et al., 2021; “b” Hemine et al., 2020)

Otro de los apartados a tener en cuenta a la hora de valorar la capacidad de adsorción es el efecto del pH. En el caso del ibuprofeno, el mayor grado de eliminación ocurre cuando su pH oscila

entre 2-3, por otro lado, en el caso de la pimavanserina se observa, que la adsorción se ve influenciada por el pH en el rango de 4-6 (Figura 14).



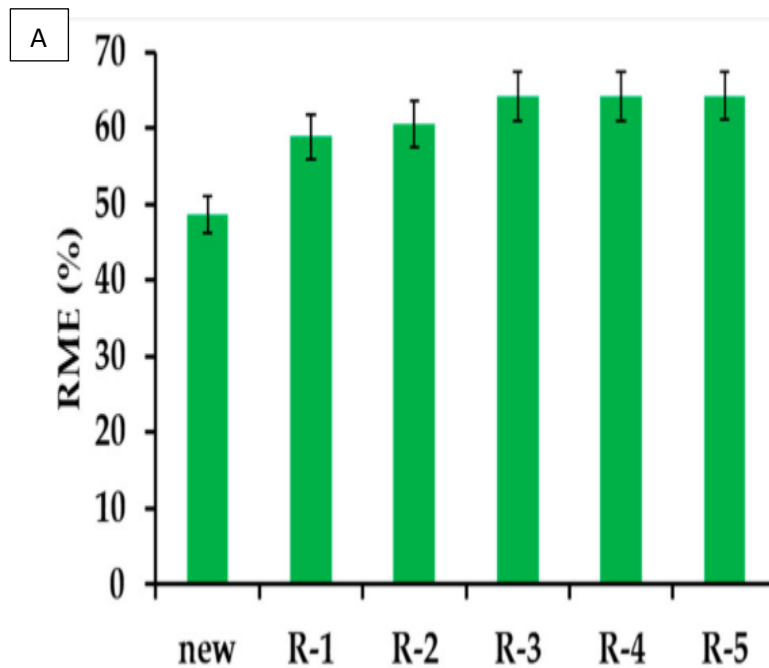
**Figura 14.** Efecto del pH en la capacidad de adsorción de “a” ibuprofeno y “b” pimavanserina (“a” Skwierawska, A. et al., 2021; “b” Hemine et al., 2020)

### 10.1.3. Proceso de desorción

En el caso de la regeneración del adsorbente en ambos casos se usa el metanol que permite que las moléculas se desadsorban de manera rápida y eficaz.

Se observa que en el caso de la adsorción del ibuprofeno la regeneración provoca que la capacidad de eliminación aumenta tras los 3 primeros ciclos de regeneración esto se debe a que el adsorbente probablemente recuerda la forma del ibuprofeno por lo que no vuelve a su estado inicial.

En el caso de la pimavanserina se realizaron lavados con metanol para la regeneración del material, comprobando espectrofotométricamente la presencia de la pimavanserina, además, el enjuague con el metanol no afecta a la estructura del material.



**Figura 15.** Comparación de la eficiencia de tratamiento del ibuprofeno (Skwierawska et al., 2021)

### 10.1.4. Análisis del equilibrio de adsorción

Las isotermas de adsorción muestran el equilibrio entre la cantidad de adsorbente y la cantidad de contaminante adsorbido a una temperatura constante. Existen varios modelos que intentan ajustar las curvas del equilibrio a diferentes ecuaciones. Ejemplos de estos modelos son los que se muestran a continuación, obtenidos de Skwierawska et al., (2021):

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} : \text{Modelo de Langmuir [1]}$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} : \text{Modelo de Freundlich [2]}$$

$$q_e = \exp\left(\frac{\ln K_H - \ln C_e}{n_H}\right): \text{Modelo de Halsey [3]}$$

$$q_e = \frac{q_{sH} C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}}: \text{Modelo de Hill [4]}$$

$$q_e = \frac{q_{max} K_S C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + K_S C_e^{\frac{1}{n}}}: \text{Modelo de Sips [5]}$$

A continuación, se detallan las variables de los modelos propuestos:

- $q_{Max}$ : máxima capacidad de adsorción
- $K_L$ : constante de equilibrio de adsorción
- $K_F$ : constante de capacidad de adsorción
- $K_H$  y  $n_H$ : constantes de Harsley
- $n_H$ : Hill coeficiente
- $K_D$ : constante de disociación de Hill
- $K_S$ : constante de equilibrio de Sips
- $n$ : factor de heterogeneidad

Los valores parámetros de los modelos de isothermas para cada uno de los fármacos obtenidos por los autores que han realizado los experimentos son los que se muestran en la Figura 6.

**Tabla 15.** Parámetros de las cinéticas de adsorción de los diferentes estudios ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich. (Skwierawska et al., 2021; Hemine et al., 2020)

Adsorbente	$\beta$ -CD-M					
	Langmuir			Freundlich		
Medicamento	$q_m$ (mg/g)	$k_L$ (L/mg)	$R^2$	$k_F$ (L/mg)	$n_f$	$R^2$
Ibuprofeno	77.52	0.082	0.99	15.82	2.937	0.9763
Adsorbente	$\beta$ -NS					
Pimavanserina	52.08	2.05	0.93	6.03	2.4	0.99
Adsorbente	$\gamma$ -NS					
Pimavanserina	23.26	0.18	0.92	0.31	1.3	0.98

**Tabla 16.** Parámetros de las cinéticas de adsorción de los diferentes estudios ajustados a los modelos de Halsey e Hill. (Skwierawska et al., 2021)

Adsorbente	$\beta$ -CD-M					
	Halsey			Hill		
Medicamento	$K_H$ (L/g)	$n_H$	$R^2$	$K_D$ (L/g)	$n_H$	$R^2$
Ibuprofeno	1.001	0.0003	0.9763	-0.994	0.0014	0.9818

**Tabla 17.** Parámetros de las cinéticas de adsorción de los diferentes estudios ajustado al modelo de Sips. (Skwierawska, A. et al., 2021)

Adsorbente Medicamento	$\beta$ -CD-M		
	Sips		
	$K_s(L/g)$	$n$	$R^2$
Ibuprofeno	0.129	1.33	0.9934

En el caso de la pimavanserina solo se realizaron estudios sobre las isothermas de Langmuir y Freundlich (Tabla 15), el primer modelo (Langmuir) supone que la adsorción solo puede tener lugar en lugares específicos y determinados con energías de adsorción homogéneas en la superficie, por otro lado, la isoterma de Freundlich se usa para describir una adsorción multicapa. En la ecuación correspondiente a esta isoterma, el parámetro “n” determina la calidad del proceso de adsorción; si esta entre 1 y 10 es favorable y si es inferior a 1, es pobre.

En los resultados obtenidos se observa que hay un peor ajuste para el modelo de Langmuir frente a un mejor ajuste en el modelo de Freundlich (Tabla 15). Los valores del exponente de Freundlich “n”: 2.40 ( $\beta$ -NS) y “n”: 1,30 ( $\gamma$ -NS) en el rango de 1-10 describen una adsorción multicapa favorable.

Por otro lado, para el ibuprofeno se realizan ajustes a diversos modelos: la isoterma de Halsey, que se utiliza para determinar la adsorción multicapa de materiales heteroporosos, el modelo de Hill, que permite distinguir el tipo de enlace de moléculas mediante la constante “nH”, medida de interacción donde se valora la capacidad de cooperación entre el adsorbato y su unión con el adsorbente (si  $nH=1$ , la unión no es cooperativa, y cuando  $nH>1$ , la unión tiene una cooperación positiva y una negativa cuando  $nH<1$ ). Como último modelo de isoterma, se usó el modelo de Sips que funciona bien para la adsorción localizada sin interacción adsorbente-adsorbato.

La adsorción del ibuprofeno se ajusta en mejor medida al modelo de Sips ( $R^2=0,9934$ ), dicho modelo determinó también la capacidad máxima de adsorción.

## 10.2. Recuperación de metales de las aguas residuales industriales

### 10.2.1. Introducción

A las diversas técnicas de tratamiento disponibles para la eliminación de metales tóxicos cobra importancia adsorción por considerarse un método eficaz, eficiente y económico para la eliminación de contaminantes de las aguas residuales. (Gupta & Nayak 2012, V.K. Gupta & Suhas. 2009). Esta técnica puede aplicarse frecuentemente a gran escala, ya que puede manejar caudales bastante grandes, produciendo una alta calidad de agua sin producir lodos notorios, contaminantes residuales, etc.



### 10.2.2. Capacidad de adsorción de las ciclodextrinas.

El estudio bibliométrico revela que se ha estudiado la ciclodextrinas para la adsorción de diferentes metales, entre los que destacan, el cobre (Cu(II)), el cadmio (Cd(II)), el mercurio (Hg(II)), el cromo (Cr(III)), el plomo (Pb(II)), el zinc (Zn(II)), el níquel (Ni(II)) y el manganeso (Mn(II)).

Se han encontrado dos artículos que analizan en profundidad la adsorción del Cu(II), mientras la eliminación del Hg(II), el Mn(II) y el Cr(III), mediante adsorción con ciclodextrinas, se ha estudiado únicamente en un único artículo diferente para cada metal. Por otro lado, se han encontrado 4 artículos dedicados a la eliminación del Pb(II) y el 3 para el Cd(II).

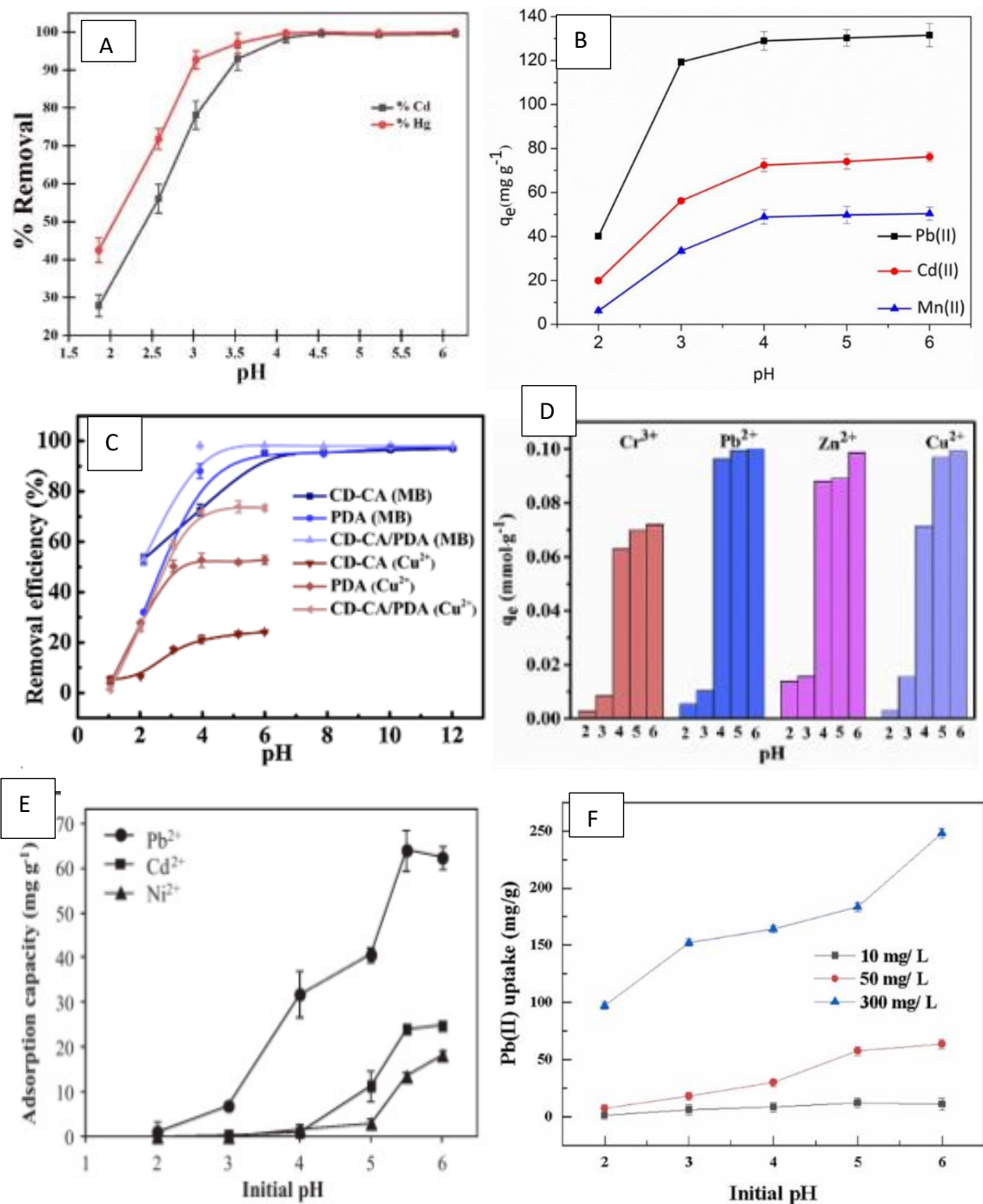
Para los diferentes metales se han usado diferentes tipos de ciclodextrinas:

- la  $\beta$ -ciclodextrina-ácido etilendiaminotetraacético-quitosano ( $\beta$ -CD-EDTA-CS) se usa para el tratamiento del mercurio y el cadmio. (Verma et al., 2022)
- La  $\beta$ -ciclodextrina modificada con cáscara de arroz ( $\beta$ -CD@MRHC) se usa para el tratamiento del plomo. (J. Liu et al., 2022)
- La estructura  $\beta$ -ciclodextrina-epiclorhidrina-tiourea fabricada ( $\beta$ -CD-ECH-TU) para el tratamiento del plomo y del cadmio. (Hu et al., 2020)
- El adsorbente  $\beta$ -ciclodextrina combinado con alcohol polivinílico y sintetizado térmicamente (PVA-TA- $\beta$ CD) para el tratamiento del plomo, el cadmio y el manganeso. (Zhang et al., 2019)
- El polímero  $\beta$ -ciclodextrina sintetizado magnéticamente (MNP-CM-CDP) para el tratamiento del cromo, el plomo, el zinc y el cobre. (Hu et al., 2020)
- Un adsorbente ecológico compuesto por polidopamina y basado en el polímero de la ciclodextrina (CD-CA/PDA) para tratar el cobre. (Chen et al., 2020)
- El carboximetil- $\beta$ -ciclodextrina (CM- $\beta$ -CD) modificado con nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para formar CDpoly-MNPs y tratar el plomo, el cadmio y el níquel. (Badruddoza et al., 2013)

### 10.2.3. Efecto del pH

El pH de una solución es una condición de control importante para el proceso de adsorción. Para comprobar la influencia del pH, se estudió la adsorción de iones metálicos en el rango de 2-6 para evitar la formación de precipitados de iones metálicos por combinación con hidróxido en condiciones alcalinas.

Solo en uno de los estudios realizados no se disponía de un análisis de adsorción en función al pH (Pb(II) y Cd(II)) y por otro lado en una de las gráficas mostradas a continuación se observa un análisis de adsorción de un tinte junto con la capacidad de adsorción del metal, dicha estudio se mostrará de nuevo cuando se traten los estudios sobre la contaminación de la industria textil.



**Figura 16.** Eficacia de eliminación según el pH: “a” cadmio y mercurio; “b” plomo, cadmio y manganeso; “c” cobre; “d” cromo, plomo, zinc y cobre; “e” plomo, cadmio y níquel; y “f” plomo (“a” Verma et al., 2022; “b” Zhang et al., 2019; “c” Chen et al., 2020; “d” Hu et al., 2020; “e” Badruddoza et al., 2013; “f” J. Liu et al., 2022)

Como se puede observar de manera genérica la capacidad de eliminación de los metales aumenta con el pH, logrando una estabilización a partir de determinado valor, normalmente entre 4 y 6.

En el caso de la Figura 16f el análisis de eliminación utilizando  $\beta$ -CD@MRHC (Liu et al., 2022) como adsorbente se hizo con diferentes cantidades de Pb (II), y se observa que un aumento de la cantidad a tratar también aumenta la cantidad eliminada del metal.

Analizando los metales eliminados según los diferentes medios se puede ver como el Cd (II) posee la misma tendencia de eliminación al alza con el aumento del pH, eliminación con: PVA-TA- $\beta$ CD (Zhang et al., 2019) y CDpoly-MNPs (Badruddoza et al., 2013), pero mostrando una mayor capacidad de eliminación en la Figura 16b frente a la Figura 16e, por ejemplo. De manera similar se observa con el Pb(II) entre las mismas figuras, añadiendo las Figuras 16d y 16f, donde se trataron los metales con: MNP-CM-CDP (Hu et al., 2020) y  $\beta$ -CD@MRHC (J. Liu et al., 2022).

#### 10.2.4. Efecto de la cinética de adsorción.

Otro parámetro importante es el tiempo de contacto para examinar las propiedades de un adsorbente. En algunos de los estudios se muestran gráficas y tablas, o solo tablas donde se estudian los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden según las siguientes fórmulas. Realizando una aproximación indicando el modelo de adsorción cinético más acorde.

Para el análisis de los modelos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden se hacen según las siguientes ecuaciones:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) : \text{Cinética de orden 1 [8]}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t : \text{Cinética de orden 2 [9]}$$

- $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) y  $k_2$  ( $\text{g min mg}^{-1}$ ) son las constantes de velocidad según las diferentes reacciones
- $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) y  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) son las cantidades adsorbidas de los metales pesados

Dado que los valores de K son una constante cinética de la velocidad de adsorción, y conocida la concentración inicial del metal podríamos determinar de manera genérica que para el plomo y el cadmio la ciclodextrina que produce una adsorción más rápida es PVA-TA- $\beta$ CD (Zhang et al., 2019) y para el cobre la ciclodextrina que produce una adsorción más rápida es CD-CA/PDA (Chen et al., 2020). El resto de metales solo han sido tratados de manera individual en cada uno de los estudios sin poder compararse entre sí.

