Remoción de colorantes en aguas procedentes de la industria textil mediante el uso de biocarbón

Carolina Gallego Ramírez, Ainhoa Rubio-Clemente*

Grupo de Investigación Energía Alternativa (GEA), Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia UdeA, Calle 70. No. 52-21, Medellín, Colombia.

Removal of dyes in water from the textile industry through the use of biochar Remoció de colorants en aigües procedents de la indústria tèxtil mitjançant l'ús de biocarbó

RECEIVED: 5 JULY 2021; REVISED: 7 JULY 2021; ACCEPTED: 12 JULY 2021

ABSTRACT

Dyes are a group of pollutants of growing concern due to the toxic effects associated with their presence in the environment and their recalcitrant character to the degradation by using the conventional systems wastewater treatment plants are operating with. In this regard, biochar, considered as a by-product derived from the biomass thermochemical conversion process, is positioned as an attractive alternative due to the physicochemical properties, including the surface area and the functional groups, exhibited by this absorbing material. In the current work, dye definition, classification, properties and the adverse effects produced in the aquatic ecosystems are presented. Additionally, the commonly used water treatment systems are described, focusing on the use of biochar as an alternative technology. Finally, the cost-efficiency relation and the biochar reusability capacity during the pollutant removal process are covered. In this work, new horizons concerning the contribution to the circular economy and the long-awaited sustainable development are opened.

Key words: biochar, dyes, removal, reusability, sustainable development, wastewater.

RESUMEN

Los colorantes son un grupo de contaminantes de creciente preocupación debido a la toxicidad asociada a su presencia en el ambiente y a su carácter recalcitrante al momento de ser degradados por medio de procesos convencionales con los que operan las plantas de tratamientos de aguas residuales. En este sentido, el biocarbón, considerado como un sub-producto derivado del proceso de conversión termoquímica de la biomasa, se posiciona como un tratamiento alternativo gracias a sus propiedades fisicoquímicas, como lo son su gran superficie específica y grupos funcionales. En este trabajo, se presenta el concepto, clasificación y propiedades de los colorantes, así como los efectos adversos que causan estos contaminantes en los ecosistemas acuáticos. Adicionalmente, se exponen los tratamientos usados en la remoción de colorantes del agua residual, haciendo énfasis en el uso del biocarbón como tecnología alternativa. Finalmente, se presenta la relación costo-eficiencia del biocarbón, teniendo en cuenta su capacidad de reusabilidad. Con este trabajo, se abren nuevos horizontes en el uso del biocarbón para el tratamiento de aguas contaminadas, contribuyendo a la economía circular y al tan anhelado desarrollo sostenible.

Palabras clave: aguas residuales, biocarbón, colorantes, desarrollo sostenible, remoción, reusabilidad.

RESUM:

Els colorants són un grup de contaminants de preocupació creixent a causa de la toxicitat associada

*Corresponding author: ainhoa.rubioc@udea.edu.co

a la seva presència a l'ambient i al seu caràcter recalcitrant al moment de ser degradats per mitjà de processos convencionals amb què operen les plantes de tractaments d'aigües residuals. En aquest sentit, el biocarbó, considerat com un subproducte derivat del procés de conversió termoquímica de la biomassa, es posiciona com un tractament alternatiu gràcies a les seves propietats fisicoquímiques, com ho són la seva gran superfície específica i grups funcionals. En aquest treball, es presenta el concepte, classificació i propietats dels colorants, així com els efectes adversos que causen aquests contaminants als ecosistemes aquàtics. Addicionalment, s'exposen els tractaments usats en la remoció de colorants de l'aigua residual, fent èmfasi en l'ús del biocarbó com a tecnologia alternativa. Finalment, es presenta la relació cost-eficiència del biocarbó, tenint en compte la seva capacitat de reusabilitat. Amb aquest treball, s'obren nous horitzons en l'ús del biocarbó per al tractament d'aigües contaminades, contribuint a l'economia circular i el desenvolupament sostenible tan anhelat.

Paraules clau: Aigües residuals, biocarbó, colorants, desenvolupament sostenible, remoció, reutilització.

1. INTRODUCCIÓN

Las aplicaciones de los colorantes, especialmente a nivel industrial, han causado que éstos estén presentes en el medio, siendo considerados como contaminantes de los ecosistemas acuáticos¹. Más de 10000 tipos de colorantes y pigmentos sintéticos son usados en industrias como la téxtil, papelera, cosmética y farmacéutica, entre otras². Particularmente, en los efluentes de la industria textil, se evidencia la gran cantidad de colorantes de carácter recalcitrante³, dado que durante el proceso de teñido entre el 15 y el 50% del colorante usado queda como sustancia que no es fijada al tejido⁴.

Los colorantes representan significativos riesgos ambientales y de salud pública⁵, ya que pueden participar en la disminución del oxígeno disuelto (OD), generando condiciones anóxicas y anaerobias que pueden afectar a los organismos acuáticos6. Igualmente, la presencia de los colorantes en los cuerpos de agua puede impedir el paso de la luz solar y la difusión de oxígeno (O₂); elementos esenciales para el desarrollo de las diferentes formas de vida acuáticas7. Los colorantes han sido también reportados como causantes de enfermedades e incluso pueden llegar a provocar cáncer8. En este sentido, la contaminación del agua por colorantes se ha convertido en una gran amenaza debido a la alta toxicidad que presentan y a su estabilidad, la cual los hace resistentes a los procesos de degradación9, siendo difícil su eliminación en las plantas de tratamiento convencionales². Es por esto que, con el paso de los años se han ido adelantando estudios en los que se evalúa la eficiencia de procesos de tratamiento no convencionales para la remoción de este tipo de contaminantes^{9,10}. Dentro de los tratamientos alternativos y, más específicamente, considerando los procesos de adsorción de los colorantes con materiales no convencionales, dados sus beneficios asociados¹⁰, la implementanción del biocarbón se posiciona como una alternativa de gran interés.

El biocarbón es un subproducto estable con alto contenido en carbono¹¹, producido a partir de la descomposición termoquímica de la biomasa en presencia de poca cantidad de $\rm O_2$ o en ausencia del mismo¹². Aunque la mayoría de los trabajos desarrollados sobre la valorización del biocarbón presentan los beneficios del mismo considerando una visión de manejo agronómico¹³, éste ha sido usado en la preparación y remediación del suelo, así como para la descontaminación de aguas con presencia de iones metálicos, hidrocarburos y otros compuestos orgánicos¹⁴.

