



Original Article

Removal of DB71 Dye from Water Using Shrimp-shell Chitosan

Tran Van Son^{*}, Nguyen Thanh Ha, Dong Thanh Binh

VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

Received 21 August 2023

Revised 06 November 2023; Accepted 29 November 2023

Abstract: Chitosan is a natural-derived polymer which has been used for water treatment due to its biodegradability. In this study, chitosan adsorbent was successfully fabricated from shrimp crust. The chitosan adsorbents were characterized using FTIR, SEM, and Zeta potential analysis. The experimental results indicated that fabricated chitosan in this study has similar properties to standard chitosan from Sigma-Aldrich which contains functional groups such as -OH, -CH, C-O-C, saccharide rings and amide groups I, II, III. Furthermore, the surface morphology of the adsorbent is moderately flat and the pH_{PZC} was 7.2. Chitosan in flake forms could adsorb DB71 dye in water with a concentration of 35 ppm at the efficiency of 100%. The optimal conditions for the dye removal were at 0.2 g/L of concentration and contact time of 60 minutes. The dye is well adsorbed by chitosan in acidic environment with optimal pH of 3. The main mechanisms of dye adsorption onto the chitosan adsorbent maybe ion exchange or complexation.

Keywords: Chitosan, dye removal, DB71, shrimp shell, adsorbent, adsorption.

^{*} Corresponding author.

E-mail address: transon_mt@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.5009>

Nghiên cứu loại bỏ thuốc nhuộm DB71 trong nước bằng vật liệu hấp phụ chitosan từ vỏ tôm

Trần Văn Sơn*, Nguyễn Thanh Hà, Đồng Thanh Bình

*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 21 tháng 8 năm 2023

Chỉnh sửa ngày 06 tháng 11 năm 2023; Chấp nhận đăng ngày 29 tháng 11 năm 2023

Tóm tắt: Chitosan là một polymer có nguồn gốc tự nhiên đã được sử dụng để xử lý nước do khả năng phân hủy sinh học của nó. Trong nghiên cứu này vật liệu chitosan đã được chế tạo thành công từ vỏ tôm. Đặc tính của chitosan được đặc trưng bởi FTIR, SEM và điện thế Zeta. Kết quả thực nghiệm cho thấy chitosan được chế tạo có chứa các nhóm chức như -OH, -CH, C-O-C, vòng saccharide và nhóm amide I, II, III - tương tự như chitosan tiêu chuẩn từ Sigma-Aldrich. Bề mặt của chitosan được quan sát khá phẳng và có giá trị pH_{PZC} là 7,2. Chitosan ở dạng vảy có thể hấp phụ hoàn toàn thuốc nhuộm DB71 trong nước với nồng độ 35 ppm với liều lượng vật liệu 0,2 g/L trong 60 phút. Thuốc nhuộm hấp phụ tốt trong môi trường axit và pH 3 là giá trị pH tối ưu. Các cơ chế chính hấp phụ thuốc nhuộm lên vật liệu hấp phụ chitosan được đề xuất như trao đổi ion, tạo phức.

Từ khóa: Chitosan, khử màu, DB71, vỏ tôm, chất hấp phụ, hấp phụ.

1. Mở đầu

Ngành dệt nhuộm đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển kinh tế tuy nhiên hoạt động sản xuất của nó có những tác động tiêu cực đến môi trường sinh thái. Nước thải dệt nhuộm thường có nhiệt độ, độ màu và COD cao. Thuốc nhuộm sau các công đoạn của quá trình dệt nhuộm còn thừa, không gắn vào xơ sợi được loại bỏ trong công đoạn giặt tạo ra chất ô nhiễm. Ngay cả khi ở nồng độ rất nhỏ thuốc nhuộm đã cho cảm quan về màu sắc khi đi vào các nguồn nước nhận như sông, suối, hồ, kênh dẫn, ... Màu của nước thải tỷ lệ thuận với lượng nước thải thải ra môi trường. Điều này gây cản trở sự chiếu sáng của mặt trời xuống các tầng nước của thủy vực, gây bất lợi cho quá trình quang hợp và sự tăng trưởng của

động thực vật thủy sinh [1]. Màu của nước thải nhuộm ảnh hưởng xấu đến khả năng phân giải các chất ô nhiễm có trong nước thải của vi sinh vật. Đối với người và động vật, một số loại phẩm nhuộm có thể gây ra các bệnh về da, phổi, đường hô hấp thậm chí có khả năng gây ung thư.