No todos los estudios encontrados realizaron ajustes a modelos cinéticos, pero de forma general, aquellos en los que sí se encontraron demostraron un mejor ajuste a las ecuaciones de pseudo-segundo orden.

Lo que se muestra en la Tabla 18 se comprueba analizando las siguientes figuras. Se han recopilado las figuras de aquellos estudios que muestran el ajuste a modelos cinéticos de esta forma (Figura 17).

**Tabla 18.** Parámetros de la cinética de adsorción ajustado a los modelos de primer y segundo orden

<b>Adsorbente</b>		<b><math>\beta</math>-CD-EDTA-CS (Verma et al., 2022)</b>					
<b>Metales</b>	<b>C<sub>0</sub>(mg mL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Pseudo-primer orden</b>			<b>Pseudo-segundo orden</b>		
		<b>q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>k<sub>2</sub> (g min mg<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Hg	200	131.53	0.2673	0.979	131.28	0.00051	0.999
Cd	200	131.18	0.1078	0.975	130.02	0.00085	0.999
<b>Adsorbente</b>		<b>PVA-TA- <math>\beta</math>CD (Zhang et al., 2019)</b>					
Pb(II)	100	131.25	0.099	0.955	134.39	0.00112	0.992
Cd(II)	100	75.30	0.113	0.968	77.27	0.00227	0.997
Mn(II)	100	53.88	0.058	0.979	56.14	0.00135	0.999
<b>Adsorbente</b>		<b>CD-CA/PDA (Chen et al., 2020)</b>					
Cu(II)	100	71.19	3.260	0.5508	71.94	13.920	0.9999
<b>Adsorbente</b>		<b>MNP-CM-CDP (Hu et al., 2020)</b>					
Cr(III)	100	0.070	6.867	0.970	0.07222	166.308	0.996
Pb(II)	100	0.1	7.822	0.983	0.103	147.880	0.999
Zn(II)	100	0.0916	7.445	0.983	0.0944	142.113	0.996
Cu(II)	100	0.0736	5.054	0.974	0.0762	113.761	0.999
<b>Adsorbente</b>		<b>CDpoly-MNPs (Badruddoza et al., 2013)</b>					
Pb(II)	300	-	-	-	67.25	0.003	0.996
Cd(II)	300	-	-	-	25.02	0.016	0.999
Ni(II)	300	-	-	-	13.54	0.033	0.999
<b>Adsorbente</b>		<b><math>\beta</math>-CD@MRHC (J. Liu et al., 2022)</b>					
Pb(II)	300	196.5	0.2367	0.9731	195.9	0.001500	0.9947

### 10.2.5. Análisis del equilibrio de adsorción

Al igual que ocurría en el análisis sobre los estudios acerca de hormonas y productos farmacéuticos, se aplican los mismos modelos de isotermas de adsorción. Cabe destacar que no todos los estudios modelizan sus datos.

Los modelos que los autores eligen para ajustar los datos son Langmuir, Freundlich, Sips y Tenkin, en algunos de los casos se aplicaron diferentes medidas de unidad para los valores como se indica en la tabla siguiente.

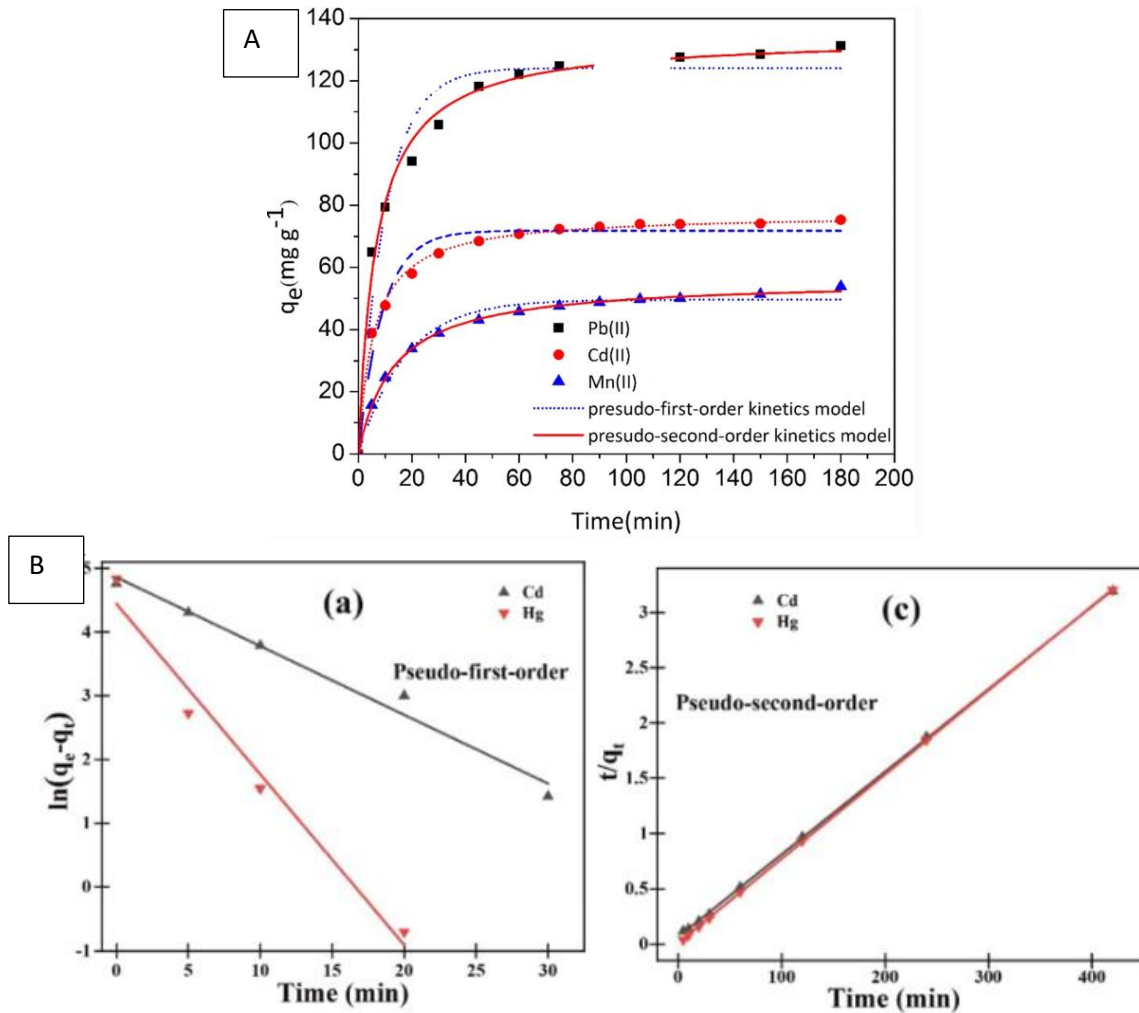
Los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips siguen las ecuaciones [1], [2] y [5], respectivamente que ya fueron detalladas anteriormente y las ecuaciones que describen el modelo de Temkin se muestran a continuación.

$$q_e = B \ln A + B \ln c_e : \text{Modelo de Temkin [6]}$$

- Donde A y B son factores de heterogeneidad [6]

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) : \text{Modelo 2 de Temkin [7]}$$

- Donde  $F=A$  y se corresponde con la constante isoterma de Temkin
- $R$  es la constante universal de los gases  $8.314 \text{ J}/(\text{molK})$
- $T$  se corresponde con temperatura en valor absoluto (K)



**Figura 17.** Análisis cinéticos “a” plomo, cadmio y manganeso; “b” cadmio y mercurio (“a” Zhang et al., 2019; “b” Verma et al., 2022)

Se usaron diferentes modelos de isoterma según el adsorbente y el metal a adsorber, no todos fueron sometidos a los mismos tratamientos dando diferentes resultados. Por ejemplo, el cadmio aplicado al modelo de Langmuir, Freundlich y Sips se muestra que en su mayoría se pueda ajustar al modelo de Langmuir, indicando que la adsorción se describe mejor con un modelo de adsorción en lugares específicos, pero, en cambio, si se utiliza como adsorbente PVA-TA-  $\beta$ CD (Zhang et

al., 2019) el modelo que mejor se ajusta es el de Sips, es decir que se trata de una adsorción localizada sin interacción adsorbente-adsorbato.

**Tabla 19.** Parámetros de las cinéticas de adsorción de los diferentes estudios ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich.

Adsorbente		$\beta$ -CD-EDTA-CS (Verma et al., 2022)					
Metales	$C_0(\text{mg L}^{-1})$	Langmuir			Freundlich		
		$q_m(\text{mg/g})$	$k_L(\text{L/g})$	$R^2$	$k_F(\text{L/mg})$	$n_f$	$R^2$
Hg	200	346.30	0.784	0.984	161.80	7.056	0.917
Cd	200	202.9	0.298	0.988	70.18	5.321	0.882
Adsorbente		PVA-TA- $\beta$ CD (Zhang et al., 2019)					
Pb(II)	100	204.01	0.137	0.997	59.698	4.021	0.896
Cd(II)	100	127.87	0.028	0.996	17.252	2.855	0.944
Mn(II)	100	105.52	0.016	0.991	8.320	2.332	0.943
Adsorbente		CD-CA/PDA (Chen et al., 2020)					
Cu(II)	100	49.71	0.5147	0.9512	15.8837	1.255	0.9492
Adsorbente		MNP-CM-CDP (Hu et al., 2020)					
Cr(III)	100	0.0856	289.598	0.948	0.09104	6.711	0.865
Pb(II)	100	0.145	2.908E3	0.986	0.157	8.929	0.856
Zn(II)	100	0.123	1.586E3	0.996	0.129	9.901	0.947
Cu(II)	100	0.135	3.939E3	0.941	0.150	11.23	0.892
Adsorbente		CDpoly-MNPs (Badruddoza et al., 2013)					
Pb(II)	300	28.01	1.253	0.999	13.44	4.01	0.7312
Cd(II)	300	17.01	0.007	0.991	25.82	4.98	0.656
Ni(II)	300	8.83	0.016	0.996	0.755	2.43	0.952
Adsorbente		CDpoly-MNPs (J. Liu et al., 2022)					
Pb(II)	300	241.0	0.01874	0.9949	20.13	3.019	0.9840
Adsorbente		$\beta$ -CD-ECH-TU (Shahabi Nejad et al., 2020)					
Pb(II)	200	285.714	0.097	0.991	33.842	1.634	0.992
Cd(II)	200	126.582	0.146	0.998	20.567	2.930	0.978

Por otro lado, la adsorción del plomo se comporta de la misma manera que el cadmio, en su mayoría se ajusta al modelo de Langmuir excepto si se trata con PVA-TA-  $\beta$ CD (Zhang et al., 2019) cuyo  $R^2$  de Sips es 0.998 frente a su valor con Langmuir de 0.997 o si se trata con  $\beta$ -CD-ECH-TU (Shahabi Nejad et al., 2020) cuyo valor se ajusta mejor al modelo de Freundlich con un valor de  $R^2$  de 0.992.

La adsorción de manganeso solo fue estudiada en uno de los trabajos por PVA-TA-  $\beta$ CD (Zhang et al., 2019) obteniéndose que se ajusta mejor el modelo de Sips con una  $R^2$  de 0.998.

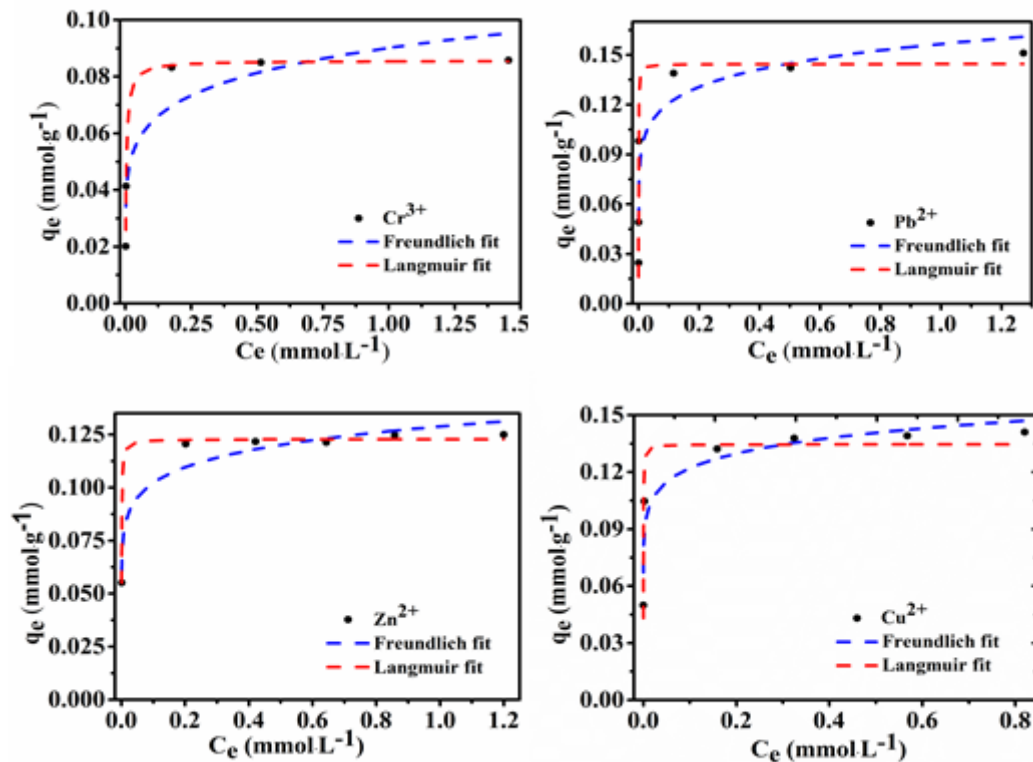
A diferencia de los demás metales, la adsorción del cobre que también fue estudiada de manera isoterma con el adsorbente MNP-CM-CDP (Hu et al., 2020) y con CD-CA/PDA (Chen et al., 2020) mostró un mejor ajuste al modelo de Langmuir en ambos.

Por último, la adsorción del cromo, el zinc y el níquel se comporta de manera similar al cobre, aunque estos solos fueron ajustados a dos modelos, el modelo de Langmuir y el de Freundlich.

**Tabla 20.** Parámetros de las cinéticas de adsorción de los diferentes estudios ajustados a los modelos de Sips y Temkin.

Adsorbente		$\beta$ -CD-EDTA-CS (Verma et al., 2022)						
Metales	$C_0(\text{mg L}^{-1})$	Sips				Temkin		
		$q_m(\text{mg/g})$	$k_s(\text{L/g})$	$n_s^{-1}$	$R^2$	F	$k_T$	$R^2$
Hg	200	343.70	0.803	1.669	0.975			
Cd	200	203.60	0.294	1.364	0.984			
Adsorbente		PVA-TA- $\beta$ CD (Zhang et al., 2019)						
Pb(II)	100	199.11	0.144	0.903	0.998	-	-	-
Cd(II)	100	116.52	0.034	0.789	0.999	-	-	-
Mn(II)	100	90.28	0.022	0.739	0.998	-	-	-
Adsorbente		CD-CA/PDA (Chen et al., 2020)						
Cu(II)	100	52.47	0.3523	0.7491	0.9457	16.058	0.0069	0.8966
Adsorbente		CDpoly-MNPs (J. Liu et al., 2022)						
Pb(II)	300	196.5	9.563	0.7538	0.9994	-	-	-
Adsorbente		$\beta$ -CD-ECH-TU (Shahabi Nejad et al., 2020)						
						A(L/g)	B(jol/mol)	
Pb(II)	200	-	-	-	-	1.040	72.449	0.980
Cd(II)	200	-	-	-	-	3.720	19.514	0.973

Además de los valores mostrados en las Tabla 19 y 20 algunos de los estudios se complementaron con gráficas que corroboraban los valores numéricos (Figura 18).



**Figura 18.** Gráficas de los diferentes modelos de isothermas según el estudio: cromo, plomo, zinc y cobre (Hu et al., 2020)

### 10.2.6. Regeneración

Para los diferentes procesos de regeneración a diferencia que ocurría con los productos farmacéuticos en este caso no existe solo un método, puesto que varían según los metales a eliminar y el adsorbente utilizado.

Para la adsorción con CD-CA/PDA se usó una solución de 0.5 M de HCl en un periodo de 5 ciclos donde además de la eliminación del Cu (II) se eliminan tintes cuyos resultados se tratarán en apartados posteriores (Figura 19f) (Chen et al., 2020).

Para la adsorción de los metales con MNP-CM-CDP se usó una solución acuosa de ácido nítrico 0.1 M en un periodo también de 5 ciclos (Figura 19c) (Hu et al., 2020).

Para el tratamiento del mercurio no se indica de qué manera se realiza la reutilización solo que la cantidad de ciclos en este caso es mayor a 7 y al igual que la Figura 4a en este caso se muestra la regeneración de adsorbente tras ser utilizado para la eliminación de tintes (Figura 19a) (Verma et al., 2022).