Para producir este material poroso, se pueden utilizar variadas fuentes de biomasa¹²; resultando en un producto sostenible con costos de producción bajos¹⁵. Las propiedades de adsorción del biocarbón dependerán de la composición elemental de éste, así como de su carga eléctrica y área superficial16, entre otras características. Cabe resaltar que la composición y el contenido de materia orgánica presente en el biocarbón está influenciado por el tipo de biomasa utilizada en el proceso de generación de energía, así como por la temperatura del proceso¹⁷. Por otro lado, la capacidad de adsorción del biocarbón se ve afectada por el pH de la solución y la competencia entre el contaminante de interés y los demás constituyentes del agua a tratar por fijarse a los sitios activos del biocarbón¹⁸. El biocarbón se caracteriza por su estructura porosa, gran superficie específica, abundantes componentes minerales y grupos funcionales superficiales, lo cual hace posible que sea usado como un adsorbente en la remoción de contaminantes en soluciones acuosas¹⁹. Adicional a este hecho, el biocarbón presenta en rasgos generales una alta carga superficial negativa y una alta densidad de carga²⁰. Todas las características mencionadas favorecen la adsorción de diferentes contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en el agua²¹.

Bajo este escenario, en este trabajo se describen los colorantes y los diferentes grupos presentes en función de sus características fisicoquímicas. Así mismo, se dan a conocer los riesgos que ocasionan la existencia de estas sustancias recalcitrantes en los recursos hídricos, así como el abanico de tratamientos a ser aplicados en la descontaminación de aguas residuales con presencia de estos compuestos, resaltando el biocarbón, al posicionarse como un material adsorbente alternativo y eficaz.

2. COLORANTES: CONCEPTO, CLA-SIFICACIÓN Y EFECTOS ADVERSOS ASOCIADOS

2.1. Concepto y clasificación

Los colorantes son sustancias orgánicas insaturadas y complejas, las cuales absorben la luz e imparten color en el espectro visible²², mediante su adhesión química al material sobre el que son aplicados²³.

Hasta el siglo XIX los colorantes se obtenían a partir de recursos naturales²⁴. Sin embargo, con el descubri-

miento revolucionario de la anilina morada en 1856 por William Perkin, se inició la producción a nivel global de colorantes sintéticos²⁵, los cuales destacan por su bajo costo, amplia producción y variedad de colores que pueden ser aplicados a los textiles²³.

Los colorantes se pueden clasificar de acuerdo a su carga iónica o en base a su estructura química^{23,26,27}. En la industria textil, a menudo, se usan los colorantes iónicos debido a la variedad de colores que presentan, a su alta solubilidad en agua y a la afinidad que tienen con los diferentes textiles²³. Éstos, junto con los colorantes no iónicos hacen parte del grupo de colorantes clasificados en función de su carga iónica^{23,26}.

Dentro del grupo de colorantes iónicos, los colorantes catiónicos tienen una carga positiva en su molécula, entrándose como cationes en solución, y son solubles en agua²⁸. En la Figura 1.a y 1.b se observa la estructura de los colorantes catiónicos verde de malaquita (VM) y azul de metileno (AM)²⁹, respectivamente.

Los colorantes aniónicos, por su parte, están cargados negativamente debido a la presencia en su estructura química de grupos funcionales como el sulfonato (-SO₃-). Además, este grupo de colorantes es altamente soluble en agua y presenta afinidad con los textiles²³. Los colorantes aniónicos se dividen en reactivos, directos y ácidos30. Los colorantes reactivos son los más complicados de trabajar debido a su alta solubilidad en el agua y deficiente adhesión a las fibras textiles³¹. En la Figura 1.c se presenta la estructura química del azul reactivo 19 como ejemplo de los colorantes reactivos³⁰. Por otro lado, los colorantes directos son también altamente solubles en agua³². En la Figura 1.d se ilustra la estructura química del naranja directo 39, a modo de ejemplo de colorantes directos³⁰. Como último subgrupo de los colorantes aniónicos, se tienen los colorantes ácidos, cuya molécula se caracteriza por la presencia de uno o más grupos funcionales ácidos (-SO₃H y -COOH)³³. En la Figura 1.e se puede observar la estructura química

$$\begin{array}{c} CH_5 \\ \bigcirc N \\ \longrightarrow N \\ Na^{-1} \\ \nearrow N \\ Na^{$$

<u>Figura 1.</u> Estructuras químicas del colorante a) verde de malaquita, b) azul de metileno, c) azul reactivo 19, d) naranja directo 39, e) naranja de metilo, f) índigo sintético y g) rojo disperso 9.

del naranja de metilo (NM), colorante que hace parte de este subgrupo³⁰.

Por último, los colorantes no iónicos se dividen en dispersos y de tina 30 . Los colorantes de tina son solubles en agua caliente o en presencia de bajas cantidades de carbonato de sodio $(Na_2CO_3)^{33}$. A modo de ejemplo de este tipo de colorantes en la Figura 1.f se presenta la estructura química del índigo sintético 33 . Los colorantes dispersos, como el rojo disperso 9, usualmente, son insolubles o moderadamente solubles en agua, y son aplicados a fibras hidrofóbicas desde la dispersión acuosa 33 . En la Figura 1.g se puede apreciar la estructura química del colorante referido.

2.2. Efectos adversos sobre la fauna, flora y los seres humanos

La presencia de colorantes en los cuerpos de agua puede causar una gran variedad de impactos negativos, desde la alteración de los equilibrios ecológicos del medio hasta el deterioro del recurso hídrico, pasando por la afectación de la salud humana³⁴. Cuando los colorantes se encuentran presentes en cuerpos de agua, pueden ocasionar la reducción del OD debido a que éstos bloquean la entrada de luz solar al agua y resisten reacciones fotoquímicas; incluso pueden generar un aumento en la demanda química y bioquímica de oxígeno²⁴. Es de resaltar que los colorantes contribuyen al fenómeno de la eutrofización, al liberar componentes al medio acuático como nitratos (NO₃-), nitritos (NO₃-) y fosfatos (PO₄³⁻)³⁵. También, estos colorantes pueden generar cambios en la turbiedad, temperatura y pH de los cuerpos de agua³⁶. Por otro lado, los colorantes pueden dar lugar a efectos mutagénicos, cancerígenos y teratogénicos tanto para los seres humanos, en particular, como para la vida acuática, en general, al igual que disfuncionalidades en los humanos, afectando el hígado, riñón, cerebro, sistema reproductivo y el sistema nervioso central³⁷. A su vez, este tipo de contaminantes pueden ocasionar alergias, dermatitis e irritaciones en la piel³⁵.

