

# Remoción de contaminantes de la industria textil mediante adsorbentes de bajo costo obtenidos a partir de la valorización de cáscaras de naranja

Manuel Carrillo-Cárdenas<sup>1</sup> y Estrella Flores-Martínez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad Politécnica de Huejutla, Ingeniería Agroindustrial, Boulevard Parque Industrial Siglo XXI, Tepoxtequito, C.P. 43000 Huejutla, Hgo., México, mcarrillo@uphuejutla.edu.mx

## Resumen

La industria textil desecha en el agua residual que genera una mezcla compleja de contaminantes, entre los que se encuentran metales pesados y colorantes, tanto naturales como sintéticos. Muchos de estos últimos son recalcitrantes y persistentes en el ambiente, por lo que es necesario y urgente el desarrollo de tecnologías de bajo costo y eficientes que permitan la eliminación o retención de los contaminantes que llevan consigo los efluentes industriales antes de que sean vertidos en los cuerpos de agua. En este trabajo se evaluó la capacidad de adsorción que presentan dos materiales de bajo costo obtenidos a partir de la pirólisis de cáscaras de naranja (biocarbón), consideradas comúnmente como un desecho, y su posterior activación química con cloruro de calcio (carbón activado). El biocarbón logró reducir la concentración de dos colorantes textiles y también iones  $\text{Cu}^{2+}$  en disolución, pero con rendimientos por debajo del 50 %. En contraste, el carbón activado mostró una eficiencia de remoción de estos solutos por arriba del 70 %. Para el metal esto ocurrió únicamente cuando se emplearon partículas de adsorbente menores a 1.70 mm, pues con las de mayor tamaño la remoción fue casi nula. Sugerimos que esto se debe a la repulsión y competencia que se da entre los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , estos últimos provenientes de la sal con la que se activó el carbón. Este trabajo destaca que empleando técnicas sencillas, económicas y que no requieren de equipo especializado, se pueden aprovechar subproductos de la agroindustria considerados como desechos para transformarlos en materiales que permitan el tratamiento de agua residual industrial con rendimientos similares a los de otros materiales preparados con métodos más costosos.

**Palabras clave**— Colorantes textiles, metales pesados, adsorbentes verdes, valorización de residuos, cáscara de naranja.

## Abstract

The textile industry discharges a complex mixture of pollutants in the wastewater it produces. Among these pollutants are heavy metals and dyes, both natural and synthetic. Many of these dyes are recalcitrant and persistent in the environment. Therefore, the development of low-cost and efficient technologies that lead to the removal of these pollutants from industrial wastewater before it reaches natural water bodies becomes an urgent issue. In this study, we assessed the ability of two low-cost material produced from the pyrolysis (biochar) and further chemical activation with calcium chloride (activated carbon) of orange peels, commonly considered a waste. Biochar reduced the concentration of two textile dyes and also of  $\text{Cu}^{2+}$  ions, but only with a yield under 50 %. In contrast, activated carbon was able to lower the concentrations of the solutes by more than 70 %. For the metal ions this was true only when activated carbon particles smaller than 1.70 mm were used, as the removal efficiency of copper (II) with larger particles was almost zero. We suggest this is due to the repulsion and competition between  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  ions, the latter coming from the salt used in the activation process. This study emphasizes the possibility of synthesizing useful materials for the treatment of industrial wastewater, using simple and cheap methods that require no high-technology equipment. The materials here presented show similar performances to those prepared by more complex and expensive methods.

**Keywords**— Textile dyes, heavy metals, green adsorbents, waste valorization, orange peel.

## I. INTRODUCCIÓN

Las descargas industriales de agua residual contienen una diversidad alta de contaminantes y, aunque se han hecho grandes avances en el tratamiento de estos efluentes, éstos procesos presentan aún desventajas como eficiencias bajas, el uso de sustancias tóxicas y la generación de subproductos que requieren un tratamiento posterior, como los lodos [1], [2]. La industria textil es considerada una de las más contaminantes debido a los volúmenes tan grandes de agua que emplea y a que sus efluentes contienen una mezcla compleja de contaminantes, incluyendo a los colorantes [3], [4] y a metales como Cu, Cr, Zn, Hg, As, Fe y Ni [5]. De la cantidad total de colorantes que se usa para teñir textiles, se calcula que entre el 10 y el 50 % no se fija a los tejidos y esta fracción es descargada en el efluente de la fábrica [6]. Una vez en los cuerpos de agua, estas