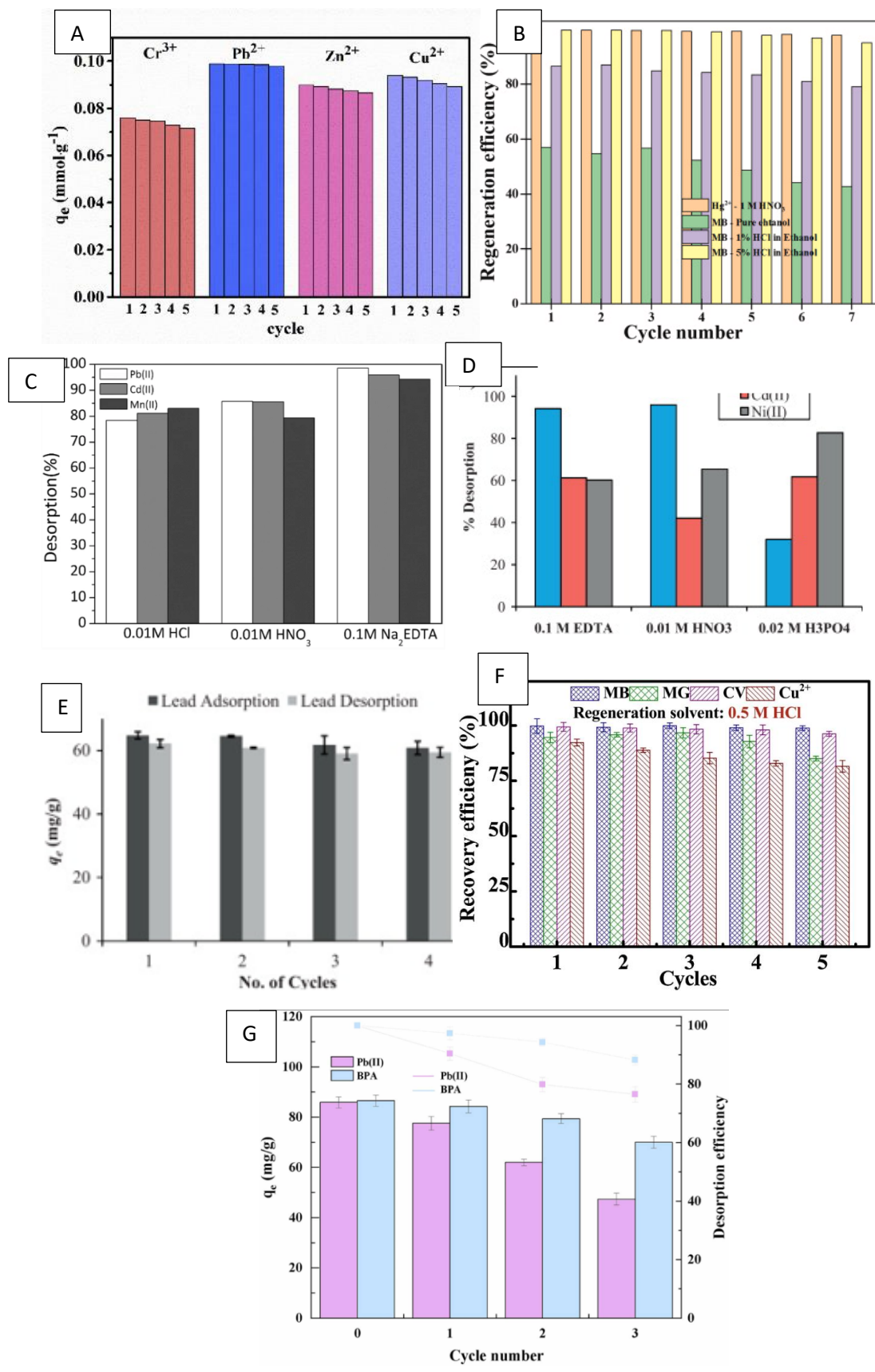
Para evaluar la posibilidad de regeneración y reutilización de las CDpoly-MNPs como adsorbente, se realizaron experimentos de desorción por lotes, utilizando tres tampones diferentes, ácido nítrico 0,01 M, Na<sub>2</sub>EDTA 0,1 M y ácido fosfórico 0,02 M. En dicho caso se aplica un periodo de 4 ciclos indicado concretamente para el plomo. (Figura 19d y 19e) (Badruddoza et al., 2013)

La Figura 19f muestra que las tasas de desorción de Pb (II) del compuesto  $\beta$ -CD@MRHC alcanzaron el 76,44% después de tres ciclos de adsorción y desorción. No se indica el medio de adsorción. (Figura 19g) (J. Liu et al., 2022)

Se realizaron experimentos de desorción para explorar la regeneración del PVA-TA- $\beta$ CD utilizando varios eluyentes diferentes (HCl 0,01 M, HNO<sub>3</sub> 0,01 M y Na<sub>2</sub>EDTA 0,1 M). Las tendencias para la desorción de los diferentes metales se estudiaron en un periodo de 4 ciclos. (Figura 19b) (Zhang et al., 2019)

Algunas de las gráficas mostradas indican valores de regeneración de los adsorbentes utilizados para la eliminación de tintes ya que los estudios incluían también este contaminante. Pero en lo referente a los metales se observa una tendencia clara en todos los casos, la regeneración parece viable debido al poco cambio observable en un periodo corto de ciclos manteniéndose unos valores medianamente constantes pero siempre en decrecimiento, sin producirse cambios drásticos, salvo el caso del Pb(II) tratado con  $\beta$ -CD-ECH-TU (Shahabi Nejad et al., 2020) que se considera optima su reutilización en 2 ciclos como máximo.





**Figura 19.** Eficiencia de regeneración para los distintos tratamientos: “a” mercurio; “b” plomo, cadmio y manganeso; “c” cromo, plomo, zinc y cobre; “d” y “e” plomo, cadmio y níquel; “f” cobre; y “g” plomo (“a” Verma et al., 2022; “b” Zhang et al., 2019; “c” Hu et al., 2020; “d” y “e” Badruddoza et al., 2013; “f” Chen et al., 2020; “g” J. Liu et al., 2022)

De acuerdo a lo observado a lo largo del estudio, y según las ciclodextrinas que han sido sometidas a la regeneración de la misma, se puede concretar que para el cobre, tratado con CD-CA/PDA (Chen et al., 2020) posee mejores resultados en todos los aspectos, cinética e isoterma, salvo en la reutilización de la misma, lo que nos indica que si sometiese la MNP-CM-CDP (Hu et al., 2020) al mismo tratamiento de reutilización que la CD-CA/PDA (Chen et al., 2020), se podría lograr un mejor resultado siempre y cuando un estudio demostrase el tratamiento viable de la ciclodextrina concreto con otro método.

Por otro lado, en lo referente al plomo la ciclodextrina con mayor capacidad de reutilización es PVA-TA- $\beta$ CD (Zhang et al., 2019) en lo referente a un primer ciclo, dado que no se indica cómo evoluciona, por otro lado, si comparamos la cinética y la isoterma coincide que también es la ciclodextrina que mejores resultados produce, por lo que, en primera instancia y a sabiendas que no se conoce exactamente la recuperación de la ciclodextrina, es la que se debería de usar.

El cadmio es el último de los metales indicados que ha sido tratado con diversas ciclodextrinas de las que se conoce su grado de reutilización, en lo referente a esto último la más adecuada es la misma que para el plomo, PVA-TA- $\beta$ CD (Zhang et al., 2019), en el apartado de la cinética, si bien es más lenta adsorbe mayor cantidad siendo la concentración inicial tres veces inferior, por último las isotermas de dicha ciclodextrina produce mayor cantidad de adsorción que las otras donde se trata el metal.

### **10.3. Recuperación de tintes de las aguas residuales industriales.**

#### **10.3.1. Introducción**

En los artículos encontrados cuyo objetivo es la eliminación de tintes de las aguas residuales, la  $\beta$ -Ciclodextrina ( $\beta$ -CD), es la molécula elegida mayoritariamente. Debido a la solubilidad parcial en el agua y a la difícil regeneración, la  $\beta$ -CD no podría utilizarse directamente para la eliminación de contaminantes en solución acuosa.

Modificando los grupos funcionales de la  $\beta$ -CD para obtener un derivado insoluble en agua, se espera conseguir la eliminación especial de contaminantes orgánicos catiónicos en aguas residuales mediante la inclusión supramolecular.

#### **10.3.2. Capacidad de adsorción de las ciclodextrinas**

El estudio bibliométrico revela que se ha estudiado las ciclodextrinas para la adsorción de diferentes tintes entre los que destacan, el azul de metileno (MB) por encima del resto, el bisfenol A (BPA), el naranja de metileno (MO), la rodamina, el rojo básico 46 (BR), el  $\beta$ -naftol (BN), el violeta cristal (CV), la safranina (SO) y el verde de malaquita (MG)

En los 17 artículos analizados en relación al tratamiento de adsorción con ciclodextrinas se hallan 13 artículos que tratan el análisis de MB, lo que lo coloca como el colorante principal, seguido del BPA, el MO y el CV estudiados en 3 de los artículos, cada uno. Por otro lado, para el resto de

los tintes no se encuentran análisis exhaustivos de ellos, pero si se mencionan junto al análisis de otros tintes, salvo una excepción, el artículo que trata la rodamina y el BR.

Para los diferentes colorantes se han usado diferentes tipos de ciclodextrinas:

- La  $\beta$ -ciclodextrina entrecruzada con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) formando el compuesto EDTA- $\beta$ -CD y la epíclorhidrina entrecruzada con  $\beta$ -CD (EPI- $\beta$ -CD) se usan para el tratamiento de MB, SO y CV (Verma et al., 2022).
- La  $\beta$ -CD magnética con quitosano/óxidos de grafeno (MCCG) se usa para el tratamiento de MG (Fan et al., 2013).
- La  $\beta$ -CD magnética unida a nanocomposites de óxido de grafeno ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\beta\text{-CD}/\text{GO}$ ) se usa para el tratamiento de MB (F. Zhao et al., 2015).
- El polímero formado por ácido cítrico entrecruzado con  $\beta$ -CD (CD/CA) y el CD/CA con la adición del monómero 2-dimetilamino etil metacrilato (PDMAEMA) forman los dos adsorbentes usados para el tratamiento de BPA, MO y MB (Y. Zhou et al., 2018).
- El nanocomposite formado por óxido de grafeno y  $\beta$ -CD (GO-CD) para el tratamiento de BPA (V.K. Gupta et al., 2017).
- Un adsorbente ecológico compuesto por polidopamina y basado en el polímero de la ciclodextrina (CD-CA/PDA) para el tratamiento de MG, MB y CV (Chen et al., 2020).
- Las nanofibras de composite formado por sericina/ $\beta$ -CD/poli(vinil) alcohol preparado mediante electrohilado para el tratamiento de MB (R. Zhao et al., 2015).
- Un poro tridimensional  $\beta$ -CD/quitosano funcionalizado con un hidrogel de óxido de grafeno (3D-GO/CS/ $\beta$ -CD) para el tratamiento de MB (Ying Liu et al., 2018).
- El composite formado por óxido de grafeno-diisocianato de isoforona (GO-IPDI-CDs) para tratar MO (Yan et al., 2016).
- La  $\beta$ -CD en fibras de algodón para el tratamiento de MB (Yue et al., 2019).
- El acetato de celulosa (CA) pura y modificada con polianilina /  $\beta$ -ciclodextrina (PANI/ $\beta$ -CD) para tratar MB (A. S. M. Ali et al., 2019).
- La  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ -CD) con carbón activado (AC) para tratar MB (K. Zhou et al., 2018).
- El p(*N*-Isopropil acrilamida-*co*- $\beta$ -ciclodextrina) (p(NIPAM-*co*- $\beta$ -CD)) and p(*N*-Isopropil acrylamida-*co*-ácido metacrílico) (p(NIPAM-*co*-MAA)) para el tratamiento de MB (Shuyue et al., 2020).
- La  $\beta$ -CD sustituida con 5-alcoxidifluoro-p-ftalonnitrilo ( $\text{R}_x\text{-}\beta\text{-CDs}$ ) para el tratamiento de MB y BN (Duan et al., 2020).
- El dextrano polimérico poli(ácido acrílico)- $\beta$ -ciclodextrin (DEX-PAA-CD) para tratar MB y BPA (Yuan et al., 2020).

- Las nanoesponjas de cyclodextrina (CDNS) para tratar BR y la rodamina (Li et al., 2020).
- La  $\beta$ -ciclodextrina-ácido etilendiaminotetracético-quitosano ( $\beta$ -CD-EDTA-CS) se usa para el tratamiento de MB, CV y SO (Verma et al., 2022).

### **10.3.3. Efecto del pH**

En general, el pH de la solución se considera el factor de efecto más significativo en el proceso de adsorción, porque influye en la estructura del adsorbato y en las cargas superficiales del adsorbente. Para comprobar la influencia del pH, se estudió la eficacia del adsorbente en el rango de 1-12.

A diferencia de los metales todos los estudios relacionados con la adsorción de tintes poseen un análisis de capacidad de adsorción frente al pH. En algunos de los casos como se mencionó con anterioridad la gráfica mostrada en el estudio indica la capacidad de adsorción de metales y tintes.

Debido a la gran cantidad de estudios no se muestran todas las gráficas debido a que muchas tratan el mismo tinte y se observa un comportamiento parecido en su mayoría.

Como se puede observar de manera genérica todos los tintes poseen una capacidad de adsorción que aumenta conforme aumenta el pH, esto incluye los artículos no mostrados aquí, pero si analizados.

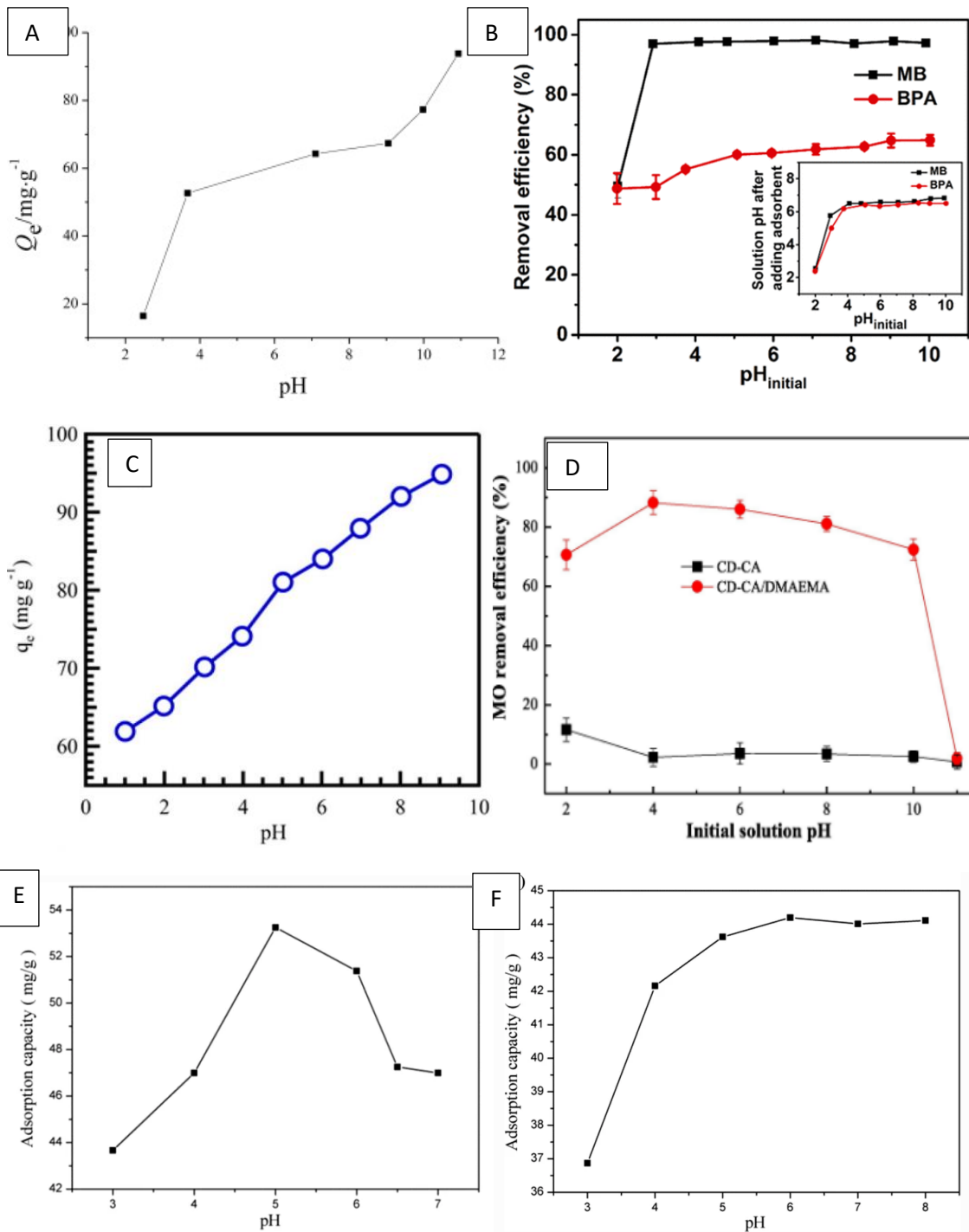
En el caso de la Figura 20d el análisis de eliminación utilizando dos adsorbentes distintos, CD/CA y CD/CA/DMAEMA para tratar un mismo colorante muestra una tendencia similar con el aumento del pH y contraria a todo lo mencionado anteriormente. En este caso con el aumento del pH la capacidad de adsorción tiende a disminuir de forma gradual hasta que llega a un valor de pH 10 cuyo tratamiento con CD/CA hace que caiga drásticamente la capacidad de adsorción.

A pesar de lo mencionado con anterioridad, el BR tratado con CDNS (Figura 20e) también sufre un comportamiento distinto, en este caso, se parece a la adsorción de los metales, sufre un incremento hasta llegar a un máximo de capacidad de adsorción y luego se reduce drásticamente.