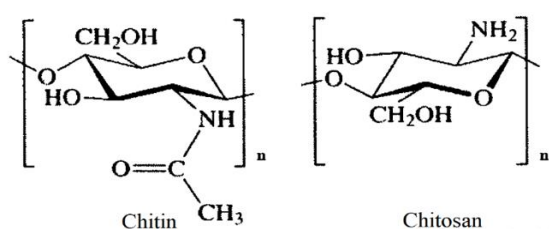
Một số công nghệ thường được áp dụng để loại bỏ thuốc nhuộm từ nước thải, chẳng hạn như kết tủa, oxy hóa, phương pháp màng, phương pháp keo tụ, ... Tuy nhiên, nghiên cứu chế tạo chất hấp phụ được cho là phổ biến, chẳng hạn như zeolites, đất sét, vật liệu từ tính, ... [2]. Việc sử dụng polymer tự nhiên, chitosan, từ vỏ động vật giáp xác đang được quan tâm sử dụng vì mang lại nhiều lợi ích: giá thành thấp, nguyên liệu dồi dào, có khả năng tự phân hủy sinh học, không độc, an toàn cho người.

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: transon_mt@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.5009>

Ở điều kiện thường, chitosan là chất rắn, xốp, nhẹ, có màu trắng hay vàng nhạt, không mùi vị, không tan trong nước hay dung dịch kiềm và tương đối ổn định trong dung dịch axit sunfuric và axit photphoric [3]. Tuy nhiên, chitosan hòa tan trong một số axit hữu cơ loãng như axit formic, axit acetic [4, 5]. Chitosan có tính hòa hợp sinh học cao với cơ thể, có khả năng tự phân hủy sinh học, không độc, an toàn cho người.



Hình 1. Công thức cấu tạo của chitin và chitosan.

Chitosan được ứng dụng trong các lĩnh vực như y tế, công nghiệp thực phẩm, trong công nghiệp in, trong nông nghiệp cũng như trong xử lý và làm sạch môi trường. Do chứa nhóm chức amino và hydroxyl nên chitosan trở nên trung hoà về điện và dễ biến đổi hoá học [3]. Nhờ vậy, chitosan có tiềm năng hấp phụ nhiều chất ô nhiễm khác nhau. Nhóm amino trong cấu trúc của chitosan đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ, do ái lực với các chất ô nhiễm tích điện âm (như thuốc nhuộm, kháng sinh, chất ô nhiễm hữu cơ,...) [6]. Chitosan và dẫn xuất còn được ứng dụng để xử lý độ đục của nước thải ngành công nghiệp thực phẩm. Khả năng này dựa vào khả năng kết tụ của chúng với các chất hữu cơ trong nước thải.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Dung dịch thuốc nhuộm DB71 có nồng độ ban đầu 100 ppm được hòa tan từ bột DB71 từ Sigma Aldrich Co. và nước deion.

Chitosan được chiết xuất từ vỏ tôm, được thu mua tại các quầy hàng hải sản ở chợ Thanh Xuân Bắc, quận Thanh Xuân, Hà Nội. Sau khi thu gom, chân, mắt và các tạp chất đậm khác được

loại bỏ và rửa sạch. Sau đó, vỏ tôm sấy khô hoàn toàn ở 80 °C. Các dung dịch HCl 10%, NaOH 3%, KMnO₄ 1% và axit oxalic 1% được sử dụng để loại tạp chất vô cơ, protein và chất màu để thu được chitin. Quá trình deacetyl của chitin trong dung dịch kiềm đặc NaOH 50% để thu được chitosan. Các đặc tính của vật liệu hấp phụ chitosan được đặc trưng bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ hồng ngoại (FTIR) và điện thế Zeta.

2.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ thuốc nhuộm DB71

Các yếu tố như pH, nồng độ thuốc nhuộm ban đầu, liều lượng vật liệu và thời gian hấp phụ ảnh hưởng đến quá trình loại bỏ DB71 bằng chất hấp phụ chitosan. Hiệu suất được xác định như sau:

$$H = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100(\%) \quad (1)$$

Và khả năng hấp phụ trên một gram vật liệu (q_e) được xác định:

$$q = \frac{C_o - C_e}{m} \times V \text{ (mg/g)} \quad (2)$$

Trong đó, C_o và C_e tương ứng là nồng độ thuốc nhuộm trong dung dịch trước và sau hấp phụ (mg/L hay ppm), m là khối lượng chất hấp phụ chitosan (g), V là thể tích dung dịch (L).