sustancias bloquean la luz, dificultando la fotosíntesis, inhiben el crecimiento de la biota, aumentan la demanda química de oxígeno, entran en las cadenas tróficas, muestran bioacumulación e inducen la microtoxicidad al formar enlaces con iones metálicos [4], [7]. Por su parte, los metales pesados interactúan con biomoléculas como las proteínas y los ácidos nucleicos o con componentes celulares como la membrana, las mitocondrias y el retículo endoplásmico, causando la inactivación de enzimas clave en el metabolismo, disfunciones en las células y daños en el material genético, que derivan en mutaciones o desarrollo de cáncer, además de producir especies reactivas de oxígeno, que someten a las células a un estrés oxidativo [8], [9].

Algunas de las técnicas que se han desarrollado para reducir la carga de colorantes textiles descargados en el agua residual se basan en la biodegradación [7], la fotólisis, la fotocatalisis

[10] y también en procesos de adsorción [11]. Por su parte, se han desarrollado métodos de remoción de metales disueltos en agua basados en procesos químicos, electroquímicos, fotocatalíticos, mediante separación con membranas y por medio de la adsorción [12].

Entre los procesos mencionados, los métodos basados en la adsorción de contaminantes están recibiendo una atención especial debido a que, en comparación con otros métodos, son bastante eficientes, no generan subproductos tóxicos, tienen un costo energético y económico relativamente bajo, y además permiten la regeneración del adsorbente, que es el agente que realiza la remoción de los contaminantes [13]. La naturaleza de los materiales adsorbentes que se han empleado para retener contaminantes ha sido muy diversa, pudiendo ser de origen mineral, orgánico o sintético [14]. Sin embargo, con la intención de reducir los costos de producción y de emplear materias primas renovables, el uso de adsorbentes basados en carbón producido a partir de material orgánico ha destacado como una alternativa atractiva [15]. La agroindustria genera subproductos vegetales como paja, semillas, bagazo o cáscaras que usualmente son considerados desechos, pero que tienen un alto contenido de polímeros como pectina, lignina, celulosa y hemicelulosa. Por ello son propicios para transformarlos en carbón mediante un proceso de calentamiento en ausencia de oxígeno, obteniendo un material con excelentes propiedades para la retención de contaminantes. A este tipo de materiales provenientes de la valorización de desechos agroindustriales se les ha comenzado a nombrar recientemente como *adsorbentes verdes* [16], [17]. La cáscara de naranja es un recurso abundante a nivel mundial, pues anualmente se producen 32 millones de toneladas de este subproducto [18], además de que, comparado con otros biomateriales, presenta una de las capacidades de adsorción más altas [19]. En este trabajo se evaluó la capacidad de retención de dos adsorbentes verdes obtenidos a partir de cáscaras de naranja frente a contaminantes de la industria textil.

## II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### A. Obtención de los adsorbentes

Se recibieron 3.0 kg de cáscaras de naranja (*Citrus × sinensis*) de un vendedor local de jugos. Debido a la técnica de pelado que emplea el vendedor, la cáscara se obtuvo como tiras largas de aproximadamente 1.0 cm de ancho y algunos decímetros de largo. Las cáscaras se secaron dentro de un deshidratador solar por nueve horas (T máxima: 60 °C) y posteriormente se pirolizaron dentro de un horno de doble tambor de elaboración propia a una temperatura aproximada de 600 °C durante una hora. El biocarbón obtenido (bioC) se lavó con agua y se secó completamente bajo los rayos directos del sol. Una vez seco, se trituró y se tamizó con una malla de 1.70 mm. La fracción gruesa se tamizó nuevamente con una malla de 3.35 mm. Las partículas de mayor tamaño se desecharon. De ambas fracciones se separó una porción para someterla a un proceso de activación química. Para ello se tomaron 100 g del biocarbón obtenido y se mezclaron con 150 mL de una disolución acuosa de cloruro de calcio al 25 % (m/m), obteniendo una pasta que se dejó secar por completo al aire

durante dos días. Una vez seco, se calentó el carbón en un horno a 200 °C durante 30 minutos para obtener carbón activado (actC).