### **10.3.4. Efecto de la cinética de adsorción**

Otro parámetro importante es el tiempo de contacto para examinar las propiedades de un adsorbente. En algunos de los estudios se muestran gráficas y tablas, o solo gráficas donde se estudian los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden según las siguientes fórmulas. Realizando una aproximación indicando el modelo de adsorción cinético más acorde.

Para el análisis de los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden se hacen según las ecuaciones mencionadas con anterioridad [8], [9]. Cuyas siglas se corresponden a lo mismo que en caso del tratamiento de los metales:



**Figura 20.** Eficacia de eliminación según el pH: “a” MB; “b” MB y BPA; “c” BPA; “d” MO; “e” BR; y “f” rodamina (“a” Fan et al., 2013; “b” Yuan et al., 2020; “c” V.K. Gupta et al., 2017; “d” Y. Zhou et al., 2018; “e” y “f” Li et al., 2020)

La Tabla 21 muestra los parámetros cinéticos reportados por los trabajos analizados para cada tipo de ciclodextrina utilizada y los tintes estudiados.

**Tabla 21.** Parámetros de la cinética de adsorción ajustada a los modelos de primer y segundo orden.

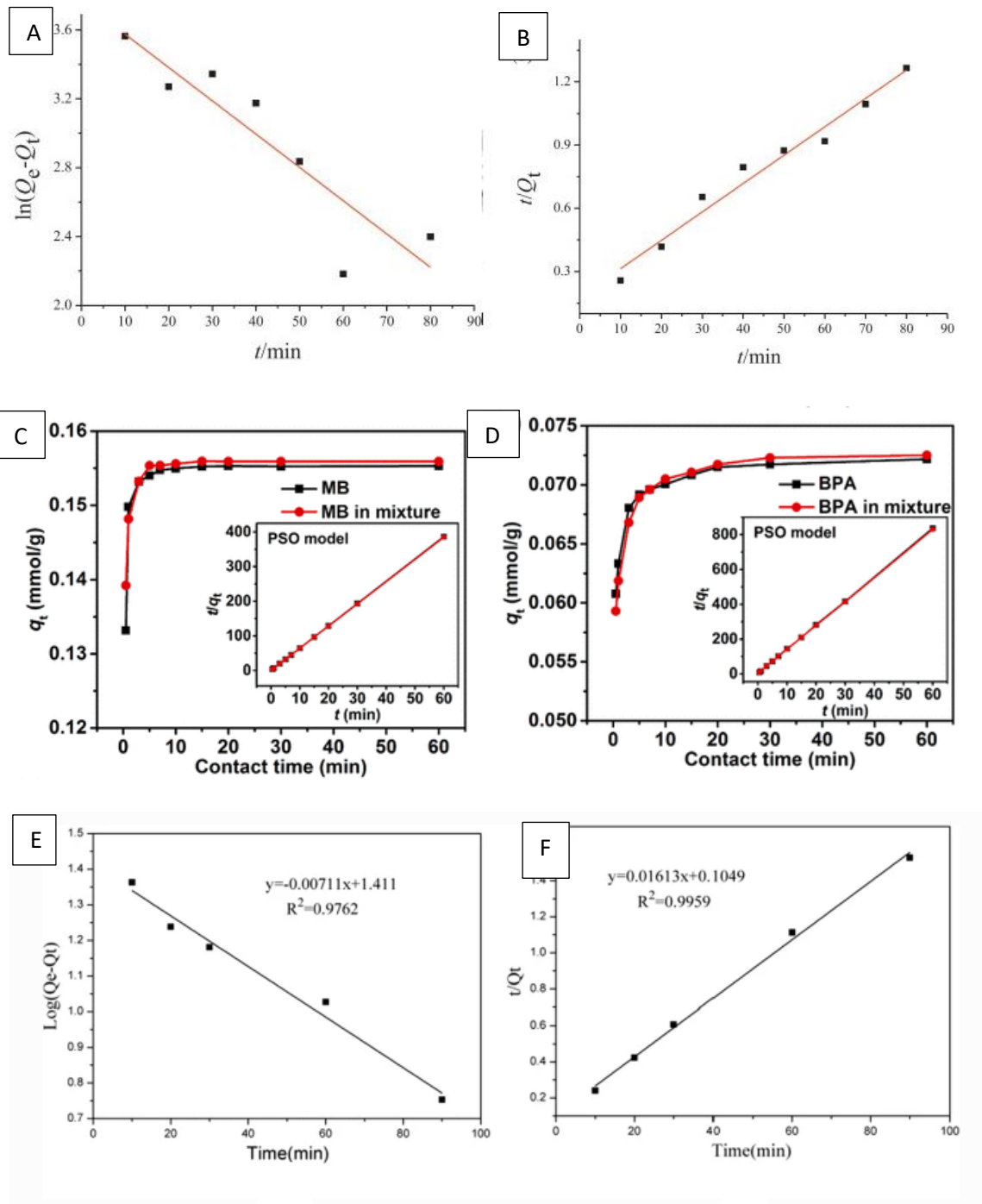
<b>Adsorbente</b>		<b>CD/CA-g-PDMAEMA (Y. Zhou et al., 2018)</b>					
<b>Tintes</b>		<b>Pseudo-primer orden</b>			<b>Pseudo-segundo orden</b>		
	<b>C<sub>0</sub>(mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>q<sub>e</sub>(mg/g)</b>	<b>k<sub>1</sub>10<sup>-2</sup>(1/min)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>e</sub>(mg/g)</b>	<b>k<sub>2</sub>(l/g/min)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
BPA (pH=4)	50	19.8	2.8	0.9744	22.8	1.5 x10 <sup>-3</sup>	0.9953
BPA (pH=11)	50	16.0	2.4	0.9955	18.9	1.5 x10 <sup>-3</sup>	0.9966
MB (pH=11)	50	21.7	12.5	0.9852	23.5	9.3 x10 <sup>-3</sup>	0.9987
MO (pH=4)	50	21.6	5.6	0.9972	25.3	2.7 x10 <sup>-3</sup>	0.9943
<b>Adsorbente</b>		<b>GO-CD (V.K. Gupta et al., 2017)</b>					
BPA	100	-	0.058	0.888	-	0.175	0.999
<b>Adsorbente</b>		<b>CDNS (Li et al., 2020)</b>					
BR 46	100	25.79	0.1637	0.9762	62	0.00248	0.9959
Rodamina B	100	21.85	0.01163	0.9566	47.85	0.001209	0.9943
<b>Adsorbente</b>		<b>3D-GO/CS/β-CD (Ying Liu et al., 2018)</b>					
MB	1000	221	0.03	0.9435	255	1.53x10 <sup>-4</sup>	0.9952
<b>Adsorbente</b>		<b>CA-PANI/β-CD (A. S. M. Ali et al., 2019)</b>					
MB	5-70	29.28	0.083	0.895	48.54	0.0042	0.998
<b>Adsorbente</b>		<b>Pure CA (A. S. M. Ali et al., 2019)</b>					
MB	5-70	34.12	0.132	0.987	40.82	0.0086	0.992
<b>Adsorbente</b>		<b>p(NIPAM-co-β-CD) (Shuyue et al., 2020)</b>					
MB (25°C)	50-1400	90.86	0.0116 x 10 <sup>-4</sup>	0.988	99.92	1.0819 x 10 <sup>-6</sup>	0.995
MB (55°C)	50-1400	121.53	0.0288 x 10 <sup>-4</sup>	0.979	133.49	2.9872 x 10 <sup>-5</sup>	0.994
<b>Adsorbente</b>		<b>(β-CD/AC) (K. Zhou et al., 2018)</b>					
MB	1000	79.43	1.15 x 10 <sup>-3</sup>	0.8964	111.11	8.10 x 10 <sup>-5</sup>	0.9964
<b>Adsorbente</b>		<b>β-CD en fibras de algodón (Yue et al., 2019)</b>					
CR	500	156.7	0.0038	0.8278	229.8	0.0002	0.9984
MB	500	38.2	0.0053	0.7350	88.5	0.0007	0.9955
<b>Adsorbente</b>		<b>(β-CD-EDTA-CS) (Verma et al., 2022)</b>					
MB	70.5	42.59	0.1021	0.988	47.39	0.00368	0.999
CV	70.5	41.69	0.0665	0.984	47.23	0.00368	0.999
SO	70.5	38.25	0.0018	0.985	43.66	0.00161	0.998

k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>) y k<sub>2</sub> (g min mg<sup>-1</sup>): constantes de velocidad; q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>) y q<sub>i</sub> (mg g<sup>-1</sup>) cantidades adsorbidas de los metales pesados

No todos los estudios encontrados realizaron ajustes a modelos cinéticos de forma numérica, algunos solo se muestran en gráficas, pero de forma general, se demostró un mejor ajuste a las ecuaciones de pseudo-segundo orden.

Para el MB la ciclodextrina que produce una adsorción más rápida es Pure CA (A. S. M. Ali et al., 2019) para una concentración inicial entre 5 y 70 mg/L y absorbiendo 40.82 mg/g, siguiendo con los tintes analizados, el BPA se adsorbe mas rápidamente con GO-CD (V.K. Gupta et al., 2017) para una concentración inicial de 100 mg/L, el resto de metales analizados no se pueden comparar entre si porque son distintos entre sí.

Lo que se muestra en la Tabla 21 se comprueba analizando las siguientes figuras. Se han recopilado las figuras de aquellos estudios que muestran el ajuste a modelos cinéticos de esta forma (Figura 21).



**Figura 21.** Análisis cinéticos “a” y “b” MB; “c” y “d” MB y BPA; “e” y “f” BR (“a” y “b” Fan et al., 2013; “c” y “d” Yuan et al., 2020; “e” y “f” Li et al., 2020)

### 10.3.5. Análisis del equilibrio de adsorción

Al igual que ocurría en el análisis sobre los estudios acerca de hormonas, productos farmacéuticos y metales se aplican los mismos modelos de isotermas de adsorción. Cabe destacar que no todos los estudios modelizan sus datos.

Los modelos que los autores eligen para ajustar los datos son Langmuir, Freundlich, Sips y Temkin, en algunos de los casos se aplicaron diferentes medidas de unidad para los valores como se indica en la tabla siguiente.

Los modelos de Langmuir, Freundlich, Sips y Temkin siguen las ecuaciones [1], [2], [5], [6] y [7] respectivamente que ya fueron detalladas anteriormente.

Los parámetros medidos y aplicados a las fórmulas siguen siendo los mismos que en los casos anteriores:

**Tabla 22.** Parámetros de las cinéticas de adsorción de los diferentes estudios ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich.

<b>Adsorbente</b>		<b>CD/CA-g-PDMAEMA (Y. Zhou et al., 2018)</b>					
<b>Tintes</b>		<b>Langmuir</b>			<b>Freundlich</b>		
	<b>C<sub>0</sub>(mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>q<sub>m</sub>(mg/g)</b>	<b>k<sub>L</sub>(L/g)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>k<sub>F</sub>((mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>)</b>	<b>n<sub>f</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
BPA	25-250	94.1	32.8	0.9724	12.2	2.6	0.9624
MB	25-500	394.0	34.7	0.9742	49.5	2.5	0.9217
MO	25-500	177.1	33.4	0.9856	25	2.9	0.9767
<b>Adsorbente</b>		<b>GO-CD (V.K. Gupta et al., 2017)</b>					
BPA	100	373.4	4.25	0.9998	49.8	1.58	0.9631
<b>Adsorbente</b>		<b>CDNS (Li et al., 2020)</b>					
BR 46	100	105.6	0.03027	0.9973	4.78	1.49	0.9953
Rhodamine B	100	56.88	0.05321	0.9907	5.60	1.90	0.9724
<b>Adsorbente</b>		<b>R4-β-CD (Duan et al., 2020)</b>					
MB 20°C	-	105.26	1.0222	0.9992	5.23	4.37	0.8780
MB 30°C	-	137.97	1.0980	0.9992	5.66	3.87	0.8723
MB 40°C	-	125.63	1.1283	0.9996	5.55	4.04	0.8524
MB 50°C	-	123.3	1.1984	0.9997	5.49	4.01	0.8281
<b>Adsorbente</b>		<b>3D-GO/CS/β-CD (Ying Liu et al., 2018)</b>					
MB 308K	1000	1597	0.045	0.9532	168.96	2.08	0.9949
MB 318K	1000	1861	0.046	0.9784	171.33	1.89	0.9924
MB 328K	1000	2180	0.048	0.9689	177.99	1.69	0.9910
<b>Adsorbente</b>		<b>CA-PANI/β-CD (A. S. M. Ali et al., 2019)</b>					
MB	5-70	49.51	6.52	0.999	24.39	4.5	0.956
<b>Adsorbente</b>		<b>Pure CA (A. S. M. Ali et al., 2019)</b>					
MB	5-70	45.46	4.63	0.999	16.61	3.1	0.894
<b>Adsorbente</b>		<b>p(NIPAM-co-β-CD) (Shuyue et al., 2020)</b>					
MB (25°C)	50-1400	1439.19	0.0037	0.994	57.37	2.28	0.956
MB (35°C)	50-1400	1563.91	0.0050	0.995	86.32	2.49	0.955
MB (55°C)	50-1400	1938	0.0103	0.997	207.68	3.08	0.972
<b>Adsorbente</b>		<b>Dex-PAA-CD (Yuan et al., 2020)</b>					
MB	50	6.03	62.4	0.7716	6.05	7.14	0.4581
BPA	25	0.094	84.3	0.9065	0.13	4.65	0.9721

q<sub>Max</sub>: máxima capacidad de adsorción; K<sub>L</sub>: constante de equilibrio de adsorción; K<sub>F</sub>: constante de capacidad de adsorción; n: factor de heterogeneidad



**Tabla 23.** Parámetros de las cinéticas de adsorción de los diferentes estudios ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich.

Adsorbente		$\beta$ -CD en fibras de algodón (Yue et al., 2019)					
Tintes		Langmuir			Freundlich		
	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mg/g)	$k_L$ (L/g)	$R^2$	$k_F$ ((mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup> )	$n_f$	$R^2$
CR	50-1000	350.8	0.0047	0.9381	4.5417	2.8217	0.9984
MB	50-1000	102.7	0.0014	0.8255	3.0384	1.5469	0.9952
Adsorbente		$(\beta$ -CD-EDTA-CS) (Verma et al., 2022)					
MB	70	100.10	0.197	0.974	30.38	4.578	0.937
CV	70	75.40	0.2069	0.971	25.08	5.249	0.922
SO	70	53.60	0.127	0.967	18.98	5.09	0.889
Adsorbente		CD-CA (Chen et al., 2020)					
MB	500	283.01	0.0431	0.9931	259.2060	1.1261	0.9788
MG	500	459.23	0.3042	0.9942	109.8611	0.9142	0.9935
CV	500	150.47	0.2182	0.9544	27.5361	0.7852	0.9382
Adsorbente		CD-CA/PDA (Chen et al., 2020)					
MB	500	582.95	0.0381	0.9652	78.6941	1.3138	0.9833
MG	500	1174.67	0.0032	0.9223	1213.917	2.6645	0.9693
CV	500	473.01	0.0043	0.9625	504.5921	2.4716	0.9351
Adsorbente		PVA-SS-CD (R. Zhao et al., 2015)					
MB 293K	20-200	187.27	0.04119	0.9954	6.61	1.689	0.9976
MB 313K	20-200	229.89	0.05508	0.9947	15.35	2.653	0.9529
MB 333K	20-200	285.71	0.05987	0.9843	2.82	1.327	0.9966
Adsorbente		(GO-IPDI-CDs) (Yan et al., 2016)					
MO	100	83.40	0.0090	0.9924	0.6780	1.0060	0.9869
Adsorbente		(EDTA- $\beta$ -CD) (F. Zhao et al., 2015)					
MB	300	0.276	27.960	0.9752	-	-	-
SO	300	0.174	74.553	0.9931	-	-	-
CV	300	0.286	36.148	0.9818	-	-	-
Adsorbente		(MCCG) (Fan et al., 2013)					
MG (25°C)	50-800	740.74	0.0115	0.9945	70.823	2.79	0.8675
MG (35°C)	50-800	900.90	0.0105	0.9939	64.090	2.45	0.8911
MG (45°C)	50-800	990.10	0.0099	0.9906	65.075	2.38	0.9131

$q_{max}$ : máxima capacidad de adsorción;  $K_L$ : constante de equilibrio de adsorción;  $K_F$ : constante de capacidad de adsorción;  $n$ : factor de heterogeneidad

Se usaron diferentes modelos de isotermas según el adsorbente y el tinte a adsorber, no todos fueron sometidos a los mismos tratamientos dando diferentes resultados. Por ejemplo, el MB aplicado al modelo de Langmuir, Freundlich, Sips y Temkin se muestra que en su mayoría se puede ajustar al modelo de Langmuir, pero si se aplica un tratamiento con  $\beta$ -CD en fibras de algodón (Yue et al., 2019) el modelo que mejor se ajusta es el de Freundlich.

Por otro lado, la adsorción del BPA le ocurre lo mismo que pasaba con el cadmio, en su mayoría se ajusta al modelo de Langmuir, pero dependiendo del adsorbente se ajusta mejor a otro modelo, como pasa cuando se adsorbe con Dex-PAA-CD (Yuan et al., 2020) se ajusta mejor al modelo de Sips.