Estudios sobre la ecotoxicidad de los colorantes han demostrado que estas sustancias pueden ser altamente tóxicas, ya que se ha evidenciado que diferentes tipos de colorantes pueden ocasionar la inmovilización o incluso aumentar la tasa de mortalidad de diversos tipos de individuos³⁸⁻⁴¹. Como ejemplo de estos estudios, destaca el realizado por Swarnkumar & Osborne³⁸, en el que se evaluó la concentración letal media (LC₅₀, por sus siglas en inglés) y se realizó un ensayo hemolítico de 5 colorantes (amarillo reactivo M8G, rojo reactivo M5B, azul reactivo PGR, naranja reactivo HE2R y verde reactivo HE4B) sobre individuos de Artemia salina y Vigna radiata. La especie Vigna radiata también fue usada para analizar los efectos fitotóxicos de estos colorantes. Los valores encontrados para la LC_{50} permitieron conocer que el colorante naranja reactivo HE2R era el más tóxico de los 5 estudiados. Este mismo resultado se encontró en el ensayo hemolítico, ya que este colorante produjo la lisis del 90% de los eritrocitos. Por otro lado, todos los colorantes afectaron el contenido de clorofila de los organismos utilizados, indicando su efecto tóxico. Otro estudio de gran interés es el llevado a cabo por Abe y colaboradores 40 , en el cual se analizó la toxicidad del colorante rojo básico 51 sobre individuos de *Daphnia magna*, en términos de concentración media eficaz (EC $_{50}$, por sus siglas en inglés), dando como resultado una EC $_{50}$ de 0.01 mg/L pasadas 48 h de contacto con el colorante objeto de estudio. Es decir, a esta concentración el 50% de los organismos de *Daphnia magna* quedaron inmovilizados. Para una concentración de 1 mg/L del rojo básico 51, se obtuvo una inmovilización del 100% de los individuos. Así, este colorante demostró ser altamente tóxico para los organismos, ya que redujo la tasa intrínseca de crecimiento de la población y generó un incremento en la tasa de respiración de éstos.

3. TRATAMIENTOS APLICADOS A AGUAS CONTAMINADAS CON COLO-RANTES

En la década de los años noventa, la preocupación por la presencia de colorantes en las aguas era limitada²⁴. Sin embargo, desde que se evidenciaron los impactos ocasionados por los colorantes, comenzaron a aplicarse procesos físicoquímicos y biológicos para el tratamiento de aguas residuales con presencia de este tipo de contaminantes tóxicos³⁷. Actualmente, se adelanta un gran número de investigaciones encaminadas a la remoción de los colorantes del agua residual, para su posterior reúso⁴². Son varios los tratamientos convencionales utilizados hasta el momento, como la coagulación-floculación, degradación biológica, adsorción con carbón activado, oxidación e intercambio iónico; si bien, todos ellos presentan limitaciones. Por ejemplo, el proceso de coagulación-floculación da lugar a la generación de grandes volúmenes de lodos³⁴. Por su parte, los procesos biológicos no son eficientes, debido a que la mayoría de colorantes sintéticos suelen tener estructuras químicas estables y complejas, resistentes a la biodegradación³⁷. Por otro lado, el carbón activado presenta un alto costo y baja tasa de recuperación, lo cual reduce su aplicación^{43,44}. Además, la oxidación convencional puede ocasionar la formación de subproductos más tóxicos que los contaminantes de partida³⁴. Finalmente, en relación al uso de las resinas de intercambio iónico, se hace compleja la desorción del contaminante de la resina⁴⁵, disminuyendo la tasa de reusabilidad de este tratamiento. Por todo ello, se hace necesaria la aplicación de tratamientos alternativos a estos sistemas convencionales.

3.1. Tratamientos alternativos

Entre las diferentes técnicas alternativas a los tratamientos convencionales de degradación, los procesos de oxidación avanzada (POA) reciben una gran atención debido a su eficiencia en la degradación de colorantes presentes en las aguas. Este tipo de procesos se basa en la producción de especies altamente reactivas y oxidantes, principalmente el radical hidroxilo (HO•)⁴⁶, el cual ataca los compuestos orgánicos hasta alcanzar su completa mineralización¹; es decir, su transforma-

ción en CO₂ y H₂O ⁴⁷, así como NO₃-, PO₄-, sulfatos (SO₄²-) y cloruros (Cl-), entre otros aniones⁴⁸. Son varios los POA existentes, si bien, uno de los POA más utilizados en la degradación de colorantes es el proceso Fenton, en el cual los radicales HO. se forman como resultado de la reacción entre el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) e iones ferrosos o férricos (Fe²⁺o Fe³⁺, respectivamente). Por otro lado, se ha observado que el proceso electro-Fenton puede ser altamente eficiente en el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes¹. No obstante, a pesar de ser eficientes en la eliminación de colorantes, los POA pueden derivar en la formación de productos intermedios de alta toxicidad³⁷, como se encontró en el estudio realizado por Zhou y colaboradores⁴⁹, quienes evidenciaron la formación de 1,4-benzoquinona durante la degradación de bisfenol A, entre otros subproductos⁴⁹. Además, estos procesos suelen requerir un consumo eléctrico y de reactivos relativamente alto³⁷.

Recientemente, el uso de nanopartículas para remover colorantes ha ganado importancia debido a su gran superficie específica, altas propiedades de adsorción, menor resistencia a la difusión y rápidas tasas de equilibrio50. La eficiencia de las nanopartículas en la eliminación de colorantes depende del tipo de nanopartículas, la estructura del colorante y los grupos funcionales asociados⁵¹. Sin embargo, la toxicidad de los nanomateriales se ha convertido en una gran preocupación, a pesar de su gran potencial en el tratamiento de aguas³⁰. Canesi et al.⁵² evaluaron la toxicidad de diferentes nanopartículas, como el negro de nanocarbón, C60 fullereno, nanodióxido de titanio y nanosilica, a diferentes concentraciones (0.05-5 mg/L) sobre *Mytilus galloprovincialis* durante 24 h. Todas las nanopartículas estudiadas indujeron a una desestabilización significativa en el lisosoma en los hemocitos y en las glándulas digestivas de los organismos⁵², demostrando así la toxicidad que éstas pueden presentar al medio acuático.

Teniendo en cuenta las limitaciones asociadas a los sistemas de tratamiento mencionados, el biocarbón puede considerarse como un material adsorbente alternativo y competitivo, debido a sus características texturales y grupos funcionales⁵³.

4. BIOCARBÓN COMO REMEDIADOR DE AGUAS CONTAMINADAS CON CO-LORANTES

La textura y las características de los poros, sitios funcionalmente activos y su carácter hidrofóbico han convertido al biocarbón en un adsorbente eficiente y efectivo para tratar colorantes presentes en las aguas^{14,54}.

