

DOI:10.22144/ctu.jvn.2023.061

KHẢ NĂNG HẤP PHỤ METHYL ORANGE TRONG DUNG DỊCH BỞI HẠT GEL CHITOSAN ĐƯỢC CHIẾT XUẤT TỪ VỎ TÔM SÚ *Penaeus monodon*

Đỗ Thị Mỹ Phượng, Lê Hoàng Việt và Nguyễn Xuân Lộc*

Khoa Môi trường và Tài nguyên Thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Nguyễn Xuân Lộc (email: nxloc@ctu.edu.vn)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 08/08/2022

Ngày nhận bài sửa: 25/11/2022

Ngày duyệt đăng: 03/01/2023

Title:

Adsorption capacity of Methyl Orange using chitosan hydrogel beads extracted from *Penaeus monodon* shrimp shell waste

Từ khóa:

Chitosan, hấp phụ, Methyl Orange, vỏ tôm

Keywords:

Adsorption, chitosan, Methyl Orange, shrimp shell

ABSTRACT

In this study, chitosan was extracted from *Penaeus monodon* shrimp shell waste and was used as a bio-sorbent to remove Methyl Orange (MO) dye in aqueous solution. Batch adsorption experiments were carried out to evaluate the influence of solution pH, chitosan dosage, contact time and initial MO concentration on the adsorption process. The study was conducted with varying contact time from 1 to 720 min, adsorbent dose from 0.1 to 3 g, adsorbate concentration from 10 to 200 mg/L, and pH from 3 to 10. The results showed that adsorption of MO by chitosan reached equilibrium after 240 min. The maximum adsorption capacity of MO calculated by Langmuir model was 23.1 mg/g obtained at room temperature (25°C), pH of 3, chitosan dose of 0.2 g and MO concentration of 50 mg/L. The kinetics of the adsorption process followed the pseudo-second-order kinetic model with the correlation coefficient R^2 of 0.96. The Langmuir isotherm adsorption model described well the MO adsorption process, with R^2 of 0.97. The study demonstrated that the chitosan can be extracted from shrimp shells simply and can be effectively used to remove Methyl Orange anionic dye in aqueous solution.

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, chitosan chiết xuất từ vỏ tôm sú *Penaeus monodon* được sử dụng làm chất hấp phụ sinh học để loại bỏ hợp chất màu methyl orange (MO) trong dung dịch. Nghiên cứu được tiến hành với thời gian tiếp xúc thay đổi từ 1 đến 720 phút, liều lượng chitosan từ 0,1 đến 3 g, nồng độ MO từ 10 đến 200 mg/L, và pH từ 3 đến 10. Kết quả cho thấy khả năng hấp phụ MO của chitosan đạt cân bằng sau 240 phút. Khả năng hấp phụ tối đa của MO tính toán bằng mô hình Langmuir là 23,10 mg/g thu được ở nhiệt độ phòng (25°C), pH = 3, khối lượng chitosan 0,2 g và nồng độ MO 50 mg/L. Động học của quá trình hấp phụ tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc hai với R^2 là 0,96. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả tốt quá trình hấp phụ MO với R^2 là 0,97. Kết quả chứng minh vỏ tôm sú có thể được chiết xuất thành chitosan có giá trị như một chất hấp phụ để loại bỏ thuốc nhuộm MO khỏi dung dịch.

1. GIỚI THIỆU

Thuốc nhuộm tổng hợp là các hợp chất hữu cơ rất phức tạp được sử dụng để tạo màu cho các chất nền khác nhau, bao gồm giấy, da, cao su, dệt may, mỹ phẩm hoặc thậm chí cả thực phẩm. Trên toàn cầu có hơn 10.000 loại thuốc nhuộm tổng hợp khác nhau với hơn 7×10^5 tấn thuốc nhuộm tổng hợp được sản xuất hàng năm và sử dụng trong các ngành công

nh nghiệp khác nhau (Robinson et al., 2001; Ogugbué & Sawidis, 2011). Dệt nhuộm lại là một trong những ngành công nghiệp mũi nhọn ở Việt Nam. Điều này có thể gây ra vấn đề nan giải cho môi trường vì thành phần nước thải dệt nhuộm chứa một lượng lớn các hợp chất hữu cơ độc hại như thuốc nhuộm, kim loại, muối, các hợp chất hữu cơ bền (WWF, 2019; Yaseen & Scholz, 2019). Do đó, khi xả nước thải có