### B. Adsorción de solutos

Como sorbatos se emplearon iones  $\text{Cu}^{2+}$  provenientes de la sal sulfato de cobre (II) pentahidratado y dos colorantes comerciales para textiles: uno rojo y uno azul. La composición de los colorantes se desconoce, pues quien lo fabrica no declara su composición. Se seleccionaron colores primarios para procurar que cada producto contenga un solo colorante y no una mezcla de sustancias coloridas. Se preparó una disolución acuosa con 10.5 g de  $\text{Cu}^{2+}$  por litro y sendas disoluciones acuosas de los colorantes con 15 g de producto comercial por litro. Se obtuvieron experimentalmente los espectros de absorción de los tres sorbatos en el intervalo de longitud de onda ( $\lambda$ ) de 400 a 700 nm con un espectrofotómetro VE-5000V (Velab, México) con el fin de encontrar el máximo de adsorción de cada soluto y realizar la cuantificación durante los ensayos de adsorción con la longitud de onda correspondiente.

Todos los ensayos de adsorción se realizaron por triplicado en recipientes de polipropileno de 50-mL de capacidad. Como adsorbentes se probaron las dos fracciones (1.70 y 3.35 mm) de los dos tipos de carbón (bioC y actC). Dentro de cada recipiente se pesó 1.0 g del adsorbente correspondiente, se adicionaron 35 mL de agua destilada y 5 mL de alguna de las disoluciones de colorante textil (15 g/L), para obtener una concentración de 1.8 g/L de colorante. En el caso de los ensayos con  $\text{Cu}^{2+}$  se adicionaron directamente 40 mL de la disolución de 10.5 g/L sin añadir agua. Se prepararon por triplicado controles de la misma manera, pero omitiendo la adición de los adsorbentes. No se añadió ninguna sustancia para ajustar o regular el pH. Los recipientes se mantuvieron en agitación por 20 minutos para después separar el sólido mediante filtración y medir la absorbancia del sobrenadante con el espectrofotómetro. Se usaron las longitudes de onda 570, 520 y 700 nm para cuantificar la remoción del colorante azul, del rojo y de los iones  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente. Considerando la absorbancia de los controles al inicio del experimento como la absorbancia inicial ( $A_0$ ), se calculó el porcentaje de remoción de soluto midiendo la absorbancia del filtrado al final de los ensayos ( $A$ ) empleando (1). El cociente  $A/A_0$  se consideró igual al cociente  $C/C_0$ , donde  $C$  es la concentración del soluto al final del ensayo y  $C_0$  es la concentración antes del tratamiento, pues se comprobó que la absorbancia de los tres compuestos estudiados es directamente proporcional a la absorbancia registrada.

$$\% \text{ remoción} = (A/A_0) \times 100 \quad (1)$$

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros de absorción obtenidos mostraron máximos de absorción en 570 nm para el colorante azul y en 520 nm para el rojo, como se observa en la Fig. 1, que fueron las longitudes de onda empleadas posteriormente en los ensayos de adsorción. El espectro de absorción de la disolución de iones  $\text{Cu}^{2+}$  no presentó un máximo en el intervalo estudiado, por lo que se realizaron las mediciones posteriores de este ion con  $\lambda = 700$  nm. A pesar

de que esta longitud de onda no corresponde al máximo de adsorción del  $\text{Cu}^{2+}$ , se comprobó con una serie de siete disoluciones de concentraciones crecientes que la absorción registrada a esta longitud de onda es proporcional a la concentración del ion en el intervalo dentro del cual se llevaron a cabo las mediciones de este estudio. También se comprobó una sensibilidad adecuada como para poder determinar la proporción en la que la concentración de este soluto varía en los experimentos realizados.

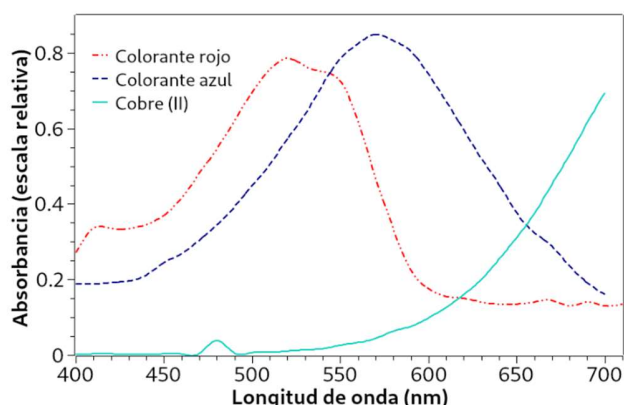


Fig. 1. Espectros de absorción de los solutos estudiados en el intervalo de 400 a 700 nm.