Cabe destacar que el biocarbón se posiciona por encima del carbón activado debido a su sostenibilidad, bajo costo de producción y a sus fuentes de generación, ya que éste es un subproducto que puede ser generado a partir del proceso de conversión termoquímica de biomasa residual; contrario al carbón activado, el cual es generalmente producido a partir de recursos no renovables⁵⁵. Por otro lado, el biocarbón es fácilmente reciclable, a diferencia del carbón activado. Wu y colaboradores⁵⁶ evaluaron la eficiencia del biocarbón producido a partir de la cáscara de lichi en la remoción de rojo congo (RC) y VM. Para evitar que los contaminantes al ser desorbidos ocasionaran contaminación secundaria, se reactivó el biocarbón a una temperatura de 850°C por 30 min, para su posterior uso en la adsorción de los colorantes. El biocarbón reactivado demostró una alta eficiencia en la remoción de RC y VM, aún después de 4 ciclos de reactivación, debido a que el proceso de reactivación utilizado no destruyó la estructura porosa del biocarbón⁵⁶.

En este sentido, el uso de biocarbón en el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes amerita una especial mención. A continuación, se mencionan los diferentes mecanismos de generación del biocarbón, así como sus características fisicoquímicas y aplicación en la descontaminación de aguas con colorantes, detallando la reusabilidad de este tipo de material adsorbente alternativo.

4.1. Mecanismos de generación y características del biocarbón

Cuando se inicia la descomposición termoquímica de la biomasa, la masa de la materia prima comienza a reducirse, al evaporarse los compuestos orgánicos, resultando en la pérdida de biomasa⁵⁷. Los métodos

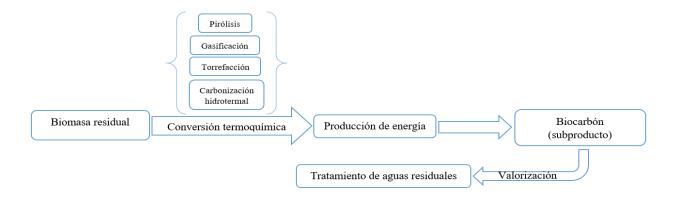


Figura 2. Métodos de conversión termoquímica de la biomasa.

de descomposición termoquímica de la biomasa incluyen la pirólisis, la gasificación, la torrefacción y la carbonización hidrotermal (Figura 2)^{12,14}; los cuales se diferencian entre sí, principalmente, en el rango de temperatura aplicado, el tiempo de residencia y la tasa de calentamiento^{14,58-62}. Es de resaltar que la estructura porosa y área superficial del biocarbón, así como el contenido en carbón, se desarrollan a altas temperaturas de descomposición de la biomasa⁶³; si bien, la producción del biocarbón decrece con el aumento de la temperatura⁶⁴.

El biocarbón presenta determinadas características fisicoquímicas, que son altamente dependientes de la materia prima utilizada, temperatura de transformación, tasa de calentamiento, tiempo de residencia y presencia o ausencia de agentes gasificantes⁶⁵. De hecho, con el incremento de la temperatura se obtiene un mayor grado de carbonización y aromaticidad en la biomasa, lo que resulta en un biocarbón con un pH básico, alto contenido de ceniza, alta estabilidad y gran superficie específica⁶⁶. Cuando la biomasa es termodescompuesta a altas temperaturas, la materia prima que contiene un núcleo de lignina aromático, alquilos alifáticos y grupos éster (RCOOR') generan biocarbones con gran superficie específica⁶⁷. Adicionalmente, con el incremento en la temperatura de producción del biocarbón y al decrecer la cantidad de biocarbón generado, el pH de éste aumentará linealmente⁶⁸, lo cual se atribuye a la descomposición térmica de enlaces -OH y otros enlaces débiles en la estructura del biocarbón. Ocurre lo contrario con la capacidad de intercambio catiónico del biocarbón, ya que a altas temperaturas se promueve la remoción de grupos funcionales ácidos, produciendo una disminución en la capacidad de intercambio catiónico⁵⁷. Los macroporos (> 50 nm), mesoporos (2-50 nm) y microporos (< 2 nm) constituyen el volumen total de poros del biocarbón; entre ellos, los microporos son los principales contribuyentes a la superficie específica del biocarbón y a la adsorción eficiente de moléculas. Por su parte, los mesoporos son importantes en los procesos de adsorción líquido-sólido; mientras que los macroporos actúan como poros alimentadores, transportando las sustancias adsorbidas a los micro y mesoporos⁵⁷. Los grupos funcionales presentes en la superficie del biocarbón pueden ser clasificados en dos grupos: (1) aceptores de electrones como dióxido de nitrógeno (NO₂), grupos carbonilo (-COH) y ácidos carboxilos (-COOH), los cuales contienen orbitales vacíos y (2) donadores de electrones como -COOR', éter (-OR), R-NH_a o HO-, los cuales contienen electrones π o α^{69} . Debido a que el biocarbón se puede obtener a partir de diferentes fuentes de biomasa, entre los biocarbones existen diferencias significativas en el contenido de minerales y en la composición de la superficie del mismo, estas diferencias son evidentes a nivel de µm; de este modo, sitios ácidos y básicos pueden coexistir solo a µm de distancia los unos de los otros, en la superficie y poros del biocarbón⁶⁹. Es importante resaltar que las propiedades físicas y químicas del biocarbón pueden ser modificadas bajo diferentes tratamientos para lograr la adsorción eficaz de un contaminante en específico.

4.2. Aplicación del biocarbón en el tratamiento de aguas

La adsorción de contaminantes por el biocarbón está altamente influenciada por las propiedades de éste. La superficie específica, especialmente la estructura de los microporos y la distribución de los poros, afecta la capacidad de adsorción vista como el mecanismo de "llenado" de poros⁷⁰. La interacción entre el adsorbente y el adsorbato también se puede lograr por fuerzas de van der Waals⁶³. La composición elemental y los grupos funcionales del biocarbón, como los ácidos de Lewis e interacciones de bases, las interacciones tipo π - π , los puentes de hidrógeno, la atracción electrostática y el intercambio iónico también son mecanismos de adsorción que presenta el biocarbón⁷⁰. Por otro lado, los microporos presentes en la superficie del biocarbón facilitan la adsorción física de los contaminantes, mientras que los mesoporos promueven la difusión del contaminante para acelerar la cinética de adsorción⁶³. Es importante resaltar que los mecanismos de adsorción del biocarbón varían dependiendo de la materia prima y del proceso de descomposición térmica utilizado. Por otro lado, la temperatura, la dosis de biocarbón, la concentración del colorante y el pH de la solución han demostrado ser factores que afectan la capacidad de adsorción del colorante por parte del biocarbón⁷¹. En la Tabla 1 se presentan diferentes estudios basados en la eliminación de colorantes del agua mediante la implementación de biocarbón.

4.3. Reusabilidad del biocarbón

La reusabilidad de un adsorbente está estrechamente relacionada con su costo-efectividad⁷⁸. Cuando el biocarbón se usa en varios ciclos de adsorción-desorción, se tiene un impacto directo en los costos de operación y en su reusabilidad; esto hace que los costos disminuyan y la reusabilidad del biocarbón aumente^{53,71,79,80}.