Ảnh hưởng của pH dung dịch được khảo sát trong khoảng pH từ 2 đến 9 được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,01 M và dung dịch NaOH 0,01 M. Trong 25 mL dung dịch thuốc nhuộm nồng độ 25 ppm thêm 0,1 g vật liệu chitosan. Quá trình hấp phụ diễn ra trong 2 giờ với tốc độ lắc là 150 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó, lọc mẫu, đo độ hấp phụ quang để xác định nồng độ thuốc nhuộm còn lại và thu được pH tối ưu (hiệu quả loại bỏ thuốc nhuộm cao nhất) của quá trình xử lý.

Từ dung dịch gốc nồng độ 100 ppm, pha loãng tới các nồng độ 20, 25, 30 và 35 ppm để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ thuốc nhuộm DB71 tới quá trình hấp phụ. Quá trình hấp phụ được thực hiện trong 2 giờ ở pH tối ưu đã được

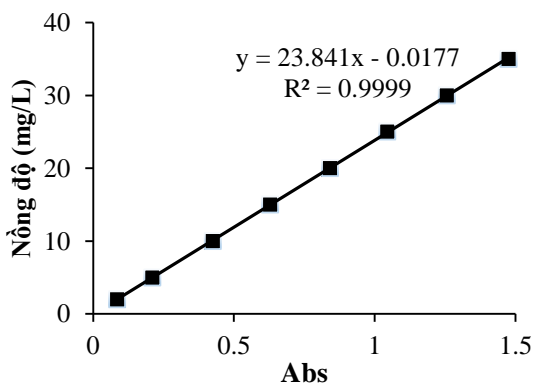
xác định với 0,1 g vật liệu chitosan trong 25 mL dung dịch thuốc nhuộm. Sau đó, lọc mẫu, đo độ hấp phụ quang để xác định nồng độ thuốc nhuộm còn lại và thu được nồng độ DB71 tối ưu.

Thí nghiệm ảnh hưởng của liều lượng vật liệu hấp phụ (0,4; 2; 4; 8; 20 và 40 g/L) được thực hiện với nồng độ thuốc nhuộm tối ưu trong điều kiện pH tối ưu. Khối lượng vật liệu khác nhau 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 và 1 g lần lượt được thêm vào 25 mL thuốc nhuộm ở nồng độ tối ưu để tiến hành quá trình hấp phụ. Sau đó, mẫu được chuẩn bị và phân tích tương tự các thí nghiệm trước đó để xác định để xác định nồng độ thuốc nhuộm còn lại và liều lượng tối ưu cho quá trình hấp phụ.

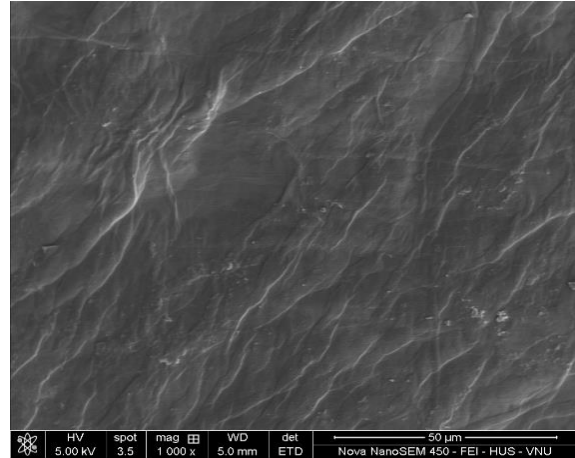
Để kiểm tra ảnh hưởng của thời gian hấp phụ, hỗn hợp được lắc ở tốc độ 150 vòng/phút và các mẫu được lấy sau 5, 15, 30, 60, 90 và 120 phút. Các mẫu được lọc và phân tích như các thí nghiệm trên.