En los ensayos se observó la reducción, al menos parcial, de la concentración del soluto en la disolución tal como se ve en la Fig. 2. Se atribuye esta reducción a la adsorción de los colorantes y del ion  $\text{Cu}^{2+}$  sobre los materiales sólidos empleados, pues se sabe que tanto el carbón activado como el biocarbón muestran propiedades adsorbentes [20], [21]. Se descartan otros mecanismos que originen una reducción en la concentración de los solutos ya que los controles mostraron en todos los casos una reducción en su concentración menor al 3 % a lo largo de todo el experimento (Fig. 2). Sin embargo, no se puede descartar una transformación abiótica de los solutos por parte de los materiales sólidos empleados, pues si los productos de transformación son incoloros, esto se reflejaría también como una reducción en la absorbancia de la disolución. Durante los ensayos de adsorción de los colorantes textiles con adsorbentes cuyo tamaño de partícula es menor a 1.70 mm se presentaron problemas para separar por completo las partículas sólidas del sobrenadante mediante filtración, lo que causó una interferencia positiva al medir la absorbancia. Por esta razón se descartaron los resultados de la remoción de colorantes con adsorbentes de este tamaño de partícula. Este problema no se presentó con las disoluciones de  $\text{Cu}(\text{II})$ , pero podría ocasionar dificultades operativas para realizar una separación eficiente del sólido si se desea trasladar el proceso a una escala mayor. De no lograr la recuperación eficiente del sólido, se puede ocasionar una contaminación con el adsorbente, sobre todo considerando que lleva consigo una carga de contaminantes adsorbidos que podrían desorberse en condiciones diferentes a las del proceso de tratamiento.

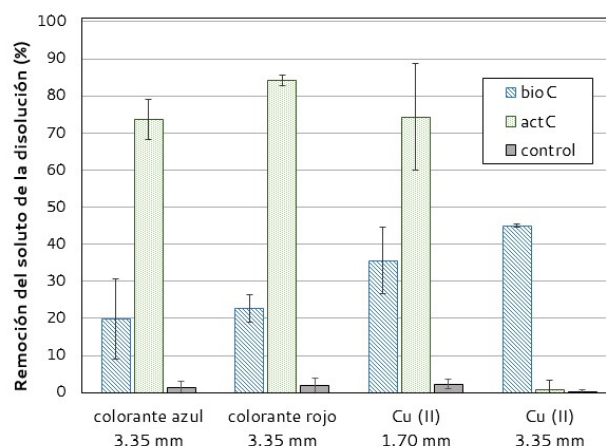


Fig. 2. Porcentaje de soluto adsorbido por los materiales en estudio. La cantidad expresada en mm debajo de cada grupo indica el tamaño de partícula del adsorbente empleado en cada caso.

Comparando el comportamiento de los colorantes azul y rojo frente a los adsorbentes sintetizados, se observa en la Fig. 2 un patrón similar para los dos colorantes. En ambos casos el carbón activado (actC) logró retener una fracción de los colorantes casi cuatro veces mayor que el biocarbón (bioC), lo que se atribuye a que la activación química modifica la porosidad y funcionalidad de la superficie del carbón [20], aumentando su capacidad de adsorción. Este mismo comportamiento se observa en la adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$ , pero únicamente cuando se emplearon los adsorbentes de un tamaño de partícula de hasta 1.70 mm. Resulta notable que cuando se emplearon adsorbentes de mayor tamaño de partícula (3.35 mm) la tendencia es la opuesta, pues el actC muestra un desempeño muy pobre en la adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$ , obteniendo una remoción casi nula. La presencia de microporos generados durante la activación química del carbón [21] debería de ofrecer una cantidad mayor de sitios activos para la adsorción del metal. Este comportamiento aparentemente inesperado ya se ha observado antes para la adsorción de metales divalentes en este tipo de adsorbentes [22]. En el presente estudio se atribuye este comportamiento a la presencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  que quedaron retenidos en la superficie del carbón durante su activación química, los cuales compiten con el  $\text{Cu}^{2+}$  por los sitios de sorción. A diferencia de los colorantes, que comúnmente se adsorben a través de interacciones no específicas sobre el carbón [23], los iones metálicos compiten entre ellos por los sitios activos sobre el sólido [24]. Los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  tienen radios iónicos similares [25], por lo que compiten efectivamente entre ellos por los sitios activos sobre el carbón. Se propone que, además de competir por los sitios activos, los iones  $\text{Ca}^{2+}$  ya retenidos en el carbón desde su activación química repelen a los iones  $\text{Cu}^{2+}$  que se aproximan a la superficie del carbón, dificultando su adsorción. Los resultados obtenidos muestran que este efecto se supera cuando el tamaño de partícula es menor, probablemente debido a que en este caso se dispone de una mayor superficie para la adsorción de los iones y la competencia entre  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  no impide la sorción