Zazycki et al.⁵³ estudiaron la reusabilidad del biocarbón derivado de quitina de *Penaeus brasiliensis*, utilizado previamente en la remoción del VM, usando 0.5 mol/L de ácido acético (CH₃COOH) y logrando un porcentaje de desorción del 98.90% en 30 min. El potencial de reusabilidad del biocarbón fue comprobado tras 10 ciclos de adsorción-desorción y se observó que podía ser usado 7 veces sin perder su capacidad de adsorción⁵³.

Choudhary y colaboradores⁵⁵ estudiaron la reusabilidad del biocarbón derivado del nopal (*Opuntia ficus-indica*). Para desorber el colorante VM utilizaron una solución de 0.10 mol/L de hidróxido de sodio (NaOH). La capacidad de adsorción del biocarbón disminuyó pasados 6 ciclos de adsorción-desorción. Sin embargo, el porcentaje de remoción fue constante en los primeros 3 ciclos, siendo este valor aproximadamente del 100%; pasados los 3 ciclos restantes, se evidenció una disminución del 15% en comparación con los 3 primeros ciclos. Esta disminución en la remoción puede ser atribuida a la pérdida de sitios activos y al bloqueo de algunos poros del biocarbón⁵⁵.

Por su parte, Chen et al. 81 trabajaron con biocarbón derivado de hojas de té, modificado con sulfato de hierro heptahidratado ($FeSO_4\cdot 7H_2O$) y sulfato de titanio ($Ti(SO_4)_2$), para eliminar AM, rodamina B y NM. A su vez, los autores analizaron la reusabilidad del biocarbón

<u>Tabla 1.</u> Eliminación de colorantes a partir del uso de biocarbón.

Materia prima	Mecanismo de obtención del biocarbón	Condiciones de operación y colorante eliminado	Resultados	Ref.
Cáscara de arroz (CA), lodos domésticos (LD), estiércol de vaca (EV)	Pirólisis (5°C/min hasta 500°C, tiempo=3 h).	Colorante: azul de metileno (AM) (100 mg/L) pH: 2.50-11 Temperatura: 25-40°C Dosis de biocarbón: 0.50-6 g/100mL	La máxima remoción de CA y EV fue de 99 y 98.90%, para LD bajo condiciones óptimas (pH=7-9 y 0.50 g/100mL de dosis de biocarbón), debido a interacciones electrostáticas entre el biocarbón y las moléculas catiónicas de AM.	72
Bagazo de la caña de azúcar	Pirólisis lenta (10 K/min, hasta 773 K, flujo=100 mL/min de N ₂ , tiempo= 1.5 h).	Colorante: AM (20-50 mg/L) Dosis de biocarbón: 0.05-0.25 g Temperatura: 303-333 K Tiempo: 10-180 min pH: 2-10	Bajo condiciones óptimas (pH=10, 333 K y 0.25g de dosis de biocarbón) se obtuvo una remoción del 95.47% de AM. La presencia de C=C, N-H y grupos C-O, y la gran superficie específica mejoraron la adsorción del AM.	73
Pecíolo de palma	Pirólisis (10° C/min hasta 700° C, tiempo= 3 h, contenido de O_2 limitado).	Colorante: cristal violeta (CV) (5-500 mg/L) Dosis de biocarbón: 0.05-500 g/L pH: 2-12. Temperatura: 30°C.	A > pH, > capacidad de adsorción (99% de adsorción para una baja concentración de CV. A pH < 6.65, la superficie del biocarbón estaba cargada positivamente por la protonación del O o de los grupos funcionales nitrogenados. Los mecanismos de llenado de poros, interacciones π-π y puentes de hidrógeno contribuyeron a la adsorción.	74
Restos de comida	Pirólisis (5°C/m hasta 300°C, tiempo=7 h).	Colorantes: AM y naranja de metilo (NM) Dosis de biocarbón: 0.10 - 0.50 g/L pH: 3 - 11 H $_2$ O $_2$: 4 - 40 mM	Las dosis óptima de biocarbón y H ₂ O ₂ , y pH fue de 0.50 g/L, 40 mM y 3, respectivamente. Bajo estas condiciones aumentó el número de sitios activos, la sinergia entre ambos colorantes y la producción de HO•. Se alcanzó una remoción del 100 y 95% para AM y NM, respectivamente, pasados 60 y 180 min.	75
Paja de sorgo	1. Tratamiento de la biomasa con una solución de cloruro de hierro (FeCl ₃) 3 M; 2. Filtrado y secado de la biomasa a 60°C; 3. Pirólisis de la biomasa (10°C/min, hasta 600°C, tiempo=1 h, flujo constante deN ₂)	Colorantes: AM, naranja ácido 7 (NA7) y rojo de alizarina (RA) (10-300 mg/L) Dosis de biocarbón: 0.015 g. Temperatura: 5-25 °C. pH: 2-11	A pH < 3, se favoreció la adsorción de NA7 y RA, al quedar cargados negativamente. El incremento de la temperatura favoreció la adsorción, dada la mayor penetración de los colorantes o la presencia de nuevas zonas activas en la superficie del biocarbón. La adsorción máxima fue de AM=156.37 mg/g, NA7=59.34 mg/g y RA=100.20 mg/g, debido a interacciones electrostáticas, fuerzas de van der Waals, interacción π-π y n-π, y puentes de hidrógeno.	76
Cáscara de lichi	Carbonización hidrotermal (180°C por 12 h).	Colorantes: rojo congo (RC, 300 mg/L) y verde de malaquita (VM, 2000 mg/L) Dosis de biocarbón: 0.02 g. pH: 2-8	A condiciones neutras o alcalinas se favorecía la adsorción del VM (98% a pH=8), mientras que condiciones ácidas se favorecía la adsorción de RC (95% a pH=4), debido a las interacciones electrostáticas entre los colorantes y la superficie del biocarbón. Además, participaron los enlaces de hidrógeno, las interacciones π-π y los mecanismos de llenado de los poros.	56
Gelidiella acerosa (alga roja)	Pirólisis (800°C, flujo=500 mL/min de N ₂ , tiempo=90 min).	Colorante: AM Concentración: 25-400 mg/L Tiempo: 0-10 h. pH: 3-13	El valor óptimo de pH fue de 3 (adsorción de 512.67 mg/g a 30 °C), debido a la generación de especies iónicas cargadas y a las cargas en la superficie del biocarbón.	54
Caulerpa scalpeliformis (alga marina)	Pirólisis (5°C/min hasta 300-500°C, tiempo=120 min, en ausencia de O ₂).	Colorantes: 4 colorantes de remazol (0.50 mmol/L) pH: 1.5-5 Dosis de biocarbón: 1-10g/L Temperatura: 20-45°C	La pirólsis a 300°C produjo la mayor cantidad de biocarbón. La máxima remoción fue de 81% a 30°C, pH de 2 y dosis de biocarbón de 2 g/L, debido a la atracción electrostática, favorecida por el aumento de la temperatura (al aumentar la energía de las moléculas y la estructura porosa del biocarbón). Se observó la aglomeración de partículas a dosis altas de biocarbón.	71
<i>Panicum virgatum</i> (pasto varilla)	Pirólisis (600-900°C, tiempo=1 h. con escasez de O ₂ y purga con N ₂). Los biocarbones obtenidos fueron SB600 y SB900, respectivamente.	Colorantes: AM (2.50-640 mg/L), naranja ácido 10 (NA10) (2.50-320 mg/L) y RC (2.50-320 mg/L). Dosis de biocarbón: 0.05 g. pH: 3-10 (para 200 mg/L de AM y 100 mg/L de NA10) y 5-10 (para 100 mg/L de RC). Tiempo:15 min-24 h.	El valor óptimo de pH para el AM fue de 6 con el SB900. Para el NA10, el pH no mostró un efecto significativo. El RC mostró mejor adsorción a pH bajo. La adsorción obtenida para SB600 fue de 37.60 mg/g (AM), 8.20 mg/g (NA10) y 8 mg/g (RC). Para SB900, se obtuvo una mayor adsorción (196.10 mg/g (AM); 38.10 mg/g (NA10) y 22.60 mg/g (RC)) debido al aumento de la superficie específica del biocarbón. La adsorción de AM fue mayor debido a su menor peso molecular, propiedades electrostáticas favorables, y fuertes interacciones π-π.	77
Quitina del camarón Penaeus brasiliensis	Pirólisis (10°C/min hasta 800°C, flujo=0,25 L/min de N ₂ , tiempo=60 min).	Colorante: CV (0-500 mg/L) pH: 3-9. Dosis de biocarbón: 0.50-1 g/L. Temperatura: 298-328 K. Tiempo: 0-120 min	A pH > 6, > adsorción del CV debido a la atracción electrostática entre el CV y el biocarbón. Se obtuvo una remoción de ~97% para una dosis de biocarbón y pH de 0.50 g/L y 6.80, respectivamente.	53