2.3. Phương pháp phân tích nồng độ của DB71 trong nước

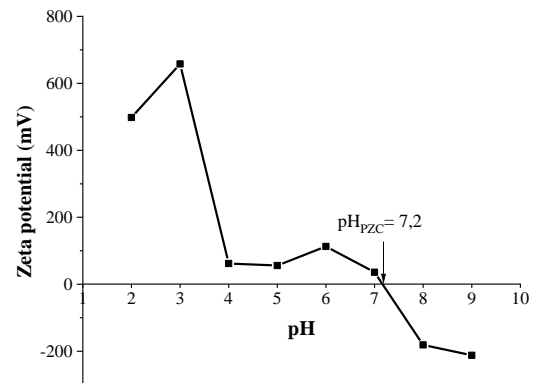
Nồng độ của dung dịch thuốc nhuộm DB71 trong các mẫu phân tích được xác định bằng phương pháp đo độ hấp phụ quang của dung dịch bằng máy đo quang phổ L-VIS-400. Bước sóng có độ hấp thụ quang cực đại với phẩm nhuộm DB71 là 587 nm. Đường chuẩn được xây dựng với các điểm nồng độ 2,5; 10; 15; 20; 25; 30; 35 ppm có giá trị hồi quy R^2 là 0,999 (Hình 2).



Hình 2. Đường chuẩn của thuốc nhuộm DB71 ở bước sóng hấp phụ 587 nm.



Hình 3. Kết quả SEM của vật liệu chitosan.



Hình 4. Thế Zeta của chitosan phụ thuộc vào pH.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc tính của chitosan

Kết quả SEM được thể hiện ở Hình 3. Bề mặt của vật liệu chitosan khá bằng phẳng, không có các rãnh xẻ sâu. Các nếp gấp nhẹ kết hợp với các chấm lỗ nhỏ, không sâu tương đồng với chitosan chiết xuất từ vỏ tôm trong nghiên cứu của Antonino và cộng sự [5].

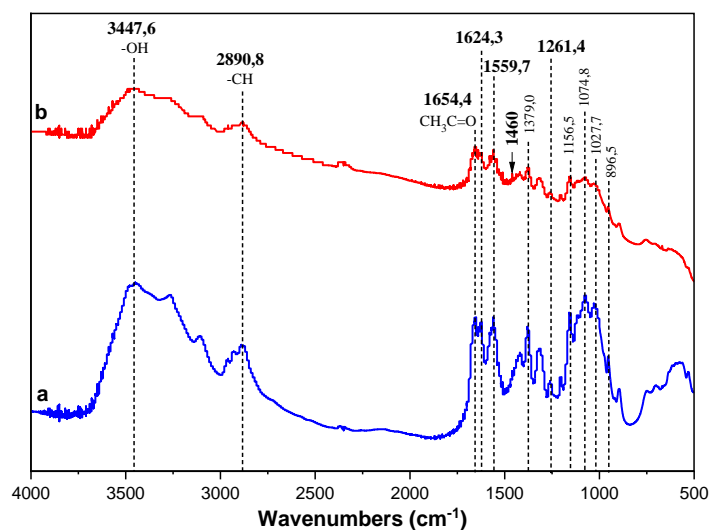
Sự thay đổi điện thế của vật liệu chitosan được thể hiện trong Hình 4 và điểm điện tích bề mặt vật liệu bằng 0 – pH_{PZC} của chitosan được xác định là 7,2. Tương tự trong nghiên cứu của Bellato (2013) đã xác định pH_{PZC} của chitosan là

6,3 [7]. Khi pH của dung dịch hấp phụ thấp hơn pH_{PZC} , bề mặt vật liệu chitosan tích điện dương, thuận lợi cho việc hấp phụ anion như các chất ô nhiễm hữu cơ, kháng sinh, thuốc nhuộm,... Bề mặt vật liệu chitosan tích điện âm khi pH của dung dịch lớn hơn pH_{PZC} .

Các số sóng của chitosan chế tạo ở phổ hồng ngoại FTIR được so sánh với chitosan tiêu chuẩn cho thấy kết quả tương đồng [8]. Đỉnh hấp thụ ở số sóng $3447,7\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động của nhóm hydroxyl ($-\text{OH}$) trong chitosan. Các nhóm amide I, II, III đặc trưng cho chitosan xuất hiện ở các số sóng $1624,3$; $1559,7$ và $1261,4\text{ cm}^{-1}$ tương ứng. Dao động đặc trưng của nhóm chức hydrocarbon như $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ được thể hiện tương ứng ở các số sóng $2890,8$; $1419,6$ và 1379 cm^{-1} . Đỉnh hấp thụ ở các số sóng $1156,5$; $1027,7$ và $896,5\text{ cm}^{-1}$ dao động của các mạch C-O-C, $-\text{C}-\text{O}$, vòng saccarit. Tuy nhiên, xuất

hiện dao động ở số sóng 1654 cm^{-1} là đặc trưng của acetyl còn dư chưa được loại bỏ bởi quá trình deacetyl bằng $\text{NaOH } 50\%$.