de este último. De este modo, se observa una eficiencia de remoción de Cu(II) por el actC prácticamente dos veces mayor que con el bioC, asemejándose a la tendencia que se observa en la adsorción de colorantes.

En un estudio reciente en el que se transformó cáscara de mandarina con un procedimiento muy similar al seguido en este estudio, se encontró que el carbón activado (con HCl) logró remover el 70.13 % de azul de metileno de una disolución acuosa [26], valor que es similar a los porcentajes de remoción que obtuvimos para los colorantes textiles. Otro carbón activado obtenido a partir de cáscaras de naranja mostró un porcentaje de remoción de alrededor de 60 % de rojo de metilo en los primeros 20 minutos del ensayo, llegando a casi el 90 % después de una hora [27]. Un tercer material obtenido a partir de la activación de carbón derivado de cáscaras de limón y de naranja logró reducir la concentración del colorante naranja de metilo en un 90 % y de azul de metileno en casi un 100 % en los primeros 20 minutos de contacto con el carbón [28]. Transcurridas dos horas, la remoción fue prácticamente del 100 % para los dos colorantes. Estos resultados abren la posibilidad a que los materiales aquí presentados puedan reducir aún más la concentración de los solutos estudiados en un periodo mayor, pues los valores reportados en los estudios citados son similares a los que se obtuvieron en este estudio durante los primeros 20 minutos de los ensayos.

En cuanto a la remoción de  $\text{Cu}^{2+}$  de la fase acuosa con carbón activado, se han reportado valores mayores al 85 % con un material derivado de la cáscara de naranja [29] y cercanos al 100 % con otro material obtenido del bagazo de uvas [30]. En este sentido, el carbón activado preparado en este estudio presenta un rendimiento más pobre, lo cual pueda deberse al método empleado para activar el carbón, que involucra a un catión divalente que permanece en el material, inhibiendo la adsorción de cationes similares.

A pesar de que en este estudio el desempeño en la remoción de colorantes y de iones  $\text{Cu}^{2+}$  por parte del carbón activado fue en general mejor que el del biocarbón, no se puede soslayar que este material también puede ser una opción para la remoción de contaminantes si es que no se cuentan con los medios para llevar a cabo su activación.

#### IV. CONCLUSIONES

A partir de la valorización de un residuo agroindustrial y mediante procesos económicos que no requieren equipos especializados, se obtuvieron materiales con la capacidad de remover tanto dos colorantes textiles como iones  $\text{Cu}^{2+}$ . La eficiencia en la remoción de contaminantes por parte de estos materiales es similar a la de otros sólidos preparados siguiendo procedimientos más costosos reportados en la literatura. Se comprobó que la activación química del biocarbón con  $\text{CaCl}_2$  aumenta su capacidad de remoción en un factor de entre dos y cuatro veces, por lo que se recomienda llevar a cabo la activación del material para obtener mejores rendimientos en el tratamiento de efluentes. Por otra parte, se observó que la eficiencia del carbón activado producido a partir de cáscaras de naranja no mostró un desempeño particularmente destacado en la remoción de  $\text{Cu}^{2+}$  comparado con otros materiales reportados

en la literatura. Se atribuye este efecto a los iones  $\text{Ca}^{2+}$  que permanecen en el material y que provienen de la sal con la que se llevó a cabo su activación, pues al tener un tamaño similar y la misma carga, repelen y compiten con los iones  $\text{Cu}^{2+}$  por los sitios activos sobre el sólido. Resalta el efecto del tamaño de partícula empleado en el proceso de adsorción, pues se comprobó que, al emplear partículas más finas en este estudio, se logró mejorar el desempeño del carbón activado en la remoción de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Los resultados de este trabajo enfatizan la gran oportunidad que representa la valorización de residuos de la agroindustria para obtener con equipo sencillo y económico materiales de bajo costo que son útiles en el tratamiento de agua residual industrial. De este modo se contribuye por vía doble al cuidado del medio ambiente: mediante el aprovechamiento de residuos agroindustriales y mediante la reducción de la carga de contaminantes presentes en los efluentes y que llegan a los cuerpos de agua.