utilizado, desorbiendo el colorante mediante lavado del biocarbón con agua desionizada y etanol (${\rm C_2H_5OH}$) en repetidas ocasiones antes de ser usado en el siguiente ciclo de adsorción-desorción. Se realizaron 5 ciclos, en los cuales la eficiencia de remoción fue de 99.80, 95.80, 89.40, 85.20 y 66.10%, lo cual llevó a inferir que el biocarbón tenía una alta reusabilidad y estabilidad durante el proceso de remoción de los colorantes.

Parsa y colaboradores⁸² estudiaron la reusabilidad de los biocarbones producidos a partir de *Gracilaria gracilis* y *Cladophora glomerata* una vez fueron usados en la eliminación de AM. Se realizaron 5 ciclos de adsorción-desorción en los que se usó una solución de 0.10 mol/L de ácido clorhídrico (HCl). La eficiencia de remoción disminuyó de ~98% a 90% para el biocarbón obtenido a partir de *C. glomerata*, y de ~85 a 80% para el derivado de *G. gracilis*. Esta disminución en la eficiencia se atribuyó a que la concentración de protones era lo suficientemente alta como para competir con los iones de AM por los sitios activos del biocarbón, lo cual se tradujo en la desorción de estos últimos¹¹³. Estos resultados demostraron que ambos biocarbones tenían relativamente alta capacidad de regeneración.

Una vez que no sea posible volver a regenerar el biocarbón, se debe considerar el destino que tendrá⁵⁵. En este sentido, la incineración del biocarbón para la producción de energía puede ser la disposición final más simple para el biocarbón²⁰. De hecho, Choudhary et al.⁵⁵ evaluaron el poder calorífico del biocarbón producido a partir del nopal, encontrando un poder calorífico de 20.37 MJ/kg. En este sentido, el biocarbón sin capacidad reciclable puede ser utilizado como fuente de energía en industrias tales como plantas de energía, cementeras y en la industria manufacturera del acero, entre otras⁵⁵.

Además de la posibilidad de reusar un mismo biocarbón en diferentes ciclos de adsorción-desorción, es importate tener en cuenta que, si se compara el biocarbón con el carbón activado, el biocarbón presenta un coste de producción notablemente menor que el del carbón activado⁷⁴. Esto es debido a que en el proceso de preparación del biocarbón no se requieren temperaturas de carbonización superiores a 1000°C83. Así, se ha estimado que el biocarbón producido a partir de lodos generados durante el tratamiento de aguas residuales tiene un precio en el mercado de 246 US\$/ton, mientras que el carbón activado puede costar 1500 US\$/ton84. Además de ser económicamente más viable, el biocarbón es un material carbonaceo que contribuye al desarrollo de la economia circular⁸⁵; principalmente, porque la materia prima usada en su producción es biomasa residual⁷⁹, a lo que se suma que el biocarbón es un subproducto procedente del proceso de conversión termoquímica de ésta, lo cual tiende a reducir sus costos globales de producción.

5. CONCLUSIONES

A partir de la revisión bibliográfica presentada, se evidencia que el uso de biocarbón para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes procedentes fundamentalmente de la industria textil se posiciona como una tecnología alternativa de gran atractivo, gracias a las diferentes propiedades fisicoquímicas de este material, las cuales determinan su eficiencia en la remoción de este tipo de sustancias tóxicas.

La reusabilidad que presenta el biocarbón hace que éste sea un adsorbente competitivo y eficiente a la hora de tratar aguas residuales con presencia de colorantes. Al tener el biocarbón la posibilidad de ser producido a partir de biomasa residual como materia prima, éste se convierte en un material sostenible que permite dar solución al problema de la contaminación de las aguas con colorantes, y contribuir al desarrollo de la denominada economía circular.