Sau quá trình hấp phụ có thể quan sát thấy sự thay đổi các đỉnh hấp thụ trong phổ hồng ngoại của vật liệu trước và sau hấp phụ (Hình 5). Hầu hết các dao động đặc trưng của vật liệu chitosan có cường độ giảm đi. Sự suy giảm rõ nhất được quan sát của cường độ các nhóm amin, đặc trưng của chitosan. Hiện tượng này được giải thích do trong quá trình hấp phụ xuất hiện tương tác giữa proton amin của chitosan và anion thuốc nhuộm theo phương trình (5). Hơn nữa, đỉnh hấp thụ mới xuất hiện ở phổ FTIR của vật liệu sau hấp phụ ở các số sóng 1460 cm^{-1} . Đỉnh hấp thụ này là dao động của vòng benzene trong phân tử thuốc nhuộm, cho thấy thuốc nhuộm DB71 đã liên kết với chất hấp phụ chitosan [9].



Hình 5. Phổ FTIR của chitosan (a) trước và (b) sau hấp phụ.

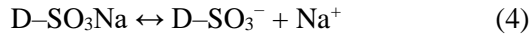
3.2. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến quá trình hấp phụ

Khi thay đổi pH dung dịch từ 2 đến 9, khả năng hấp phụ cực đại được quan sát tại pH 3, hiệu suất đạt 82,4% tương ứng với dung lượng hấp phụ là $6171,15\text{ }\mu\text{g/g}$. Tương tự, trong nghiên cứu của Szygula và cộng sự (2008), pH 2,3 được xác định là pH tối ưu cho quá trình xử lý phẩm

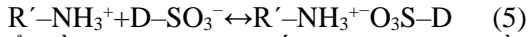
nhuộm bằng chitosan [2]. Tại pH 3, vật liệu chitosan tích điện dương do pH dung dịch nhỏ hơn pH_{PZC} . Trong khi đó, trong môi trường axit, các nhóm amino của chitosan bị proton hóa tạo ra NH_3^+ :



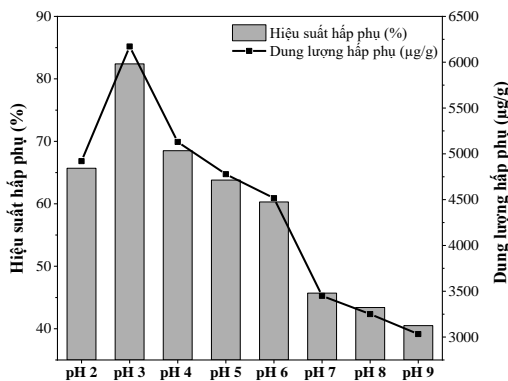
Đồng thời nhóm sulfonate của thuốc nhuộm phản ứng đã được phân tách và chuyển đổi thành các anion thuốc nhuộm:



Quá trình hấp phụ diễn ra do tương tác tĩnh điện giữa hai phản ứng này:

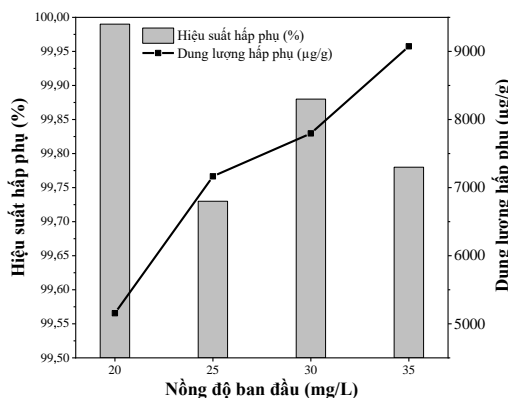


Ở điều kiện pH càng thấp, ion H^+ càng nhiều khiến quá trình proton hóa nhóm amin của phân tử chitosan càng tăng, điều này giải thích tại sao khi pH tăng từ 3 đến 6 khả năng hấp phụ giảm. Khả năng hấp phụ thuốc màu DB71 của chitosan giảm đi trong khoảng pH lớn hơn 7,2 vì quá trình phân ly không xảy ra. Tuy nhiên, trong khoảng pH này hiệu quả hấp phụ vẫn diễn ra dựa trên cơ chế khuếch tán bề mặt hoặc do sự hình thành liên kết cộng hóa trị của nhóm hydroxyl và phân tử thuốc nhuộm [9].