**Tabla 24.** Parámetros de las cinéticas de adsorción de los diferentes estudios ajustados a los modelos de Sips y Temkin

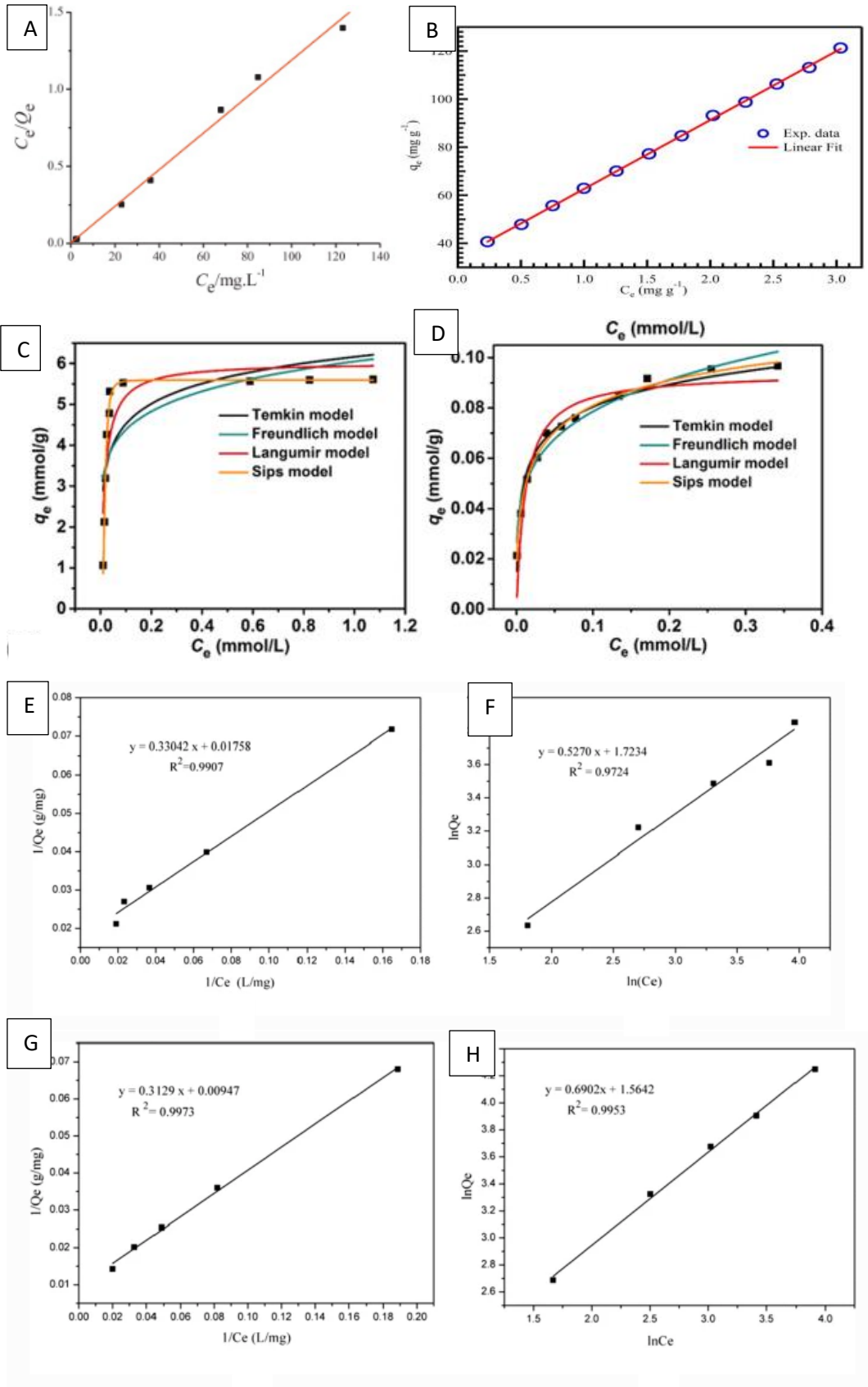
<b>Adsorbente</b>		<b>CD/CA-g-PDMAEMA (Y. Zhou et al., 2018)</b>						
<b>Tintes</b>		<b>Sips</b>				<b>Temkin</b>		
	<b>C<sub>0</sub>(mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>q<sub>m</sub>(mg/g)</b>	<b>k<sub>s</sub>(L/g)</b>	<b>n<sub>s</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>b<sub>T</sub></b>	<b>k<sub>T</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
BPA	25-250	130.7	12.8	1.25	0.9583	-	-	-
MB	25-500	168.7	15.9	1.11	0.9988	-	-	-
MO	25-500	380.7	46.6	0.91	0.9883	-	-	-
<b>Adsorbente</b>		<b>Dex-PAA-CD (Yuan et al., 2020)</b>						
MB	50	5.60	56.6	0.32	0.9876	3416	5647	0.5288
BPA	25	0.144	18.2	2.39	0.9917	192.019	5063	0.9763
<b>Adsorbente</b>		<b>(β-CD-EDTA-CS) (Verma et al., 2022)</b>						
MB	70	107.20	0.120	1.630	0.988	-	-	-
CV	70	77.40	0.155	1.632	0.995	-	-	-
SO	70	55.30	0.131	1.088	0.975	-	-	-
<b>Adsorbente</b>		<b>CD-CA (Chen et al., 2020)</b>						
		<b>q<sub>m</sub>(mg/g)</b>	<b>k<sub>s</sub>(L/g)</b>	<b>n<sub>s</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>F</b>	<b>k<sub>T</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
MB	500	284.58	0.0232	0.6011	0.9900	1.383	0.0350	0.9871
MG	500	418.97	0.1467	0.5982	0.9921	33.296	0.0831	0.9639
CV	500	69.22	0.0421	0.1329	0.9251	115.953	0.0023	0.9245
<b>Adsorbente</b>		<b>CD-CA/PDA (Chen et al., 2020)</b>						
MB	500	582.80	0.0424	1.0311	0.9696	2.570	0.0831	0.9579
MG	500	1174.74	0.0202	1.4614	0.9822	0.381	0.2000	0.8911
CV	500	488.30	0.1271	5.0410	0.9587	1.223	0.0912	0.7921
<b>Adsorbente</b>		<b>(EDTA-β-CD) (F. Zhao et al., 2015)</b>						
MB	300	1.195	16.899	0.667	0.9788	-	-	-
SO	300	0.170	80.753	0.887	0.9941	-	-	-
CV	300	0.292	22.567	1.421	0.9933	-	-	-

n: factor de heterogeneidad; K<sub>s</sub>: constante de equilibrio de Sips; A y B son factores de heterogeneidad [6]; Donde F=A constante isoterma de Temkin; R constante universal de los gases 8.314 J/(molK); T: temperatura en valor absoluto (K)

De manera similar a como ocurre con el BPA el modelo al que se ajusta mejor la adsorción del CV depende del tipo de adsorbente.

A diferencia del resto, el BR y la rodamina analizados en el mismo estudio, poseen ambos un mejor ajuste a la misma isoterma, la de Langmuir.

Teniendo en cuenta que las concentraciones tratadas no son las mismas en todos los casos, es un poco difícil comparar entre ellas, aun así, con los datos obtenidos la que mayor cantidad adsorbe de MB es 3D-GO/CS/β-CD (Ying Liu et al., 2018) y el valor de concentración inicial de MB es 1000 mg/L. Por otro lado, para el BPA la ciclodextrina que adsorbe una mayor cantidad es GO-CD (Gupta et al., 2017) para una concentración inicial de 100 mg/L frente a otras cuya concentración inicial en algunos casos es menor y en otros, mayor. A diferencia que ocurría con la cinética, en este caso existen más datos aportados y se pueden comparar más tintes como el MO que reporta una capacidad de adsorción de 380.7 mg/g cuando los datos obtenidos se ajustan al modelo de Sips utilizando como adsorbente CD/CA-g-PDMAEMA (Y. Zhou et al., 2018). Siguiendo con los tintes analizados en los diversos estudios, entre los mas analizados fueron el



**Figura 22.** Graficas de los diferentes modelos de isotermas según el estudio: “a” MB; “b” BPA; “c” y “d” MB y BPA; “e” y “f” BR; y “f” y “h” rodamina (“a” Fan et al., 2013; “b” V.K. Gupta et al., 2017; “c” y “d” Yuan et al., 2020; “e”, “f”, “g” y “h” Li et al., 2020)

CV y el MG y la ciclodextrina con la que se obtiene una mayor capacidad de adsorción es CD-CA/PDA (Chen et al., 2020). Finalmente, para el resto de los tintes solo existe un caso donde se analizan.

Además de los valores mostrados en la Tabla 19, algunos de los estudios se complementaron con graficas que corroboraban los valores numéricos (Figura 22).

Salvo las Figuras 22c y 22d el resto de figuras se corresponden a la isoterma de Langmuir mostrando así su mayor ajuste frente al resto de isothermas.

### **10.3.6. Regeneración**

Para los diferentes procesos de regeneración a diferencia que ocurría con los productos farmacéuticos en este caso no existe solo un método, los métodos varían según los tintes a eliminar y el adsorbente utilizado como ocurría con los metales.

Al igual que se menciona anteriormente no se analizarán cada uno de los ciclos de reutilización de manera individual. De manera general sí comparten un mismo comportamiento, todos los adsorbentes son viables debido a la capacidad de reutilización.

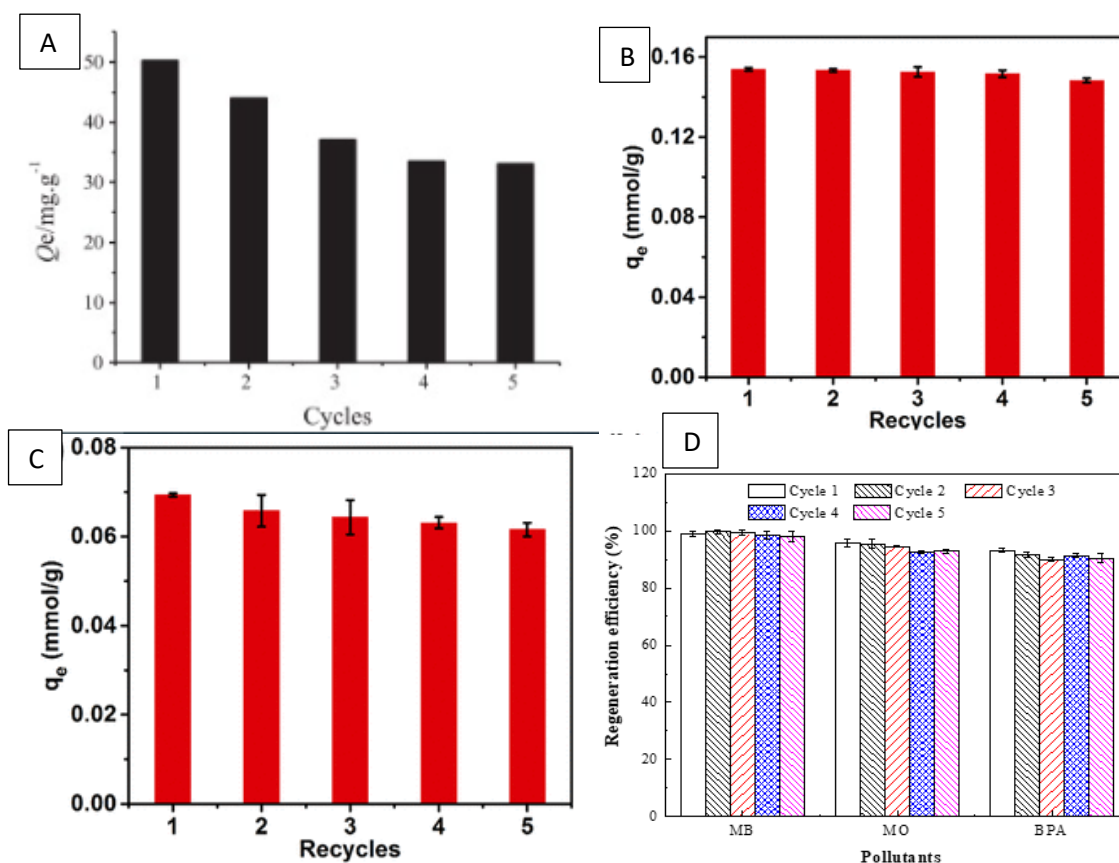
Siguiendo con las gráficas mostradas, para el análisis de MB mencionado, los experimentos de reciclado se ejecutaron lavando el MCCG bajo agitación magnética con etanol durante 12 h y se observa como la capacidad de adsorción disminuye en cada nuevo ciclo (Figura 23a) (Fan et al., 2013).

Para el análisis del MB y BPA realizado en el mismo estudio, se hizo el estudio de regeneración con hidrogeles, los cuales mostraron que su capacidad de adsorción disminuía con el paso de los usos, pero seguían manteniendo una buena tasa de adsorción (Figura 23b y 23c) (Yuan et al., 2020).

En la Figura 23d se realiza el análisis de recuperación del CA/CD-g-PDMAEMA durante cinco ciclos de adsorción consecutivos como se indica, el polímero cargado con BPA pudo regenerarse eficazmente mediante HCl 0,1 mol/L en etanol, mientras que los polímeros cargados con MO y MB pudieron regenerarse fácilmente ajustando el pH de la solución a 10,0 y 4,0, respectivamente (Zhou et al., 2018).

El estudio que incluía la adsorción de BR y rodamina no dispone de la comprobación acerca de un método de reutilización del adsorbente al igual que ocurre en otros estudios (Li et al., 2020).

Se observa, de manera general, que, al contrario de lo encontrado en la adsorción de metales, la capacidad de adsorción disminuye ligeramente conforme se realizan ciclos de regeneración.



**Figura 23.** Eficiencia de regeneración para los distintos tratamientos: “a” MB; “b” MB; “c” BPA; “d” MO, MB y BPA (“a” Fan et al., 2013; “b” y “c” Yuan et al., 2020; “d” Y. Zhou et al., 2018).

Comparando los ciclos de reutilización entre las ciclodextrinas se puede observar como la Figura 23b donde el MB se trató con Dex-PAA-CD (Yuan et al., 2020) posee un valor cercano al 100% de eficacia de reutilización, pero en otros aspectos como la cinética no se puede comparar dado que el valor de la constante cinética de pseudo-segundo orden difiere mucho de los valores habituales en el resto de tratamientos y en el caso de las isothermas tampoco produce la mayor cantidad de material adsorbido. Debido a eso, se muestra que no hay una ciclodextrina dominante, dependiendo del tratamiento se producen resultados diferentes.

Por otro lado, para el BPA las ciclodextrinas mostradas poseen aparentemente un grado de recuperación de la ciclodextrina similar y al igual que para el MB ocurre algo parecido, según el tratamiento al que se someta la ciclodextrina va a producir mejores resultados en un aspecto o en otro, por otro lado, hay que tener en cuenta la diferencia entre las concentraciones iniciales.

## 11. Conclusiones

- El estudio bibliométrico permite afirmar que el uso de las ciclodextrinas es una tecnología en auge según revela el número de publicaciones al año. El país con mayor número de publicaciones es China con 165 artículos a pesar de que el autor con mayor número de estudios publicados sea francés. El análisis de las patentes sigue la misma tendencia y el 98% de las patentes se aprobaron en China, la patente restante se aprobó en Estados Unidos.
- Las palabras claves más usadas permiten asociar el tema de estudio a las principales áreas de utilización para el tratamiento de aguas residuales: productos farmacéuticos, metales y tintes.
- En el tratamiento de fármacos, los trabajos se han centrado en el ibuprofeno y la pimavanserina, son análisis individuales por lo que no se pueden comparar las ciclodextrinas entre sí, el análisis de equilibrio de adsorción se ajusta mejor al modelo de Sips para el ibuprofeno y al modelo de Freundlich para la pimavanserina. La mayor cantidad de adsorción de ibuprofeno es 77.52 mg/g y de la pimavanserina se produce con  $\beta$ -NS y es de 52.08. La regeneración se considera óptima y fue llevada a cabo con metanol.
- Para los metales hay mayor cantidad de productos estudiados: el cobre (Cu(II)), el cadmio (Cd(II)), el mercurio (Hg(II)), el cromo (Cr(III)), el plomo (Pb(II)), el zinc (Zn(II)), el níquel (Ni(II)) y el manganeso (Mn(II)). De manera genérica se concluyó que la cinética que mejor se ajusta es la de segundo orden. Por otro lado, el mejor ajuste a las isotermas se produce en su mayoría al modelo de Langmuir con excepciones que se ajustan mejor al modelo de Sips. Las diferentes ciclodextrinas retienen diferentes cantidades del contaminante según la concentración inicial del mismo, y lo mismo ocurre para la reutilización, si bien es viable en todos los casos, se hace de manera diferente según la ciclodextrina.
- En el uso de las ciclodextrinas para el tratamiento de tintes los trabajos se han centrado en el azul de metileno (MB), el bisphenol A (BPA), el naranja de metileno (MO), la rodamina, el rojo básico 46 (BR), el  $\beta$ -naphthol (BN), el violeta cristal (CV), la safranina (SO) y el verde de malaquita (MG). Como ocurría con los metales, la cinética que mejor se ajusta es la de segundo orden. Respecto de las isotermas en cuestión, el modelo de Langmuir es el que mejor se ajusta en la mayoría de casos variando la cantidad adsorbida acorde a la concentración inicial del contaminante, existen excepciones donde predomina otra isoterma. La regeneración se realiza de manera diferente en cada caso produciendo diferentes resultados, considerándose viable siempre.
- A la vista de los resultados, el tratamiento de aguas residuales mediante el uso de las ciclodextrinas parece viable, aunque se requieren estudios en profundidad que analicen

las interferencias entre los adsorbatos y otros constituyentes del agua residual con los diferentes adsorbentes

## 12. Conclusions

- The bibliometric study shows that the use of cyclodextrins is a growing technology as revealed by the number of publications per year. The country with the highest number of publications is China with 165 articles, although the author with the highest number of published studies is French. The analysis of patents follows the same trend and 98% of patents were approved in China, the remaining patent was approved in the United States.
- The most used keywords allow associating the subject of study to the main areas of use for wastewater treatment: pharmaceuticals, metals and dyes.
- In the treatment of pharmaceuticals, work has focused on ibuprofen and pimavanserin, these are individual analyses so cyclodextrins cannot be compared with each other, the adsorption equilibrium analysis best fits the Sips model for ibuprofen and the Freundlich model for pimavanserin. The highest adsorption amount of ibuprofen is 77.52 mg/g and of pimavanserin occurs with  $\beta$ -NS and is 52.08. Regeneration is considered optimal and was carried out with methanol.
- For metals there are more products studied: copper (Cu(II)), cadmium (Cd(II)), mercury (Hg(II)), chromium (Cr(III)), lead (Pb(II)), zinc (Zn(II)), nickel (Ni(II)) and manganese (Mn(II)). Generically, it was concluded that the best fitting kinetics is the second order kinetics. On the other hand, the best fit to the isotherms is mostly to the Langmuir model with exceptions that fit better to the Sips model. Different cyclodextrins retain different amounts of the contaminant depending on the initial concentration of the contaminant, and the same is true for reuse, although it is feasible in all cases, it is done differently depending on the cyclodextrin.
- In the use of cyclodextrins for the treatment of dyes, work has focused on methylene blue (MB), bisphenol A (BPA), methylene orange (MO), rhodamine, basic red 46 (BR),  $\beta$ -naphthol (BN), crystal violet (CV), safranin (SO) and malachite green (MG). As was the case for metals, the best fitting kinetics is the second order kinetics. Regarding the isotherms in question, the Langmuir model is the one that best fits in most cases, varying the amount adsorbed according to the initial concentration of the pollutant; there are exceptions where another isotherm predominates. The regeneration is performed differently in each case producing different results, but it is always considered feasible.
- In view of the results, the treatment of wastewater using cyclodextrins seems viable, although in-depth studies are required to analyze the interferences between the adsorbates and other constituents of the wastewater with the different adsorbents.