chứa thuốc nhuộm tổng hợp vào môi trường tự nhiên, thuốc nhuộm được giải phóng và các sản phẩm phân hủy của thuốc nhuộm có khả năng gây đột biến, ung thư do sự hiện diện của các tác nhân như naphthalene, benzamine và các hợp chất thơm khác (Forgacs et al., 2004; Saini 2017). Nếu không được xử lý, thuốc nhuộm này sẽ tồn tại trong môi trường một thời gian dài (Forgacs et al., 2004; Saini, 2017). Hầu hết các loại thuốc nhuộm tổng hợp phức tạp có thể tồn tại như một chất ô nhiễm thủy sinh bền vững trong môi trường, cản trở hoạt động quang hợp của tảo, làm cạn kiệt oxy hòa tan trong các thủy vực và do đó gây ra mối đe dọa cho các loài thủy sinh (Yusuf, 2019). Chúng cũng được xếp vào nhóm có thể gây đột biến và gây ung thư cho con người (Lellis et al., 2019). Methyl orange (MO, hay còn gọi là metyl da cam) là một loại thuốc nhuộm azo phổ biến và hòa tan trong nước (thường được gọi là chất chỉ thị pH), là một trong những loại thuốc nhuộm phổ biến sử dụng trong ngành dệt nhuộm trên toàn thế giới (Malviya et al., 2015). Phân tử MO có cấu tạo mạch cacbon khá phức tạp và cồng kềnh, chứa liên kết -N=N- và vòng benzen khá bền vững nên rất khó bị phân huỷ và rất độc, có khả năng gây ung thư và gây quái thai (Bai et al., 2020; Haque et al., 2021), đồng thời có hại cho môi trường và sinh vật (Kant 2012; Mittal 2020). Do đó, việc xử lý nước thải có chứa MO trước khi thải vào các nguồn nước tự nhiên là cần thiết.

Trên thực tế, các phương pháp vật lý, hóa học và sinh học khác nhau đã được sử dụng để xử lý các loại nước thải dệt nhuộm, chẳng hạn như quá trình oxy hóa nâng cao (Soares et al., 2014), lọc màng (Marszałek & Żyłła, 2021), quá trình oxy hóa điện hóa (Wang et al., 2020), ozon hóa (Tehrani-Bagha et al., 2010) và các phương pháp dựa trên sự keo tụ/tạo bông (Gadekar & Ahammed, 2020). Tuy nhiên, các phương pháp này còn tồn tại một số hạn chế như thiết kế phức tạp, khả năng xử lý không cao, chi phí vận hành và bảo trì cao. Trong thời gian gần đây, phương pháp hấp phụ được chấp nhận rộng rãi do tính hiệu quả cao, dễ vận hành, chi phí thấp và có khả năng mở rộng quy mô công nghiệp (Alguacil & Lopez, 2021). Tuy nhiên, hiệu quả của quá trình hấp phụ phần lớn phụ thuộc vào nhiều yếu tố, ví dụ như pH, nhiệt độ, tốc độ khuấy, nồng độ chất ô nhiễm; ngoài ra, chất hấp phụ được sử dụng trong quá trình hấp phụ cũng đóng một vai trò rất quan trọng (Rápó & Tonk, 2021). Nhiều loại chất hấp phụ đã được phát triển và sử dụng để loại bỏ thuốc nhuộm, bao gồm chất thải nông nghiệp (Ramaraju et al., 2014), vật liệu tự nhiên (Salman et al., 2015), đất sét (Kausar et al., 2018), than hoạt tính (Kheddo et al.,

2020), zeolite (Hammood et al., 2021), khung kim loại - hữu cơ (Uddin et al., 2021), than sinh học (Sutar et al., 2022), và các sản phẩm tổng hợp (Pai et al., 2022).

Trong số các vật liệu hấp phụ kể trên, vật liệu cao phân tử có nguồn gốc từ tự nhiên như chitosan đã thu hút sự chú ý đáng kể vì chúng có khả năng phân hủy sinh học, không độc hại và thân thiện với môi trường (Enescu & Olteanu, 2008; Begum et al., 2021). Theo định nghĩa, chitosan là một polysaccharide mạch thẳng, một dẫn xuất N-deacetyl hóa của chitin, được tạo ra từ quá trình khử oxy hóa chitin (Zia et al., 2019). Chitin xuất hiện trong tự nhiên dưới dạng các vi sợi tinh thể có trật tự tạo thành các thành phần cấu trúc bộ xương ngoài của động vật chân đốt, như động vật giáp xác, hoặc trong thành tế bào của nấm và nấm men (Shepherd et al., 1997). Chitosan cấu tạo bởi các phân tử D-glucosamine (đơn vị đã deacetyl hóa) và N-acetyl-D-Glucosamine (đơn vị chứa nhóm acetyl) liên kết với nhau tại vị trí β -(1-4). Do tính không độc, tính tương hợp sinh học, khả năng phân hủy sinh học và sự phong phú, hợp chất cao phân tử này được xem là một chất hấp phụ hiệu quả, bền vững và chi phí thấp (Jiménez-Gómez & Cecilia, 2020; Sowmya et al., 2021; Omer et al., 2022). Ngoài ra, do chitosan có chứa các nhóm hydroxyl (-OH) và nhóm amino (-NH₂) có khả năng liên kết với các ion kim loại nặng và các phân tử thuốc nhuộm, cho phép loại bỏ các chất ô nhiễm thông qua sự hình thành liên kết hydro, lực hút tĩnh điện và lực van der Waals (Nandanwar et al., 2022). Trên thực tế, chitosan thường được nghiên cứu và ứng dụng trong xử lý các ion kim loại nặng trong nước thải (Zia et al., 2019; Begum et al., 2021).