REFERENCIAS

- Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. Sci. Total Environ. 2020, 717, 137222.
- Cortazar, A., Coronel, C., Escalante, A., & González, C. Vida Científica Boletín de la Escuela Preparatoria No. 4, 2014, 2(3).
- 3. Santos, D.H.S., Duarte, J.L.S., Tavares, M.G.R., Tavares, M.G., Friedrich, L.C., Meili, L., Pimentel, W.R.O., Tonholo, J., & Zanta, C.L.P.S. Chem. Eng. Process. **2020**, 153, 107940.
- 4. Ríos, N., Carranza, R., García, R., Blanco, A., García, B., & Mendizabal, E. Revista Iberoamericana de Polímeros, **2013**, 14(5), 257-263.
- Gwenzi, W., Chaukura, N., Noubactep, C., & Mukome, F.N.D. J. Environ. Manage., 2017, 197, 732-749.
- Fernández, J.A., Henao, L.M., Pedroza-Rodríguez, A.M., & Quevedo-Hidalgo, B. Rev. Colomb. Biotecnol., 2009, XI(1), 59-72.
- 7. Baldikova, E., Safarikova, M., & Safarik, I. J. Magnetism Magnetic Mat., **2015**, 380, 181-185.
- 8. Pagalan, E., Sebron, M., Gomez, S., Salva, S.J., Ampusta, R., Macarayo, A.J., Joyno C., Ido, A., & Arazo, R. Ind. Crops Prod., **2019**, 145, 111953.
- Joseph, J., Radhakrishnan, R.C., Johnson, J.K., Joy, S.P., & Thomas, J. Mat. Chem. Phys., 2020, 242, 122488.
- 10. Merino, A., Eibes, G., & Hormaza, A. J. Clean. Prod., **2019**, 237, 117713.
- 11. Bernal, D.C. Tesis de grado. Universidad Javeriana, **2019**.
- 12. Xiang, W., Zhang, X., Chen, J., Zou, W., He, F., Hu, X., Tsang, D.C.W., Ok, Y.S., & Gao, B. Chemosphere, **2020**, 252, 126539.
- 13. Escalante, A., Pérez, G., Hidalgo, C., López, J., Campo, J., Valtierra, E., & Etchevers, J.D. Revista Terra Latinoamericana, **2019**, 34(3), 367-382.
- 14. Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., & Pittman, C.U. Bioresource Technol., **2014**, 160, 191-202.
- Wang, L., Wang, Y., Ma, F., Tankpa, V., Bai, S., Guo, X., & Wang, X. Sci. Total Environ., 2019, 668, 1298-1309.
- 16. Wu, L., Zhang, S., Wang, J., & Ding, X. Environ. Pollut., **2020**, 261, 114223.
- 17. Yang, F., Zhang, Q., Jian, H., Wang, C., Xing, B., Sun, H., & Hao, Y. J. Hazard. Mat., **2020**, 396, 122598.

- 18. Li, R., Wang, J.J., Zhou, B., Awasthi, M.K., Ali, A., Zhang, Z., Gaston, L.A., Lahori, A.H., & Mahar, A. Sci. Total Environ., **2016**, 559, 121-129.
- 19. Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., & Yang, Z. Chemosphere, **2015**, 125, 70-85.
- Yang, H., Ye, S., Zeng, Z., Zeng, G., Tan, X., Xiao, R., Wang, J., Song, B., Du, L., Qin, M., Yang, Y., & Xu, F. Chem. Eng. J., 2020, 397, 125502.
- Luo, L., Wang, G., Shi, G., Zhang, M., Zhang, J., He, J., Xiao, Y., Tian, D., Zhang, Y., Deng, S., Zhou, W., Lan, T., & Deng, O. J. Environ. Manage., 2019, 245, 1-7.
- Rehman, A., Usman, M., Bokhari, T.H., Haq, A., Saeed, M., Rahman, H.M.A.U., Abd, U., Siddiq, M., Rasheed, A., & Nisa, M.U. J. Mol. Liq., 2020, 301, 112408.
- 23. Sriram, G., Kigga, M., Uthappa, U.T., Rego, R.M., Thendral, V., Kumeria, T., Jung, H-Y., & Kurkuri, M.D. Adv. Colloid Interf. Sci., **2020**, 282, 102198.
- 24. Samsami, S., Mohamadi, M., Sarrafzadeh, M.-H., Rene, E.R., & Firoozbahr, M. Process Safety Environ. Protection, **2020**, 143, 138-163.
- 25. Pereira, L., & Alves, M. Dyes-environmental impact and remediation. In Environmental Protection Strategies for Sustainable Development, **2012**, 1, 111-162.
- 26. Eslami, H., Shariatifar, A., Rafiee, E., Shiranian, M., Salehi, F., Hosseini, S.S., Eslami, G., Ghanbari, R., & Ebrahimi, A.A. World J. Microbiol. Biotechnol., **2019**, 35(3), 1-10.
- Jasińska, A., Góralczyk-Bińkowska, A., Soboń, A., & Długoński, J. I. J. Environ. Sci. Technol., 2019, 16(8), 4811-4822.
- 28. Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A., & Idris, A. Desalination, **2011**, 280, 1-13.
- 29. Li, X., Cui, Y.Y., Chen, Y.J., Yang, C.X., & Yan, X.P. Microporous Mesoporous Mat., **2020**, 296, 110013.
- 30. Tan, K.B., Vakili, M., Horri, B.A., Poh, P.E., Abdullah, A.Z., & Salamatinia, B. Sep. Purif. Technol., **2015**, 150, 229-242.
- 31. Hassan, M.M., & Carr, C.M. Chemosphere, **2018**, 209, 201-219
- 32. Gupta, V.K., & Suhas, Z. J. Environ. Manage., **2009**, 90, 2313-2342.
- 33. Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A. Inorgan. Chem. Comm., **2020**, 115, 107891.
- 34. Vikrant, K., Giri, B.S., Raza, N., Roy, K., Kim, K.H., Rai, B.N., & Singh, R.S. Bioresource Technol., **2018**, 253, 355-367.
- 35. Berradi, M., Hsissou, R., Khudhair, M., Assouag, M., Cherkaoui, O., El Bachiri, A., & El Harfi, A. Heliyon, **2019**, 5(11), e02711.
- 36. Verma, A.K., Dash, R.R., & Bhunia, P. J. Environ. Manage., **2012**, 93, 154-168.
- 37. Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., & Liu, Y. Environ. Pollut., **2019**, 252, 352-365.
- 38. Swarnkumar, & Osborne, W.J. Biocatal. Agricult. Biotechnol., **2020**, 25, 101574.
- 39. Garcia, V.S.G., Rosa, J.M., & Borrely, S.I. Radiat. Phys. Chem., **2020**, 172, 108765.