### 13. Bibliografía

- A New Textiles Economy: Redesigning fashion's future.* (2017). Ellen Macarthur Foundation.  
<https://ellenmacarthurfoundation.org/a-new-textiles-economy>
- Abe, A. (1999). Distribution of 1,4-dioxane in relation to possible sources in the water environment. *The Science of the Total Environment*, 227(1), 41–47.  
[https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(99\)00003-0](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(99)00003-0)
- Acero, J. L., Benitez, F. J., Teva, F., & Leal, A. I. (2010). Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*, 163(3), 264–272.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.060>
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2022, septiembre 2). Cdc.gov.  
<https://www.atsdr.cdc.gov/>
- Aguinis, H., Gottfredson, R. K., & Wright, T. A. (2011). Best-practice recommendations for estimating interaction effects using meta-analysis: INTERACTION EFFECTS IN META-ANALYSIS. *Journal of Organizational Behavior*, 32(8), 1033–1043.  
<https://doi.org/10.1002/job.719>
- al-Saleh, I. A. (1994). Pesticides: a review article. *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology: Official Organ of the International Society for Environmental Toxicology and Cancer*, 13(3), 151–161.
- Alcaina-Miranda, M. I., Barredo-Damas, S., Bes-Piá, A., Iborra-Clar, M. I., Iborra-Clar, A., & Mendoza-Roca, J. A. (2009). Nanofiltration as a final step towards textile wastewater reclamation. *Desalination*, 240(1–3), 290–297.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.02.028>
- Ali, A. S. M., El-Aassar, M. R., Hashem, F. S., & Moussa, N. A. (2019). Surface modified of cellulose acetate electrospun nanofibers by polyaniline/ $\beta$ -cyclodextrin composite for removal of cationic dye from aqueous medium. *Fibers and Polymers*, 20(10), 2057–2069.  
<https://doi.org/10.1007/s12221-019-9162-y>
- Ali, I., & Gupta, V. K. (2006). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature Protocols*, 1(6), 2661–2667. <https://doi.org/10.1038/nprot.2006.370>
- Ames, B. N., Magaw, R., & Gold, L. S. (1987). Ranking possible carcinogenic hazards. *Science (New York, N.Y.)*, 236(4799), 271–280. <https://doi.org/10.1126/science.3563506>
- Ardanuy, J. (2012). Scientific collaboration in Library and Information Science viewed through the Web of Knowledge: the Spanish case. *Scientometrics*, 90(3), 877–890.  
<https://doi.org/10.1007/s11192-011-0552-1>
- Arora, P., & Dhingra, N. (2018). *Cyclodextrin - A Versatile Ingredient*.
- ASHP therapeutic position statement on the safe use of oral nonprescription analgesics. American Society of Health-System Pharmacists. (1999). *American Journal of Health-*



*System Pharmacy: AJHP: Official Journal of the American Society of Health-System Pharmacists*, 56(11), 1126–1131. <https://doi.org/10.1093/ajhp/56.11.1126>

- Badrudodoza, A. Z. M., Shawon, Z. B. Z., Tay, W. J. D., Hidajat, K., & Uddin, M. S. (2013). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater. *Carbohydrate Polymers*, 91(1), 322–332. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.030>
- Becerril, J. (Ed.). (2009). *Contaminantes Emergentes en el Agua* (Vol. 8). Revista Digital Universitaria.
- Bes-Piá, A., Iborra-Clar, M. I., Iborra-Clar, A., Mendoza-Roca, J. A., Cuartas-Uribe, B., & Alcaina-Miranda, M. I. (2005). Nanofiltration of textile industry wastewater using a physicochemical process as a pre-treatment. *Desalination*, 178(1–3), 343–349. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.044>
- Bilal, M., Shah, J. A., Ashfaq, T., Gardazi, S. M. H., Tahir, A. A., Pervez, A., Haroon, H., & Mahmood, Q. (2013). Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater--a review. *Journal of Hazardous Materials*, 263 Pt 2, 322–333. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.071>
- Birnbaum, L. S., & Staskal, D. F. (2003). Brominated flame retardants: Cause for concern? *Environmental health perspectives*, 112(1), 9–17. <https://doi.org/10.1289/ehp.6559>
- Boamah, P. O., Huang, Y., Hua, M., Zhang, Q., Wu, J., Onumah, J., Sam-Amoah, L. K., & Boamah, P. O. (2015). Sorption of heavy metal ions onto carboxylate chitosan derivatives--a mini-review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 116, 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.01.012>
- Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., & Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239(1–3), 229–246. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>
- Brown, M. A., & De Vito, S. C. (1993). Predicting azo dye toxicity. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23(3), 249–324. <https://doi.org/10.1080/10643389309388453>
- Buerge, I. J., Buser, H.-R., Kahle, M., Müller, M. D., & Poiger, T. (2009). Ubiquitous occurrence of the artificial sweetener acesulfame in the aquatic environment: an ideal chemical marker of domestic wastewater in groundwater. *Environmental Science & Technology*, 43(12), 4381–4385. <https://doi.org/10.1021/es900126x>
- Buszka, P. M., Yeskis, D. J., Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Zaugg, S. D., & Meyer, M. T. (2009). Waste-indicator and pharmaceutical compounds in landfill-leachate-affected ground water near Elkhart, Indiana, 2000–2002. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 82(6), 653–659. <https://doi.org/10.1007/s00128-009-9702-z>

- Carvalho, G., Delée, W., Novais, J. M., & Pinheiro, H. M. (2002). A factorially designed study of physicochemical reactive dye colour removal from simulated cotton textile processing wastewaters. *Coloration technology*, 118, 215–219.
- Chen, H., Zhou, Y., Wang, J., Lu, J., & Zhou, Y. (2020). Polydopamine modified cyclodextrin polymer as efficient adsorbent for removing cationic dyes and Cu<sup>2+</sup>. *Journal of Hazardous Materials*, 389(121897), 121897. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121897>
- Chendo, I., & Ferreira, J. J. (2016). Pimavanserin for the treatment of Parkinson's disease psychosis. *Expert Opinion on Pharmacotherapy*, 17(15), 2115–2124. <https://doi.org/10.1080/14656566.2016.1234609>
- Colman, J., Rice, G. E., Wright, J. M., Hunter, E. S., 3rd, Teuschler, L. K., Lipscomb, J. C., Hertzberg, R. C., Simmons, J. E., Fransen, M., Osier, M., & Narotsky, M. G. (2011). Identification of developmentally toxic drinking water disinfection byproducts and evaluation of data relevant to mode of action. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 254(2), 100–126. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2011.02.002>
- Cook, I. G., & Dummer, T. J. B. (2004). Changing health in China: re-evaluating the epidemiological transition model. *Health Policy (Amsterdam, Netherlands)*, 67(3), 329–343. <https://doi.org/10.1016/j.healthpol.2003.07.005>
- Corsi, I., Fiorati, A., Grassi, G., Bartolozzi, I., Daddi, T., Melone, L., & Punta, C. (2018). Environmentally sustainable and ecosafe polysaccharide-based materials for water nano-treatment: An Eco-design study. *Materials*, 11(7). <https://doi.org/10.3390/ma11071228>
- Daughton, C. G., & Ternes, T. A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*, 107 Suppl 6, 907–938. <https://doi.org/10.1289/ehp.99107s6907>
- Daughton, Christian G. (2004). Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environmental Impact Assessment Review*, 24(7–8), 711–732. <https://doi.org/10.1016/j.eiar.2004.06.003>
- Del Valle, E. M. M. (2004). Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochemistry (Barking, London, England)*, 39(9), 1033–1046. [https://doi.org/10.1016/s0032-9592\(03\)00258-9](https://doi.org/10.1016/s0032-9592(03)00258-9)
- Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2–3), 220–229. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.024>
- Dias, A. A., Sampaio, A., & Bezerra, R. M. (2007). Environmental applications of fungal and plant systems: Decolourisation of textile wastewater and related dyestuffs. En *Environmental Bioremediation Technologies* (pp. 445–463). Springer Berlin Heidelberg.

Directiva 2000/60/CE, de 23 de octubre, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. *Boletín Oficial del Estado*, 327, de 22 de diciembre de 2000.

<https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2000-82524>

Dodds, L., King, W., Allen, A. C., Armson, B. A., Fell, D. B., & Nimrod, C. (2004). Trihalomethanes in public water supplies and risk of stillbirth. *Epidemiology (Cambridge, Mass.)*, 15(2), 179–186. <https://doi.org/10.1097/01.ede.0000112209.47765.d9>

Donthu, N., Kumar, S., Pandey, N., & Lim, W. M. (2021). Research constituents, intellectual structure, and collaboration patterns in journal of International Marketing: An analytical retrospective. *Journal of International Marketing*, 29(2), 1–25. <https://doi.org/10.1177/1069031x211004234>

Donthu, N., Kumar, S., & Pattnaik, D. (2020). Forty-five years of Journal of Business Research: A bibliometric analysis. *Journal of Business Research*, 109, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jbusres.2019.10.039>

Duan, Z., Li, Y., Zhang, M., Bian, H., Wang, Y., Zhu, L., & Xia, D. (2020). Towards cleaner wastewater treatment for special removal of cationic organic dye pollutants: A case study on application of supramolecular inclusion technology with  $\beta$ -cyclodextrin derivatives. *Journal of Cleaner Production*, 256(120308), 120308. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120308>

Durisin, B., & Puzone, F. (2009). Maturation of corporate governance research, 1993-2007: An assessment. *Corporate Governance An International Review*, 17(3), 266–291. <https://doi.org/10.1111/j.1467-8683.2009.00739.x>

Eggen, T., Moeder, M., & Arukwe, A. (2010). Municipal landfill leachates: a significant source for new and emerging pollutants. *The Science of the Total Environment*, 408(21), 5147–5157. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.049>

El Khannoussi, J. (2021). La crisis del agua en Oriente Medio y sus connotaciones hidropolíticas. *Revista internacional de pensamiento político*, 15, 347–370. <https://doi.org/10.46661/revintpensampolit.5614>

European Patent Office. (s/f). *Espacenet: patent database with over 120 million documents*. Recuperado el 10 de septiembre de 2022, de <https://www.epo.org/searching-for-patents/technical/espacenet.html>

Ewecharoen, A., Thiravetyan, P., Wendel, E., & Bertagnolli, H. (2009). Nickel adsorption by sodium polyacrylate-grafted activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 335–339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.008>

Fan, L., Luo, C., Sun, M., Qiu, H., & Li, X. (2013). Synthesis of magnetic  $\beta$ -cyclodextrin-chitosan/graphene oxide as nanoadsorbent and its application in dye adsorption and

- removal. *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces*, 103, 601–607. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.11.023>
- Farré, M., Kantiani, L., Petrovic, M., Pérez, S., & Barceló, D. (2012). Achievements and future trends in the analysis of emerging organic contaminants in environmental samples by mass spectrometry and bioanalytical techniques. *Journal of Chromatography A*, 1259, 86–99. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.07.024>
- Feng, Y., Gong, J.-L., Zeng, G.-M., Niu, Q.-Y., Zhang, H.-Y., Niu, C.-G., Deng, J.-H., & Yan, M. (2010). Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*, 162(2), 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.049>
- Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology (Amsterdam, Netherlands)*, 76(2), 122–159. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.09.009>
- French, D., Knapp, D. W., & Pazur, J. H. (1950). Studies on the schardinger dextrans. VI. The molecular size and structure of the  $\gamma$ -Dextrin1. *Journal of the American Chemical Society*, 72(11), 5150–5152. <https://doi.org/10.1021/ja01167a096>
- García, M. T., Campos, E., Marsal, A., & Ribosa, I. (2009). Biodegradability and toxicity of sulphonate-based surfactants in aerobic and anaerobic aquatic environments. *Water Research*, 43(2), 295–302. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.016>
- Garfield, E. (2009). From the science of science to Scientometrics visualizing the history of science with HistCite software. *Journal of Informetrics*, 3(3), 173–179. <https://doi.org/10.1016/j.joi.2009.03.009>
- Garrido, A. (2013). ¿Cuántos litros llevamos encima? Infografía sobre la Huella Hídrica. Iagua. <https://www.iagua.es/noticias/investigacion/13/03/21/%C2%BFcuantos-litros-llevamos-encima-infografia-sobre-la-huella-hidrica-28619>
- Geerdink, R. B., Niessen, W. M. A., & Brinkman, U. A. T. (2002). Trace-level determination of pesticides in water by means of liquid and gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 970(1–2), 65–93. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(02\)00234-0](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(02)00234-0)
- Gerzabek, M. H., Barceló, D., Bellin, A., Rijnaarts, H. H. M., Slob, A., Darmendrail, D., Fowler, H. J., Négrel, P., Frank, E., Grathwohl, P., Kuntz, D., & Barth, J. A. C. (2007). The integrated project AquaTerra of the EU sixth framework lays foundations for better understanding of river-sediment-soil-groundwater systems. *Journal of Environmental Management*, 84(2), 237–243. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.10.014>
- Godfrey, E., Woessner, W. W., & Benotti, M. J. (2007). Pharmaceuticals in on-site sewage effluent and ground water, Western Montana. *Ground Water*, 45(3), 263–271. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2006.00288.x>

- Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3–4), 501–551. [https://doi.org/10.1016/s1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/10.1016/s1093-0191(03)00032-7)
- Gómez, M. J., Petrović, M., Fernández-Alba, A. R., & Barceló, D. (2006). Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. *Journal of Chromatography A*, 1114(2), 224–233. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.02.038>
- Gómez-Jarabo, G. A. (2011). *Bases farmacológicas de la conducta*. SÍNTESIS, S. A.
- González, M. P., Navarro, R., Saucedo, I., Avila, M., Prádanos, P., Palacio, L., Martínez, F., Martín, A., & Hernández, A. (2006). Effect of phosphoric and hydrofluoric acid on the charge density of a nanofiltration membrane. *Desalination*, 200(1–3), 361–363. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.363>
- González-Mariño, I., Quintana, J. B., Rodríguez, I., González-Díez, M., & Cela, R. (2012). Screening and selective quantification of illicit drugs in wastewater by mixed-mode solid-phase extraction and quadrupole-time-of-flight liquid chromatography-mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 84(3), 1708–1717. <https://doi.org/10.1021/ac202989e>
- Gunasekar, V., & Ponnusami, V. (2015). Eco-friendly textile dyeing processes. En *Hydrogen Production and Remediation of Carbon and Pollutants* (pp. 255–287). Springer International Publishing.
- Gupta, V. K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., & Nayak, A. (2011). A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye--Acid Blue 113. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 891–901. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.091>
- Gupta, V. K., Jain, R., Mittal, A., Mathur, M., & Sikarwar, S. (2007). Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TiO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309(2), 464–469. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.010>
- Gupta, V. K., & Nayak, A. (2012). Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*, 180, 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.006>
- Gupta, V. K., & Rastogi, A. (2009). Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 396–402. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.104>
- Gupta, V. K., Rastogi, A., Saini, V. K., & Jain, N. (2006). Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by *Spirogyra* species. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296(1), 59–63. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.08.033>

- Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal--a review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313–2342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>
- Gupta, Vinod K., Ali, I., & Saini, V. K. (2007). Adsorption studies on the removal of Vertigo Blue 49 and Orange DNA13 from aqueous solutions using carbon slurry developed from a waste material. *Journal of Colloid and Interface Science*, 315(1), 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.06.063>
- Gupta, Vinod K., Jain, R., Saleh, T. A., Nayak, A., Malathi, S., & Agarwal, S. (2011). Equilibrium and thermodynamic studies on the removal and recovery of safranin-T dye from industrial effluents. *Separation Science and Technology*, 46(5), 839–846. <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.535591>
- Gupta, Vinod K., Mittal, A., Kurup, L., & Mittal, J. (2006). Adsorption of a hazardous dye, erythrosine, over hen feathers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304(1), 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.08.032>
- Gupta, Vinod K., Rastogi, A., & Nayak, A. (2010a). Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. *Journal of Colloid and Interface Science*, 342(1), 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.065>
- Gupta, Vinod K., Rastogi, A., & Nayak, A. (2010b). Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): Application of isotherm and kinetic models. *Journal of Colloid and Interface Science*, 342(2), 533–539. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.10.074>
- Gupta, Vinod Kumar, Agarwal, S., Sadegh, H., Ali, G. A. M., Bharti, A. K., & Hamdy Makhlof, A. S. (2017). Facile route synthesis of novel graphene oxide- $\beta$ -cyclodextrin nanocomposite and its application as adsorbent for removal of toxic bisphenol A from the aqueous phase. *Journal of molecular liquids*, 237, 466–472. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.113>
- Gupta, Vinod Kumar, Ali, I., & Saini, V. K. (2007). Defluoridation of wastewaters using waste carbon slurry. *Water Research*, 41(15), 3307–3316. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.04.029>
- Gupta, Vinod Kumar, Jain, R., & Varshney, S. (2007). Removal of Reactofix golden yellow 3 RFN from aqueous solution using wheat husk--An agricultural waste. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1–2), 443–448. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.048>
- Heidari, A., Younesi, H., & Mehraban, Z. (2009). Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*, 153(1–3), 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.06.016>



- Hemine, K., Skwierawska, A., Kernstein, A., & Kozłowska-Tylingo, K. (2020). Cyclodextrin polymers as efficient adsorbents for removing toxic non-biodegradable pimavanserin from pharmaceutical wastewaters. *Chemosphere*, 250(126250), 126250. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126250>
- Herrero, O., Pérez Martín, J. M., Fernández Freire, P., Carvajal López, L., Peropadre, A., & Hazen, M. J. (2012). Toxicological evaluation of three contaminants of emerging concern by use of the *Allium cepa* test. *Mutation Research*, 743(1–2), 20–24. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2011.12.028>
- Hirayama, F., Yamamoto, M., & Uekama, K. (1992). Acid-catalyzed hydrolysis of maltosyl-beta-cyclodextrin. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 81(9), 913–916. <https://doi.org/10.1002/jps.2600810915>
- Hongjie, W., Wenyi, D., Zilong, Z., & Zhiqin, L. I. (2018). EDTA (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid)-Ni molecularly imprinted material as well as preparation method and application thereof. En *Patent*.
- Hu, X., Hu, Y., Xu, G., Li, M., Zhu, Y., Jiang, L., Tu, Y., Zhu, X., Xie, X., & Li, A. (2020). Green synthesis of a magnetic  $\beta$ -cyclodextrin polymer for rapid removal of organic micro-pollutants and heavy metals from dyeing wastewater. *Environmental Research*, 180(108796), 108796. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108796>
- Hui, W., Yunguo, L., Xinjiang, H. U., Guangming, Z., Tingting, L. I., & Huaying, L. I. (2013). Beta cyclodextrin and magnetic oxidized graphene composite and preparation method and applications thereof. En *Patent*.
- Huisman, J. L., Schouten, G., & Schultz, C. (2006). Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. *Hydrometallurgy*, 83(1–4), 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.017>
- Irastorza, E. (2019). *El sector textil en 2018. Análisis internacional, nacional y autonómico. La moda en tendencias*. EAE Business School. [https://zentank.com/wp-content/uploads/2019/05/SRC\\_2119\\_Sector-textil-1.pdf](https://zentank.com/wp-content/uploads/2019/05/SRC_2119_Sector-textil-1.pdf)
- Janarthanan, P., Veeramachineni, A. K., & Loh, X. J. (2016). Biodegradable Polysaccharides. En *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier.
- Jeon, H.-K., Chung, Y., & Ryu, J.-C. (2006). Simultaneous determination of benzophenone-type UV filters in water and soil by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1131(1–2), 192–202. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.07.036>
- Jia, J., Wang, C., Li, Y., Wu, D., Yu, J., Gao, T., & Li, F. (2022). Water-Insoluble Cyclodextrin-based nanocubes for highly efficient adsorption toward diverse organic and inorganic pollutants. *Separation and Purification Technology*, 291(120970), 120970. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120970>

- Jiménez Cartagena, C. (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmacéuticos. *Lasallista de Investigación*, vol. 8, núm. 2, 143–153.
- Jinhua, X. (2014a). Cadmium-polluted soil restoration eluting agent and cadmium-polluted soil eluting purifying method. En *Patent*.
- Jobling, S., Reynolds, T., White, R., Parker, M. G., & Sumpter, J. P. (1995). A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic. *Environmental Health Perspectives*, 103(6), 582–587. <https://doi.org/10.1289/ehp.95103582>
- Johnson, A. C., & Sumpter, J. P. (2001). Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. *Environmental Science & Technology*, 35(24), 4697–4703. <https://doi.org/10.1021/es010171j>
- Junni, P., Sarala, R. M., Taras, V., & Tarba, S. Y. (2013). Organizational ambidexterity and performance: A meta-analysis. *The Academy of Management Perspectives*, 27(4), 299–312. <https://doi.org/10.5465/amp.2012.0015>
- Kaštelan-Macan, M., Ahel, M., Horvat, A. J. M., Jabučar, D., & Jovančić, P. (2007). Water resources and waste water management in Bosnia and Herzegovina, Croatia and the State Union of Serbia and Montenegro. *Water Policy*, 9(3), 319–343. <https://doi.org/10.2166/wp.2007.003>
- Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderford, B. J., & Snyder, S. A. (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*, 41(5), 1013–1021. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.034>
- Kolpin, D. W., Barbash, J. E., & Gilliom, R. J. (1998). Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: Initial results from the national water-quality assessment program. *Environmental Science & Technology*, 32(5), 558–566. <https://doi.org/10.1021/es970412g>
- Kolpin, D. W., Thurman, E. M., Lee, E. A., Meyer, M. T., Furlong, E. T., & Glassmeyer, S. T. (2006). Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the United States. *The Science of the Total Environment*, 354(2–3), 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.028>
- Kuhad, R. C., Sood, N., Tripathi, K. K., Singh, A., & Ward, O. P. (2004). Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents. *Advances in Applied Microbiology*, 56, 185–213. [https://doi.org/10.1016/S0065-2164\(04\)56006-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2164(04)56006-9)
- Kumar, S., Lim, W. M., Pandey, N., & Christopher Westland, J. (2021). 20 years of Electronic Commerce Research. *Electronic Commerce Research*. <https://doi.org/10.1007/s10660-021-09464-1>



- Kumar, S., Sureka, R., Lim, W. M., Kumar Mangla, S., & Goyal, N. (2021). What do we know about business strategy and environmental research? Insights from *Business Strategy and the Environment*. *Business Strategy and the Environment*, 30(8), 3454–3469. <https://doi.org/10.1002/bse.2813>
- Kümmerer, K. (2001). Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources--a review. *Chemosphere*, 45(6–7), 957–969. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(01\)00144-8](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(01)00144-8)
- Lewis, C., Suffet, I. H., Hoggatt, K., & Ritz, B. (2007). Estimated effects of disinfection by-products on preterm birth in a population served by a single water utility. *Environmental Health Perspectives*, 115(2), 290–295. <https://doi.org/10.1289/ehp.9394>
- Ley 22/1988, de 28 de julio, de costas. Boletín Oficial del Estado, 181, de 29 de julio de 1988 <https://www.boe.es/eli/es/l/1988/07/28/22/con>
- Li, L., Liu, H., Li, W., Liu, K., Tang, T., Liu, J., & Jiang, W. (2020). One-step synthesis of an environment-friendly cyclodextrin-based nanosponge and its applications for the removal of dyestuff from aqueous solutions. *Research on Chemical Intermediates*, 46(3), 1715–1734. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-04059-w>
- Linnenluecke, M. K., Chen, X., Ling, X., Smith, T., & Zhu, Y. (2017). Research in finance: A review of influential publications and a research agenda. *Pacific-Basin Finance Journal*, 43, 188–199. <https://doi.org/10.1016/j.pacfin.2017.04.005>
- Liu, J., Zhou, J., Wu, Z., Tian, X., An, X., Zhang, Y., Zhang, G., Deng, F., Meng, X., & Qu, J. (2022). Concurrent elimination and stepwise recovery of Pb(II) and bisphenol A from water using  $\beta$ -cyclodextrin modified magnetic cellulose: adsorption performance and mechanism investigation. *Journal of Hazardous Materials*, 432(128758), 128758. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128758>
- Liu, Qikai, Wang, J., Duan, C., Wang, T., & Zhou, Y. (2022). A novel cationic graphene modified cyclodextrin adsorbent with enhanced removal performance of organic micropollutants and high antibacterial activity. *Journal of Hazardous Materials*, 426(128074), 128074. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128074>
- Liu, Qiming, Zhou, Y., Lu, J., & Zhou, Y. (2020). Novel cyclodextrin-based adsorbents for removing pollutants from wastewater: A critical review. *Chemosphere*, 241(125043), 125043. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125043>
- Liu, Yaoxing, Yan, J., Yuan, D., Li, Q., & Wu, X. (2013). The study of lead removal from aqueous solution using an electrochemical method with a stainless steel net electrode coated with single wall carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*, 218, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.020>
- Liu, Ying, Huang, S., Zhao, X., & Zhang, Y. (2018). Fabrication of three-dimensional porous  $\beta$ -cyclodextrin/chitosan functionalized graphene oxide hydrogel for methylene blue

- removal from aqueous solution. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 539, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.11.066>
- Liu, Yinli, Jia, J., Gao, T., Wang, X., Yu, J., Wu, D., & Li, F. (2020). Rapid, selective adsorption of methylene blue from aqueous solution by durable nanofibrous membranes. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 65(8), 3998–4008. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00318>
- Liu, Yinli, Liu, M., Jia, J., Wu, D., Gao, T., Wang, X., Yu, J., & Li, F. (2019).  $\beta$ -Cyclodextrin-based hollow nanoparticles with excellent adsorption performance towards organic and inorganic pollutants. *Nanoscale*, 11(40), 18653–18661. <https://doi.org/10.1039/c9nr07342f>
- Liu, Yinli, Wu, D., Wang, X., Yu, J., & Li, F. (2018). Fabrication of eco-friendly nanofibrous membranes functionalized with carboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin for efficient removal of methylene blue with good recyclability. *RSC Advances*, 8(66), 37715–37723. <https://doi.org/10.1039/c8ra07523a>
- Lixia, R., Yanli, N., Xiaoyan, Y., & Yunhui, Z. (2015). Preparation method of water-soluble cyclodextrin graft polymer and application in water treatment. En *Patent*.
- Londoño Franco, L. F., Londoño Muñoz, P. T., & Muñoz Garcia, F. G. (2016). LOS RIESGOS DE LOS METALES PESADOS EN LA SALUD HUMANA Y ANIMAL. *Bioteconología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(2), 145. [https://doi.org/10.18684/bsaa\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/bsaa(14)145-153)
- López Carrillo, L. (1993). *Exposición a plaguicidas organofosforados*. Perspectivas en Salud Pública.
- Luhua, J., Yunguo, L., Guangming, Z., Shaobo, L., Lu, Z., Xiaofei, T., Xixian, H., Jiang, L. I., Xiaoxi, C., & Meifang, L. I. (2016). Preparation method of beta-cyclodextrin/polyglutamic acid modified biochar and application of biochar. En *Patent*.
- Medina, E. (1982). Teorías y orientaciones de la sociología de la ciencia. *Reis*, 20, 7. <https://doi.org/10.2307/40182921>
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (2011). <https://www.minambiente.gov.co/>
- Moran, M. J., Zogorski, J. S., & Squillace, P. J. (2007). Chlorinated solvents in groundwater of the United States. *Environmental Science & Technology*, 41(1), 74–81. <https://doi.org/10.1021/es061553y>
- Morin-Crini, N., & Crini, G. (2013). Environmental applications of water-insoluble  $\beta$ -cyclodextrin–epichlorohydrin polymers. *Progress in Polymer Science*, 38(2), 344–368. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.06.005>
- Mostafa, M. (2015). Waste water treatment in Textile Industries – the concept and current removal Technologies. *Journal of Biodiversity and Environmental Sciences*, 7(1), 501–525.

- Mungray, A., Kulkarni, S., & Mungray, A. (2012). Removal of heavy metals from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration technique: a review. *Open Chemistry*, *10*(1), 27–46. <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0134-3>
- Murray, K. E., Thomas, S. M., & Bodour, A. A. (2010). Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, *158*(12), 3462–3471. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.08.009>
- Musolff, A., Leschik, S., Möder, M., Strauch, G., Reinstorf, F., & Schirmer, M. (2009). Temporal and spatial patterns of micropollutants in urban receiving waters. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, *157*(11), 3069–3077. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.05.037>
- O. E. de Patentes y Marcas (s/f). *Oficina Española de Patentes y Marcas - Propiedad industrial*. Oepm.es. Recuperado el 10 de septiembre de 2022, de [https://www.oepm.es/es/propiedad\\_industrial/preguntas\\_frecuentes/FaqCuestiones04.htm?modalidadFaq=noSel](https://www.oepm.es/es/propiedad_industrial/preguntas_frecuentes/FaqCuestiones04.htm?modalidadFaq=noSel)
- Orden de 13 de julio de 1993 por la que se aprueba la instrucción para el proyecto de conducciones de vertidos desde tierra al mar. *Boletín Oficial del Estado*, 178, de 27 de julio de 1993. <https://www.boe.es/eli/es/o/1993/07/13/2>
- Orprecio, R., & Evans, C. H. (2003). Polymer-immobilized cyclodextrin trapping of model organic pollutants in flowing water streams. *Journal of applied polymer science*, *90*(8), 2103–2110. <https://doi.org/10.1002/app.12818>
- Osenbrück, K., Gläser, H.-R., Knöller, K., Weise, S. M., Möder, M., Wennrich, R., Schirmer, M., Reinstorf, F., Busch, W., & Strauch, G. (2007). Sources and transport of selected organic micropollutants in urban groundwater underlying the city of Halle (Saale), Germany. *Water Research*, *41*(15), 3259–3270. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.014>
- Ozay, O., Ekici, S., Baran, Y., Aktas, N., & Sahiner, N. (2009). Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels. *Water Research*, *43*(17), 4403–4411. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.058>
- Pal, A., Gin, K. Y.-H., Lin, A. Y.-C., & Reinhard, M. (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. *The Science of the Total Environment*, *408*(24), 6062–6069. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.026>
- Pesticide Degradates of Concern to the Drinking Water Community*, (2008) (testimony of Simon Parsons). <https://www.waterrf.org/research/projects/pesticide-degradates-concern-drinking-water-community>

- Pedrouzo, M., Borrull, F., Pocurull, E., & Marcé, R. M. (2011). Drugs of abuse and their metabolites in waste and surface waters by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 34(10), 1091–1101. <https://doi.org/10.1002/jssc.201100043>
- Petrinić, I., Andersen, N. P. R., Šostar-Turk, S., & Le Marechal, A. M. (2007). The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration. *Dyes and Pigments: An International Journal*, 74(3), 512–518. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.11.003>
- Plan Hidrológico de Tenerife. Ciclo de Planificación Hidrológica 2015-2021
- Prattnton, H. C., & Vulpe, C. D. (2009). Ecotoxicogenomics: Emerging technologies for emerging contaminants. *Journal of the American Water Resources Association*, 45(1), 83–96. <https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2008.00291.x>
- Qin, J.-J., Oo, M. H., & Kekre, K. A. (2007). Nanofiltration for recovering wastewater from a specific dyeing facility. *Separation and Purification Technology*, 56(2), 199–203. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.02.002>
- Qixiang, X. U., Chen, W., Chao, L., Mingwei, J. I., Yisong, Z., Haijun, H., Xiaowei, C., & Xinguo, X. I. (2018). Magnetic particle photocatalyst-based domestic sewage treatment process. En *Patent*.
- Quan, X., Liu, X., Bo, L., Chen, S., Zhao, Y., & Cui, X. (2004). Regeneration of acid orange 7-exhausted granular activated carbons with microwave irradiation. *Water Research*, 38(20), 4484–4490. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.08.031>
- Quiroga, J. M., Perales, J. A., Romero, L. I., & Sales, D. (1999). Biodegradation kinetics of surfactants in seawater. *Chemosphere*, 39(11), 1957–1969. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(99\)00077-6](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(99)00077-6)
- Rabiet, M., Togola, A., Brissaud, F., Seidel, J.-L., Budzinski, H., & Elbaz-Poulichet, F. (2006). Consequences of treated water recycling as regards pharmaceuticals and drugs in surface and ground waters of a medium-sized Mediterranean catchment. *Environmental Science & Technology*, 40(17), 5282–5288. <https://doi.org/10.1021/es060528p>
- Radu, C.-D., Parteni, O., & Ochiuz, L. (2016). Applications of cyclodextrins in medical textiles - review. *Journal of Controlled Release: Official Journal of the Controlled Release Society*, 224, 146–157. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2015.12.046>
- Rajendiran, N., & Jude Jenita, M. (2015). Encapsulation of 4-hydroxy-3-methoxy benzoic acid and 4-hydroxy-3,5-dimethoxy benzoic acid with native and modified cyclodextrins. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 136, 1349–1357. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.139>
- Ramsay, J. A., Mok, W. H. W., Luu, Y.-S., & Savage, M. (2005). Decoloration of textile dyes by alginate-immobilized *Trametes versicolor*. *Chemosphere*, 61(7), 956–964. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.070>