Hình 6. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ.

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ thuốc nhuộm đến quá trình hấp phụ

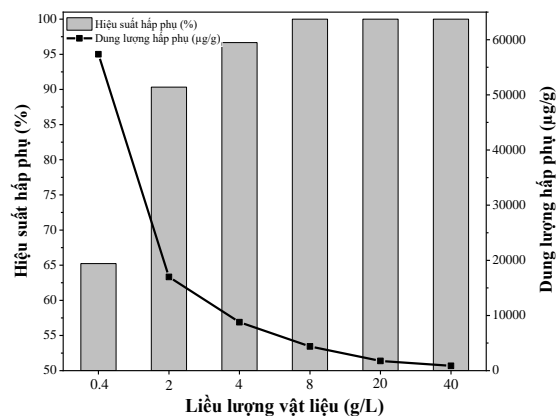


Hình 7. Ảnh hưởng của nồng độ thuốc nhuộm ban đầu đến quá trình hấp phụ.

Sau thời gian hấp phụ, ở hầu hết các nồng độ thuốc nhuộm được khảo sát đều bị hấp phụ hoàn toàn bởi chitosan, hiệu suất đều đạt trên 99%. Khi tăng nồng độ thuốc nhuộm dung lượng hấp phụ tăng và đạt cao nhất là 9074,52 µg/g tại nồng độ 35 mg/L. Vì vậy, nồng độ này được lựa chọn để kiểm tra khả năng hấp phụ của vật liệu.

3.4. Ảnh hưởng của liều lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ

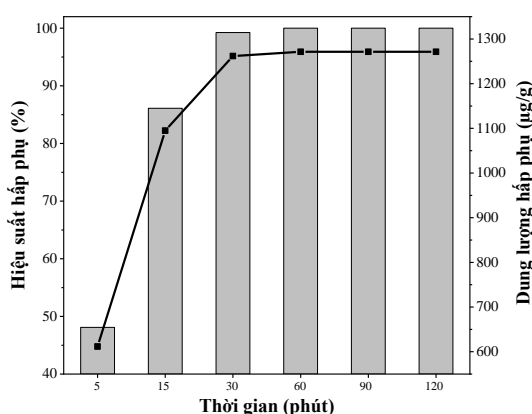
Khi tăng liều lượng vật liệu chitosan hiệu suất hấp phụ tăng, ngược lại dung lượng hấp phụ giảm khi liều lượng vật liệu tăng. Dung lượng hấp phụ lớn nhất đạt 57354,36 µg/g ở liều lượng 0,4 g/L. Dung lượng hấp phụ giảm đi khoảng 3 lần, chỉ còn 16994,79 µg/g, khi liều lượng tăng lên 2 g/L, tuy nhiên hiệu suất đạt trên 90%. Khi tăng liều lượng lên trên 8 g/L vật liệu chitosan có khả năng hấp phụ hoàn toàn thuốc nhuộm DB71 35 ppm nhưng dung lượng hấp phụ rất thấp 879,29 – 1758,59 µg/g. Khi tăng liều lượng hấp phụ tạo ra nhiều vị trí hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ, tuy nhiên lượng chất bị hấp trong dung dịch không đủ để chiếm hết các vị trí hấp phụ của vật liệu dẫn đến khả năng hấp phụ của chất hấp phụ giảm dần trong khi hiệu suất loại bỏ tăng dần. Do đó, liều lượng 2 g/L được lựa chọn là liều lượng tối ưu cho quá trình hấp phụ thuốc nhuộm DB71 bằng chitosan dạng vảy.



Hình 8. Ảnh hưởng của liều lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ.

3.5. Ảnh hưởng của thời gian

Sau 5 phút, chitosan có khả năng hấp phụ 611,58 $\mu\text{g/g}$ hiệu suất hấp phụ đạt 48,1%. Sau đó, hiệu suất hấp phụ tăng nhanh sau 15 đến 30 phút và thuốc nhuộm bị hấp phụ hoàn toàn bởi chitosan. Thuốc nhuộm bị hấp phụ hoàn sau 60 phút và không quan sát được hiện tượng giải hấp sau đó.