#### REFERENCIAS

- [1] D. Dutta, S. Arya and S. Kumar, "Industrial wastewater treatment: Current trends, bottlenecks, and best practices," *Chemosphere*, vol. 285, p. 131245, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131245.
- [2] A. Kumar A. Thakur and P. S. Panesar, "A review on the industrial wastewater with the efficient treatment techniques," *Chem. Pap.* Vol. 77, pp. 4131-4163, Apr. 2023, doi: 10.1007/s11696-023-02779-3.
- [3] M. Berradi, R. Hsissou, M. Khudhair, M. Assouag, O. Cherkaoui, A. El Bachiri and A. El Harfi, "Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs," *Heliyon*, vol. 5, art. e02711, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02711.
- [4] M. Benjelloun, Y. Miyah, G. A. Evrendilek, F. Zerrouq and S. Lairini, "Recent advances in adsorption kinetic models: their application to dye types," *Arab. J. Chem.* vol. 14, No. 4, p. 103031, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.arabj.2021.103031.
- [5] D. A. Yaseen and M. Scholz, "Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, pp. 193-1226, Feb. 2019, doi: 10.1007/s13762-018-2130-z.
- [6] F. M. Drummond Chequer, G. A. Rodrigues de Oliveira, E. R. Anastácio Ferraz, J. Carvalho Cardoso, M. V. Boldrin Zanoni, and D. Palma de Oliveira, "Textile dyes: dyeing process and environmental impact," in *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, M. Günay, Ed. London: IntechOpen, 2013, p. 152.
- [7] B. Lellis, C. Z. Fávoro-Polonio, J. A. Pamphile and J. C. Polonio, "Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms," *Biotechnol. Res. Innov.*, vol. 3, No. 2, pp. 275-290, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.biori.2019.09.001.
- [8] P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla and D. J. Sutton, "Heavy metal toxicity and the environment," in *Molecular, clinical and environmental toxicology*, vol. III Environmental toxicology, *Experientia Supplementum*, vol 101, A. Luch, Eds. Basel: Springer, 2012, pp. 133-164, doi: 10.1007/978-3-7643-8340-4\_6.
- [9] M. K. Abd Elnabi, N. E. Elkaliny, M. M. Elyazied, S. H. Azab, S. A. Elkhailifa, S. Elmasry, M. S. Mouhamed, E. M. Shalamesh, N. A. Alhoriény, A. E. Abd Elaty, I. M. Elgendy, A. E. Etman, K. E. Saad, K. Tsigkou, S. S. Ali, M. Kornaros and Y. A.-G. Mahmoud, "Toxicity of heavy metals and recent advances in their removal: a review," *Toxics*, vol. 11, no. 7, p. 580, Jul. 2023, doi: 10.3390/toxics11070580.
- [10] F. H. Hussein and T. A. Abass, "Solar photolysis and photocatalytic treatment of textile industrial wastewater," *Int. J. Chem. Sci.*, vol. 8, No. 3, pp. 1409-1420, 2010.
- [11] C. Osagie, A. Othmani, S. Ghosh, A. Malloum, Z. K. Esfahani and S. Ahmadi, "Dyes adsorption from aqueous media through the nanotechnology: a review," *J. Mat. Res. Technol.*, vol. 14, pp. 2195-2218, Sept. 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.07.085.
- [12] N. A. A. Qasem, R. H. Mohammed and D. U. Lawal, "Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review," *npj*