- 40. Abe, F.R., Machado, A.L., Soares, A. M.V.M., Oliveira, D.P., & Pestana, J.L.T. Chemosphere, **2019**, 236, 124390.
- 41. Oliveira, G.A.R. de, Leme, D.M., de Lapuente, J., Brito, L.B., Porredón, C., Rodrigues, L. de B., Brull, N., Serret, J.T., Borràs, M., Disner, G.R., Cestari, M.M., & Oliveira, D.P. Chem-Biol. Interact., 291, 2018, 171-179.
- 42. Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S.Y. J. Environ. Chem. Eng., **2018**, 6, 4676-4697.
- 43. Saleem, J., Shahid, U. B., Hijab, M., Mackey, H., & McKay, G. Biomass Convers. Biorefinery, **2019**, 9, 775-802.
- 44. Li, J., Zhu, K., Li, R., Fan, X., Lin, H., & Zhang, H. Chemosphere, **2020**, 259, 127400.
- 45. Ahmad, Akil, Mohd-Setapar, S.H., Chuong, C.S., Khatoon, A., Wani, W.A., Kumar, R., & Rafatullah, M. RSC Advances, **2015**, 5, 30801-30818.
- 46. Nidheesh, P.V., Zhou, M., & Oturan, M.A. Chemosphere, **2018**, 197, 210-227.
- 47. Wang, S., Huang, Y., Meng, X., & Liu, X. Inorg. Chem. Comm., **2020**, 117, 107969.
- 48. Ghaly, A., Ananthashankar, R., Alhattab, M., & Ramakrishnan, V. J. Chem. Eng. Process Technol., **2014**, 5(1), 1000182.
- 49. Zhou, Y., Fang, X., Wang, T., Hu, Y., & Lu, J. Chem. Eng. J., **2017**, 313, 638-645.
- 50. Marimuthu, S., Antonisamy, A.J., Malayandi, S., Rajendran, K., Tsai, P.C., Pugazhendhi, A., & Ponnusamy, V.K. J. Photochem. Photobiol. B, **2020**, 205, 111823.
- 51. Kalra, A., & Gupta, A. Mater. Today, **2020**, 36(3), 689-696.
- 52. Canesi, L., Fabbri, R., Gallo, G., Vallotto, D., Marcomini, A., & Pojana, G. Aquatic Toxicol., **2010**. 100(2), 168-177.
- 53. Zazycki, M.A., Borba, P.A., Silva, R.N.F., Peres, E.C., Perondi, D., Collazzo, G.C., & Dotto, G.L. Advanced Powder Technol., **2019**, 30(8), 1494-1503.
- 54. Ahmed, M.J., Okoye, P.U., Hummadi, E.H., & Hameed, B.H. Bioresource Technol., **2019**, 278, 159-164.
- 55. Choudhary, M., Kumar, R., & Neogi, S. J. Hazard. Mat., **2020**, 392, 122441.
- 56. Wu, J., Yang, J., Feng, P., Huang, G., Xu, C., & Lin, B. Chemosphere, **2020**, 246, 125734.
- 57. Shariat, H.K., Dehhaghi, M., Ok, Y.S., Nizami, A.-S., Khoshnevisan, B., Mussatto, S.I., Aghbashlo, M., Tabatabaei, M., & Lam, S.S. J. Clean. Prod., **2020**, 270(10), 122462.
- 58. Elkhalifa, S., Al-Ansari, T., Mackey, H.R., & McKay, G. Resources, Conservation Recycling, **2019**, 144, 310-320.
- 59. Guo, F., Jia, X., Liang, S., Zhou, N., Chen, P., & Ruan, R. Bioresource Technol., **2020**, 298, 122263.
- Hanoğlu, A., Çay, A., & Yanık, J. Energy, 2019, 166, 664-673.
- 61. Kumar, A., Saini, K., & Bhaskar, T. Bioresource Technol., **2020**, 299, 122564.
- 62. Wu, J., Yang, J., Huang, G., Xu, C., & Lin, B. J. Clean. Prod., **2020**, 251, 119717.

- 63. Zhang, A., Li, X., Xing, J., & Xu, G. J. Environ. Chem. Eng., **2020**, 8(4), 104196.
- 64. Pandey, D., Daverey, A., & Arunachalam, K. J. Clean. Prod., **2020**, 255, 120267.
- Yu, H., Zou, W., Chen, J., Chen, H., Yu, Z., Huang, J., Tang, H., Wei, X., & Gao, B. J. Environ. Manage., 2019, 232, 8-21.
- 66. Wang, S., Zhang, H., Huang, H., Xiao, R., Li, R., & Zhang, Z. Process Safety Environ. Protect., **2020**, 139, 218-229.
- 67. Tomczyk, A., Sokołowska, Z., & Boguta, P. Reviews Environ. Sci. Biotechnol., **2020**, 19, 191-215.
- 68. Li, S., Harris, S., Anandhi, A., & Chen, G. J. Clean. Prod., **2019**, 215, 890-902.
- 69. Lehmann, J., & Joseph, S. EarthScan, **2009**. Sterling. London.
- 70. Li, Y., Xing, B., Ding, Y., Han, X., & Wang, S. Bioresource Technol., **2020**, 312 123614.
- 71. Gokulan, R., Avinash, A., Prabhu, G.G., & Jegan, J. J. Environ. Chem. Eng., **2019**, 7(5), 103297.
- 72. Ahmad, A., Khan, N., Giri, B.S., Chowdhary, P., & Chaturvedi, P. Bioresource Technol., **2020**, 306, 123202.
- 73. Biswas, S., Mohapatra, S.S., Kumari, U., Meikap, B.C., & Sen, T.K. J. Environ. Chem. Eng., **2020**, 8(1), 103637.
- 74. Chahinez, H.O., Abdelkader, O., Leila, Y., & Tran, H.N. Environ. Technol. Innovation, **2020**, 19, 100872.
- 75. Chu, J.H., Kang, J.K., Park, S.J., & Lee, C.G. J. Water Process Eng., **2020**, 37, 101455.
- 76. Lin, R., Liang, Z., Yang, C., Zhao, Z., & Cui, F. J. Colloid Interface Sci., **2020**, 573, 21-30.
- 77. Park, J.H., Wang, J.J., Meng, Y., Wei, Z., DeLaune, R.D., & Seo, D.C. Colloids Surfaces A, **2019**, 572, 274-282.
- 78. Dai, J., Meng, X., Zhang, Y., & Huang, Y. Bioresource Technol., **2020**, 311, 123455.
- 79. Dai, Y., Zhang, N., Xing, C., Cui, Q., & Sun, Q. Chemosphere, **2019**, 223, 12-27.
- 80. Godwin, P.M., Pan, Y., Xiao, H., & Afzal, M.T. J. Bioresources Bioproducts, **2019**, 4(1), 31-42.
- 81. Chen, X.L., Li, F., Chen, H.Y., Wang, H.J., & Li, G.G. J. Environ. Chem. Eng., **2020**, 8(4), 103905.
- 82. Parsa, M., Nourani, M., Baghdadi, M., Hosseinzadeh, M., & Pejman, M. J. Water Process Eng., **2019**, 32, 100942.
- 83. Vo, A.T., Nguyen, V.P., Ouakouak, A., Nieva, A., Doma, B.T., Tran, H.N., & Chao, H.-P. Water, **2019**, 11(6), 1164.
- 84. Singh, S., Kumar, V., Dhanjal, D.S., Datta, S., Bhatia, D., Dhiman, J., Samuel, J., Prasad, R., & Singh, J. J. Clean. Prod., **2020**, 269, 122259.
- 85. Zubair, M., Manzar, M.S., Mu'azu, N.D., Anil, I., Blaisi, N.I., & Al-Harthi, M.A. Appl. Clay Sci., **2020**, 190, 105587.