Hình 9. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến quá trình hấp phụ.

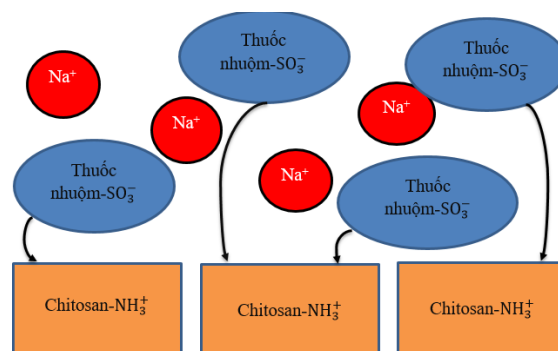
3.6. Đề xuất cơ chế hấp phụ thuốc nhuộm của chitosan

Do cấu trúc đặc biệt của chitosan và chứa các nhóm chức hydroxyl (-OH) và amin (-NH₂), mà chitosan có thể kết hợp với các nhóm chức khác nhau của chất ô nhiễm. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, nhóm amin trong phân tử chitosan đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ [5, 10]. Trong điều kiện axit các nhóm amin của chitosan bị proton hóa, đồng thời thuốc nhuộm sẽ phân ly thành các ion SO₃⁻ và Na⁺. Quá trình hấp phụ sau đó sẽ diễn ra do lực hút tĩnh điện giữa các ion. Bên cạnh đó, cơ chế khuếch tán vẫn được đề xuất cho quá trình hấp phụ thuốc nhuộm của chitosan.

4. Kết luận

Nghiên cứu chế tạo thành công chitosan từ phế liệu của ngành chế biến hải sản, vỏ tôm, bằng

phương pháp hóa học đơn giản với các hóa chất thông dụng. Bề mặt vật liệu được quan sát ở độ phóng đại 1000 lần cho thấy vật liệu chitosan có cấu trúc bề mặt bằng phẳng, nhẵn mịn. Kết quả FTIR cho thấy vật liệu điều chế có chứa các nhóm chức của chitosan như hydroxyl, amide. Sau khi hấp phụ, các nhóm chức trên phổ hồng ngoại FTIR của vật liệu có cường độ giảm đi và xuất hiện các nhóm chức năng của thuốc nhuộm. Phép đo điện thế bề mặt được tiến hành trong khoảng pH từ 2 đến 9 và pH_{PZC} của vật liệu được xác định là 7,2. Vật liệu chitosan có khả năng xử lý hoàn toàn dung dịch thuốc nhuộm ở pH 3, nồng độ thuốc nhuộm DB71 ban đầu là 35 mg/L với tỷ lệ chất rắn/lỏng là 0,8 g/L, sau khoảng thời gian, thời gian hấp phụ 30 phút.



Hình 10. Cơ chế hấp phụ thuốc nhuộm trong điều kiện axit.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 105.08-2019.321.

Tài liệu tham khảo

- [1] J. L. Cervantes, D. I. S. Machado, R. G. S. Duarte, M. A. C. Murrieta, Study of A Fixed-Bed Column in the Adsorption of An Azo Dye from An Aqueous Medium Using A Chitosan–Glutaraldehyde Biosorbent, Adsorption Science and Technology, Vol. 36, 2018, pp. 215-232, <https://doi.org/10.1177/0263617416688021>.