- Clean Water*, vol. 4, art. 36, pp. 1-15, Jul. 2021, doi: 10.1038/s41545-021-00127-0.
- [13] F. Fu and Q. Wang, "Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review," *J. Environ. Manag.* vol. 92, No. 3, pp. 407-418, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
- [14] S. Dutta, B. Gupta, S. K. Srivastava and A. K. Gupta, "Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review," *Mater. Adv.*, vol. 2, p. 4497, Jun, 2021, doi: 10.1039/d1ma00354b.
- [15] M. M. Sabzehmeidani, S. Mahnaee, M. Ghaedi and H. Heidari, "Carbon based materials: a review of adsorbents for inorganic and organic compounds," *Mater. Adv.*, vol. 2, pp. 598-627, 2021, doi: 10.1039/d0ma00087f.
- [16] G. Z. Kyzas and M. Kostoglou, "Green adsorbents for wastewaters: A critical review," *Materials*, vol. 7, No., 1, pp. 333-364, Jan. 2014, doi: 10.3390/ma7010333
- [17] S. Kainth, P. Sharma and O. P. Pandey, "Green sorbents from agricultural wastes: A review of sustainable adsorption materials," *App. Surf. Sci. Adv.*, vol. 19, p. 100562, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.apsadv.2023.100562.
- [18] T. Spreen, "Proyecciones de la producción y consumo mundial de los cítricos," in *FAO Simposio Sobre Cítricos*, Roma: FAO, 2010.
- [19] U. Michel-Igolima, S. J. Abbey, A. O. Ifelebuegu and E. U. Eyo, "Modified orange peel waste as a sustainable material for adsorption of contaminants," *Materials*, vol. 16, p. 1092, Jan. 2023, doi: 10.3390/ma16031092
- [20] B. Wang, J. Lan, C. Bo, B. Gong and J. Ou, "Adsorption of heavy metal onto biomass-derived activated carbon: review", *RSC Adv.*, vol. 13, pp. 4275-4302, Jan. 2023, doi: 10.1039/d2ra07911a
- [21] R. Ganjoo, S. Sharma, A. Kumar and M. M. Arê mou Daouda, "Activated carbon: fundamentals, classification and properties," in *Activated carbon: properties and applications*, C. Verma and M. A. Quraishi, Eds. London: Royal Society of Chemistry, 2023, doi: 10.1039/BK9781839169861.
- [22] D. Kołodźńska, J. Krukowska and P. Thomas, "Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon," *Chem. Engineer. J.*, vol. 307, pp 353-363, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.ccej.2016.08.088.
- [23] G. Murtaza, Z. Ahmed, D.-Q. Dai, R. Iqbal, S. Bawazeer, M. Usman, M. Rizwan, J. Iqbal, M. I. Akram, A. S. Althubiani, A. Tariq and I. Ali, "A review of mechanism and adsorption capacities of biochar-based engineered composites for removing aquatic pollutants from contaminated water," *Front. Environ. Sci.*, vol. 10, Nov. 2022, doi: 10.3389/fenvs.2022.1035865.
- [24] H. Li, X. Dong, E. B. da Silva, L. M. de Oliveira, Y. Chen and L. Q. Ma, "Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications," *Chemosphere*, vol. 178, pp. 466-478, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.03.072.
- [25] R. Chang and J. Overby, *Chemistry*, 13rd ed., New York: McGraw-Hill, 2019, p. 337.
- [26] M. P. Thabede, "Sorption capacity of carbon-based mandarin orange peels for removing methylene blue and ibuprofen from water", *Appl. Sci.*, vol. 13, 10511, Sep. 2023, doi: 10.3390/app131810511
- [27] S. Deshmukh, N. S. Topare, S. Raut-Jadhav, P. V. Thorat, S. A. Bokil and A. Khan, "Orange peel activated carbon produced from waste orange peels for adsorption of methyl red", *AQUA - Water Infrastructure, Ecosystems and Society*, vol. 71, No. 12, 1351, 2022, doi: 10.2166/aqua.2022.119
- [28] D. Ramutshatsha-Makhwedzha, A. Mavhungu, M. P. Moropeng and R. Mbaya, "Activated carbon derived from waste orange and lemon peels for the adsorption of methyl orange and methylene blue dyes from wastewater", *Heliyon*, vol. 8, e09930, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e09930
- [29] H. Demiral and C. Güngör, "Adsorption of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse", *J. of Cleaner Prod.*, vol.124, pp. 103-113, Feb. 2016, doi:10.1016/j.jclepro.2016.02.084
- [30] J. Senophiyah-Mary, T. Thomas, R. Loganath and T. Meenambal, "Removal of copper from bioleachate of e-waste using orange activated carbon (OAC) and comparison with commercial activated carbon (CAC)", in S. Ghosh, Ed. *Waste Valorization and Recycling*, Singapore: Springer, 2019, doi: 10.1007/978-981-13-2784-1\_35