- Ranjith, K. S., Manivel, P., Rajendrakumar, R. T., & Uyar, T. (2017). Multifunctional ZnO nanorod-reduced graphene oxide hybrids nanocomposites for effective water remediation: Effective sunlight driven degradation of organic dyes and rapid heavy metal adsorption. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*, 325, 588–600. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.105>
- Real Decreto 174/1994, de 29 de julio, por el que se aprueba el Reglamento de Control de Vertidos para la Protección de Dominio Público Hidráulico. *Boletín Oficial de Canarias*, 104, de 24 de agosto de 1994. <http://www.gobiernodecanarias.org/boc/1994/104/003.html>
- Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. *Boletín Oficial del Estado*, 77, de 29 de marzo de 1966. <https://www.boe.es/eli/es/rd/1996/03/15/509>
- Real Decreto 876/2014, de 10 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento General de Costas. *Boletín Oficial del Estado*, 247, de 11 de octubre de 2014. <https://www.boe.es/eli/es/rd/2014/10/10/876/con>
- Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental. *Boletín Oficial del Estado*, 219, de 12 de septiembre de 2015. <https://www.boe.es/eli/es/rd/2015/09/11/817>
- Reemtsma, T., Weiss, S., Mueller, J., Petrovic, M., González, S., Barcelo, D., Ventura, F., & Knepper, T. P. (2006). Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: a European perspective. *Environmental Science & Technology*, 40(17), 5451–5458. <https://doi.org/10.1021/es060908a>
- Reyes, Y. C., Vergara, I., Torres, O. E., Díaz, M., and González, E. E. (2016). Contaminación Por Metales Pesados: Implicaciones En Salud, Ambiente Y Seguridad Alimentaria. *Ing. Investig. y Desarro.*, 16, 66–77.
- Richardson, M. L., & Bowron, J. M. (1985). The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *The Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 37(1), 1–12. <https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.1985.tb04922.x>
- Richardson, S. (2003). Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Trends in Analytical Chemistry: TRAC*, 22(10), 666–684. [https://doi.org/10.1016/s0165-9936\(03\)01003-3](https://doi.org/10.1016/s0165-9936(03)01003-3)
- Richardson, S. D. (2009). Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry*, 81(12), 4645–4677. <https://doi.org/10.1021/ac9008012>
- Richardson, S. D., Plewa, M. J., Wagner, E. D., Schoeny, R., & Demarini, D. M. (2007). Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-

- products in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutation Research*, 636(1–3), 178–242. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2007.09.001>
- Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J. A., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M. J., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. R. (2010). Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*, 44(2), 578–588. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.004>
- Rossner, A., Snyder, S. A., & Knappe, D. R. U. (2009). Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water Research*, 43(15), 3787–3796. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.009>
- Sadiq, R., & Rodriguez, M. J. (2004). Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. *The Science of the Total Environment*, 321(1–3), 21–46. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.05.001>
- Sanderson, H., Dyer, S. D., Price, B. B., Nielsen, A. M., van Compernelle, R., Selby, M., Stanton, K., Evans, A., Ciarlo, M., & Sedlak, R. (2006). Occurrence and weight-of-evidence risk assessment of alkyl sulfates, alkyl ethoxysulfates, and linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in river water and sediments. *The Science of the Total Environment*, 368(2–3), 695–712. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.04.030>
- Santana, M. H. P., Da Silva, L. M., Freitas, A. C., Boodts, J. F. C., Fernandes, K. C., & De Faria, L. A. (2009). Application of electrochemically generated ozone to the discoloration and degradation of solutions containing the dye Reactive Orange 122. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.108>
- Schönberger, B. P., Jansen, A. C. A., & Jansen, L. H. M. (1988). The Acid Hydrolysis of Cyclodextrins and Linear Oligosaccharides: a comparative study. En *Proceedings of the Fourth International Symposium on Cyclodextrins* (pp. 61–63). Springer Netherlands.
- Scott, M. J., & Jones, M. N. (2000). The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochimica et Biophysica Acta. Biomembranes*, 1508(1–2), 235–251. [https://doi.org/10.1016/s0304-4157\(00\)00013-7](https://doi.org/10.1016/s0304-4157(00)00013-7)
- Seiler, R. L., Zaugg, S. D., Thomas, J. M., & Howcroft, D. L. (1999). Caffeine and pharmaceuticals as indicators of waste water contamination in wells. *Ground Water*, 37(3), 405–410. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1999.tb01118.x>
- Shahabi Nejad, M., Soltani Nejad, H., Sheibani, H., & Heydari, A. (2020). Fabrication of poly( $\beta$ -cyclodextrin-epichlorohydrin-thiourea) to efficient removal of heavy metal ions from wastewater. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(6), 1626–1636. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01701-2>
- Shende, R. V., & Mahajani, V. V. (2002). Wet oxidative regeneration of activated carbon loaded with reactive dye. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 22(1), 73–83. [https://doi.org/10.1016/s0956-053x\(01\)00022-8](https://doi.org/10.1016/s0956-053x(01)00022-8)



- Shuyue, J., Dongyan, T., Jing, P., Xu, Y., & Zhaojie, S. (2020). Crosslinked electrospinning fibers with tunable swelling behaviors: A novel and effective adsorbent for Methylene Blue. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*, 390(124472), 124472. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124472>
- Sikder, M. T., Rahman, M. M., Jakariya, M., Hosokawa, T., Kurasaki, M., & Saito, T. (2019). Remediation of water pollution with native cyclodextrins and modified cyclodextrins: A comparative overview and perspectives. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*, 355, 920–941. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.218>
- Sinclair, C. J., & Boxall, A. B. A. (2003). Assessing the ecotoxicity of pesticide transformation products. *Environmental Science & Technology*, 37(20), 4617–4625. <https://doi.org/10.1021/es030038m>
- Skwierawska, A. M., Nowacka, D., Nowicka, P., Rosa, S., & Kozłowska-Tylingo, K. (2021). Structural adaptive, self-separating material for removing ibuprofen from waters and sewage. *Materials*, 14(24), 7697. <https://doi.org/10.3390/ma14247697>
- Smital, T. (2008). Acute and chronic effects of emerging contaminants. En *The Handbook of Environmental Chemistry* (pp. 105–142). Springer Berlin Heidelberg.
- Snyder, H. (2019). Literature review as a research methodology: An overview and guidelines. *Journal of Business Research*, 104, 333–339. <https://doi.org/10.1016/j.jbusres.2019.07.039>
- Some flame retardants and textile chemicals, and exposures in the textile manufacturing industry. (1990). *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, 48, 1–278.
- Song, W., Gao, B., Xu, X., Xing, L., Han, S., Duan, P., Song, W., & Jia, R. (2016). Adsorption-desorption behavior of magnetic amine/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> functionalized biopolymer resin towards anionic dyes from wastewater. *Bioresource Technology*, 210, 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.078>
- Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., & Hart, A. (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *The Science of the Total Environment*, 416, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.072>
- Suri, R. P. S., & Bikash, B. (2014). SILICA PARTICLES COATED WITH BETA-CYCLODEXTRIN FOR THE REMOVAL OF EMERGING CONTAMINANTS FROM WASTEWATER (Patent Núm. 2014231352A1). En *Patent* (Núm. 2014231352A1).
- Suying, S. (2017). Preparation of biological purification carrier for wastewater purification. En *Patent*.
- Swartz, C. H., Reddy, S., Benotti, M. J., Yin, H., Barber, L. B., Brownawell, B. J., & Rudel, R. A. (2006). Steroid estrogens, nonylphenol ethoxylate metabolites, and other wastewater contaminants in groundwater affected by a residential septic system on Cape Cod, MA.

- Environmental Science & Technology*, 40(16), 4894–4902.  
<https://doi.org/10.1021/es052595+>
- Szejtli, J. (1985). Cyclodextrins: a new group of industrial basic materials. *Die Nahrung*, 29(9), 911–924. <https://doi.org/10.1002/food.19850290919>
- Szejtli, J., Fenyvesi, É., & Zsádon, B. (1978). Cyclodextrinpolymere. *Die Starke*, 30(4), 127–131. <https://doi.org/10.1002/star.19780300407>
- Tasrin, S., V, V. P., Sivakumar, P., & Selvaraju, N. (2021). Use of Nanocellulose extracted from grass for adsorption abatement of Ciprofloxacin and Diclofenac removal with phyto, and fish toxicity studies. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 268(Pt B), 115494. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115494>
- Ternes, T. A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32(11), 3245–3260. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(98\)00099-2](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(98)00099-2)
- Ternes, T. A., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., & Teiser, B. (2003). Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research*, 37(8), 1976–1982. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00570-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00570-5)
- Ternes, T., Bonerz, M., & Schmidt, T. (2001). Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 938(1–2), 175–185. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)01205-5](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)01205-5)
- Tobón-Marulanda, F. Á., López-Giraldo, L. A., & Paniagua-Suárez, R. E. (2010). Contaminación del agua por plaguicidas en un área de Antioquia. *Revista de salud publica (Bogota, Colombia)*, 12(2), 300–307. <https://doi.org/10.1590/s0124-00642010000200013>
- Toledano, M. B., Nieuwenhuijsen, M. J., Best, N., Whitaker, H., Hambly, P., de Hoogh, C., Fawell, J., Jarup, L., & Elliott, P. (2005). Relation of trihalomethane concentrations in public water supplies to stillbirth and birth weight in three water regions in England. *Environmental Health Perspectives*, 113(2), 225–232. <https://doi.org/10.1289/ehp.7111>
- Vaitkus, R., Grinciene, G., & Norkus, E. (2011). Inhibition of cyclodextrin acid hydrolysis by some inclusion complexes. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 69(3–4), 345–347. <https://doi.org/10.1007/s10847-010-9746-z>
- Valcárcel, Y., Martínez, F., González-Alonso, S., Segura, Y., Catalá, M., Molina, R., Montero-Rubio, J. C., Mastroianni, N., López de Alda, M., Postigo, C., & Barceló, D. (2012). Drugs of abuse in surface and tap waters of the Tagus River basin: heterogeneous photo-Fenton process is effective in their degradation. *Environment International*, 41, 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.12.006>



- Van Eck, N. J., & Waltman, L. (2007). VOS: A new method for visualizing similarities between objects. En *Studies in Classification, Data Analysis, and Knowledge Organization* (pp. 299–306). Springer Berlin Heidelberg.
- Van Stempvoort, D. R., Roy, J. W., Brown, S. J., & Bickerton, G. (2011). Artificial sweeteners as potential tracers in groundwater in urban environments. *Journal of Hydrology*, 401(1–2), 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.02.013>
- Verliefde, A., Cornelissen, E., Amy, G., Van der Bruggen, B., & van Dijk, H. (2007). Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 146(1), 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.01.051>
- Verma, M., Lee, I., Hong, Y., Kumar, V., & Kim, H. (2022). Multifunctional  $\beta$ -Cyclodextrin-EDTA-Chitosan polymer adsorbent synthesis for simultaneous removal of heavy metals and organic dyes from wastewater. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 292(Pt B), 118447. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118447>
- Verma, S., & Gustafsson, A. (2020). Investigating the emerging COVID-19 research trends in the field of business and management: A bibliometric analysis approach. *Journal of Business Research*, 118, 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.jbusres.2020.06.057>
- Voutsas, D., Hartmann, P., Schaffner, C., & Giger, W. (2006). Benzotriazoles, alkylphenols and bisphenol A in municipal wastewaters and in the Glatt River, Switzerland. *Environmental Science and Pollution Research International*, 13(5), 333–341. <https://doi.org/10.1065/espr2006.01.295>
- Vulliet, E., & Cren-Olivé, C. (2011). Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 159(10), 2929–2934. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.04.033>
- Waller, K., Swan, S. H., Windham, G. C., & Fenster, L. (2001). Influence of exposure assessment methods on risk estimates in an epidemiologic study of total trihalomethane exposure and spontaneous abortion. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 11(6), 522–531. <https://doi.org/10.1038/sj.jea.7500191>
- Wan Ngah, W. S., Teong, L. C., & Hanafiah, M. A. K. M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate polymers*, 83(4), 1446–1456. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.004>
- Wang, X., Ma, E., Shen, X., Guo, X., Zhang, M., Zhang, H., Liu, Y., Cai, F., Tao, S., & Xing, B. (2014). Effect of model dissolved organic matter coating on sorption of phenanthrene by TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 194, 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.06.039>

- Watanabe, N., Bergamaschi, B. A., Loftin, K. A., Meyer, M. T., & Harter, T. (2010). Use and environmental occurrence of antibiotics in freestall dairy farms with manured forage fields. *Environmental Science & Technology*, 44(17), 6591–6600. <https://doi.org/10.1021/es100834s>
- Wenliang, F., Gaosong, X. U., Lixin, Z., & Li, Z. (2019). Method for degrading phosphorus-containing flame retardant wastewater. En *Patent*.
- Wu, Jiangning, Doan, H., & Upreti, S. (2008). Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*, 142(2), 156–160. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.11.019>
- Wu, Jiangping, Zhang, Y., Luo, X., She, Y., Yu, L., Chen, S., & Mai, B. (2012). A review of polybrominated diphenyl ethers and alternative brominated flame retardants in wildlife from China: levels, trends, and bioaccumulation characteristics. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 24(2), 183–194. [https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(11\)60758-4](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(11)60758-4)
- Xixian, H., Yunguo, L., Guangming, Z., Yang, D., Mingming, Z., Xiaofei, T., Lu, Z., & Shufan, W. (2016). Method for removing hexavalent chromium in wastewater by using beta-cyclodextrin chitosan and walnut shell biochar compounded adsorbent. En *Patent*.
- Xu, M., Zhang, Y., Zhang, Z., Shen, Y., Zhao, M., & Pan, G. (2011). Study on the adsorption of Ca<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> by magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yeast treated with EDTA dianhydride. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*, 168(2), 737–745. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.069>
- Yan, J., Zhu, Y., Qiu, F., Zhao, H., Yang, D., Wang, J., & Wen, W. (2016). Kinetic, isotherm and thermodynamic studies for removal of methyl orange using a novel  $\beta$ -cyclodextrin functionalized graphene oxide-isophorone diisocyanate composites. *Chemical Engineering Research & Design: Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 106, 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.12.023>
- Yu, C., Bahashi, J., & Bi, E. (2019). Mechanisms and quantification of adsorption of three anti-inflammatory pharmaceuticals onto goethite with/without surface-bound organic acids. *Chemosphere*, 222, 593–602. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.155>
- Yuan, Z., Liu, H., Wu, H., Wang, Y., Liu, Q., Wang, Y., Lincoln, S. F., Guo, X., & Wang, J. (2020). Cyclodextrin hydrogels: Rapid removal of aromatic micropollutants and adsorption mechanisms. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 65(2), 678–689. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00913>
- Yue, X., Huang, J., Jiang, F., Lin, H., & Chen, Y. (2019). Synthesis and characterization of cellulose-based adsorbent for removal of anionic and cationic dyes. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 14, 155892501982819. <https://doi.org/10.1177/1558925019828194>
- Yuxian, W., Jiabin, X. I., Chunmao, C., & Qinghong, W. (2019). Nitrogen-doped layered nano carbon catalyst as well as preparation and application thereof. En *Patent*.

- Zahrim, A. Y., Tizaoui, C., & Hilal, N. (2010). Evaluation of several commercial synthetic polymers as flocculant aids for removal of highly concentrated C.I. Acid Black 210 dye. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1–3), 624–630. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.077>
- Zewail, T. M., & Yousef, N. S. (2015). Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed. *Alexandria Engineering Journal*, 54(1), 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2014.11.008>
- Zhang, M., Zhu, L., He, C., Xu, X., Duan, Z., Liu, S., Song, M., Song, S., Shi, J., Li, Y., & Cao, G. (2019). Adsorption performance and mechanisms of Pb(II), Cd(II), and Mn(II) removal by a  $\beta$ -cyclodextrin derivative. *Environmental Science and Pollution Research International*, 26(5), 5094–5110. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3989-4>
- Zhao, F., Repo, E., Yin, D., Meng, Y., Jafari, S., & Sillanpää, M. (2015). EDTA-cross-linked  $\beta$ -cyclodextrin: An environmentally friendly bifunctional adsorbent for simultaneous adsorption of metals and cationic dyes. *Environmental Science & Technology*, 49(17), 10570–10580. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02227>
- Zhao, R., Wang, Y., Li, X., Sun, B., Jiang, Z., & Wang, C. (2015). Water-insoluble sericin/ $\beta$ -cyclodextrin/PVA composite electrospun nanofibers as effective adsorbents towards methylene blue. *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces*, 136, 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.09.038>
- Zhou, K., Li, Y., Li, Q., Du, Q., Wang, D., Sui, K., Wang, C., Li, H., & Xia, Y. (2018). Kinetic, isotherm and thermodynamic studies for removal of methylene blue using  $\beta$ -cyclodextrin/activated carbon aerogels. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(8), 3362–3370. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1219-2>
- Zhou, Y., Hu, Y., Huang, W., Cheng, G., Cui, C., & Lu, J. (2018). A novel amphoteric  $\beta$ -cyclodextrin-based adsorbent for simultaneous removal of cationic/anionic dyes and bisphenol A. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*, 341, 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.155>
- Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., & Liu, Y. (2019). Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 252(Pt A), 352–365. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>
- Zhu, X., An, S., Liu, Y., Hu, J., Liu, H., Tian, C., Dai, S., Yang, X., Wang, H., Abney, C. W., & Dai, S. (2017). Efficient removal of organic dye pollutants using covalent organic frameworks. *AIChE Journal. American Institute of Chemical Engineers*, 63(8), 3470–3478. <https://doi.org/10.1002/aic.15699>
- Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R., Chiabrando, C., Grassi, P., & Fanelli, R. (2008). Illicit drugs, a novel group of environmental contaminants. *Water Research*, 42(4–5), 961–968. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.09.010>