- [2] A. Szygula, M. Ruiz, A. Sastre, E. Guibal, Removal of An Anionic Reactive Dye by Chitosan and Its Regeneration, Proceedings of the 4th WSEAS International Conference, Greece, 2008.
- [3] J. Wang, S. Zhuang, Removal of Various Pollutants from Water and Wastewater by Modified Chitosan Adsorbents, Critical Reviews, Environmental Science and Technology, Vol. 47, 2017, pp. 2331-2386, <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1421845>.
- [4] W. Tiyaboonchai, Chitosan Nanoparticles: A Promising System for Drug Delivery, Naresuan University Journal: Science and Technology (NUJST), Vol. 11, 2013, pp 51-66.
- [5] R. S. C. M. D. Q. Antonino, B. R. P. L. Fook, V. A. D. O. Lima, R. Í. D. F. Rached, E. P. N. Lima, R. J. D. S. Lima, C. A. P. Covas, M. V. L. Fook, Preparation and Characterization of Chitosan Obtained from Shells of Shrimp (*Litopenaeus vannamei* Boone), Marine Drugs, Vol. 15, No. 5, 2017, pp. 141, <https://doi.org/10.3390/md15050141>.
- [6] T. V. Son, N. H. Hao, G. Wenshan, J. Zhang, S. Liang, C. T. That, X. Zhang, Typical Low Cost Biosorbents for Adsorptive Removal of Specific Organic Pollutants from Water, Bioresource Technology, Vol. 182, 2015, pp. 353-363, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.003>.
- [7] J. D. O. M. Neto, C. R. Bellato, J. L. Milagres, K. D. Pessoa, E. S. D. Alvarenga, Preparation and Evaluation of Chitosan Beads Immobilized with Iron (III) for the Removal of As (III) and As (V) from Water, Journal of the Brazilian Chemical Society, Vol. 24, 2013, pp. 121-132, <https://doi.org/10.1590/S0103-50532013000100017>.
- [8] D. Zvezdova, Synthesis and Characterization of Chitosan from Marine Sources in Black Sea, Annual Proceedings, Angel Kanchev University of Ruse, Vol. 49, 2010, pp. 65-69.
- [9] N. Sakkayawong, P. Thiravetyan, W. Nakbanpote, Adsorption Mechanism of Synthetic Reactive Dye Wastewater by Chitosan, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 286, 2005, pp. 36-42, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.020>.
- [10] Y. Y. Cho, K. Y. Kim, H. S. Bom, C. S. Oh, H. C. Lee, R. D. Park, Adsorption of Toluidine Blue O onto Chitosan, Applied Biological Chemistry, Vol. 38, 1995, pp. 447-451.
- [11] Y. Liu, X. Chen, J. Li, C. Burda, Photocatalytic Degradation of Azo Dyes by Nitrogen-Doped TiO₂ Nanocatalysts, Chemosphere, Vol. 61, 2005, pp. 11-18, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.069>.
- [12] N. Aramesh, A. R. Bagheri, M. Bilal, Chitosan-Based Hybrid Materials for Adsorptive Removal of Dyes and Underlying Interaction Mechanisms, International Journal of Biological Macromolecules, Vol. 183, 2021, pp. 399-422, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.158>.
- [13] P. Sirajudheen, N. C. Poovathumkuzhi, S. Vigneshwaran, B. M. Chelaveetil, S. Meenakshi, Applications of Chitin and Chitosan Based Biomaterials for the Adsorptive Removal of Textile Dyes from Water - A Comprehensive Review, Carbohydrate Polymers, Vol. 273, 2021, pp. 118604, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118604>.
- [14] Y. Shimizu, K. Kono, I. S. Kim, T. Takagishi, Effects of Added Metal Ions on the Interaction of Chitin and Partially Deacetylated Chitin with An Azo Dye Carrying Hydroxyl Groups, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 55, 1995, pp. 255-261, <https://doi.org/10.1002/app.1995.070550208>.
- [15] M. Abbasi, Synthesis and Characterization of Magnetic Nanocomposite of Chitosan/SiO₂/Carbon Nanotubes and Its Application for Dyes Removal, Journal of Cleaner Production, Vol. 145, 2017, pp. 105-113, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.046>.
- [16] G. Z. Kyzas, D. N. Bikiaris, A. C. Mitropoulos, Chitosan Adsorbents for Dye Removal: A Review, Polymer international, Vol. 66, 2017, pp. 1800-1811, <https://doi.org/10.1002/pi.5467>.
- [17] D. C. D. S. Alves, B. Healy, L. A. D. A. Pinto, T. R. S. A. C. Jr, C. B. Breslin, Recent Developments in Chitosan-Based Adsorbents for the Removal of Pollutants from Aqueous Environments, Molecules, Vol. 26, 2021, pp. 594, <https://doi.org/10.3390/molecules26030594>.
- [18] M. Wawrzekiewicz, P. Bartczak, T. Jesionowski, Enhanced Removal of Hazardous Dye Form Aqueous Solutions and Real Textile Wastewater Using Bifunctional Chitin/Lignin Biosorbent, International Journal of Biological Macromolecules, Vol. 99, 2017, pp. 754-764, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.023>.