Động vật giáp xác có tầm quan trọng trực tiếp và gián tiếp lớn đối với con người. Các loài giáp xác lớn hơn (như tôm sú, tôm hùm và cua) được sử dụng làm thực phẩm trên khắp thế giới và do đó rất quan trọng đối với nền kinh tế của nhiều quốc gia. Tuy nhiên, ngành chế biến thủy sản thải ra một lượng lớn chất thải từ động vật có vỏ giáp xác; bộ xương ngoài được chuyên đổi thành chất thải rắn, tích tụ trong các bãi chôn lấp trở thành chất gây ô nhiễm môi trường. Các ngành công nghiệp chế biến giáp xác trên thế giới tạo ra hơn 60.000 tấn chất thải mỗi năm (Thirunavukkarasu & Shanmugam 2009). Bộ xương ngoài của động vật giáp xác chiếm khoảng 50–60% tổng trọng lượng ở cua và từ 35 đến 50% ở tôm (Dima et al., 2017). Những chất thải giáp xác này chứa khoảng 10–25% chitin tính theo trọng lượng khô, tùy thuộc vào loài (Dima et al., 2017). Việc sử dụng hợp lý các chất thải vỏ này không chỉ giải

quyết vấn đề xử lý chúng mà còn tạo cơ sở cho nhiều sản phẩm tiềm năng được sử dụng trong các lĩnh vực khác nhau như y học hay nông nghiệp. Cho đến nay, các nguồn chitin thương mại chính là cua và vỏ tôm (Rinaudo, 2006).

Cho đến nay, hấp phụ thuốc nhuộm tổng hợp như MO sử dụng vật liệu hấp phụ chitosan từ vỏ tôm sú hiện còn rất hạn chế. Do đó, trong nghiên cứu này, chitosan chiết xuất từ vỏ tôm sú được chế tạo làm vật liệu hấp phụ MO trong dung dịch. Trên lý thuyết, quá trình hấp phụ sẽ phụ thuộc chủ yếu vào pH dung dịch, thời gian tiếp xúc, khối lượng vật liệu hấp phụ và nồng độ chất hấp phụ ban đầu (Samoila et al., 2019). Do đó, các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ này sẽ được nghiên cứu chi tiết. Các kết quả thích hợp thu được sau đó sẽ được sử dụng cho các nghiên cứu động học và đẳng nhiệt nhằm dự đoán cơ chế của quá trình hấp phụ, đồng thời đánh giá khả năng hấp phụ MO bởi chitosan, làm cơ sở ứng dụng chitosan để loại bỏ MO ra khỏi nước thải từ việc tận dụng nguồn phế phẩm từ vỏ tôm sú.

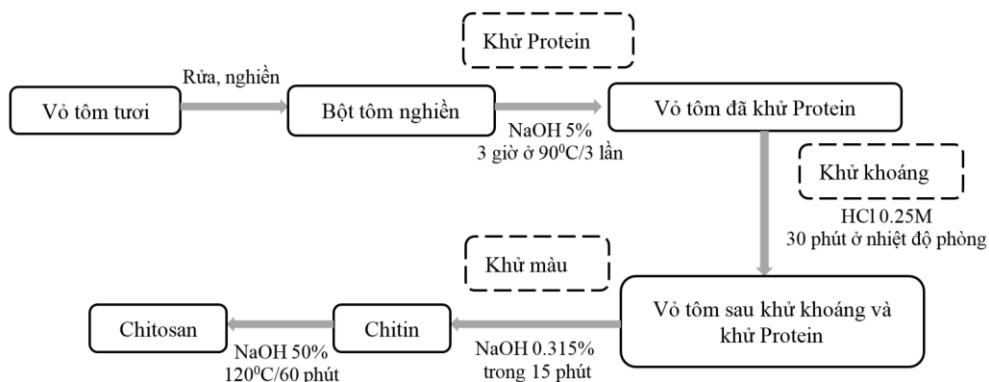
2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng cho nghiên cứu bao gồm, acid acetic (CH_3COOH), acid hydrochloric (HCl), natri hydroxide (NaOH) được sản xuất tại Trung Quốc. Methyl Orange được mua từ Sigma-Aldrich. Dung dịch chuẩn MO 1000 mg/L được chuẩn bị bằng cách: Cân 0,1g MO dạng bột cho vào bình định mức 100 mL, sau đó thêm nước cất đến vạch mức, đậy nút, lắc đều. Từ dung dịch MO nồng độ chuẩn 1000mg/L, ta tiến hành pha loãng thành dung dịch MO có nồng độ 10, 30, 50, 80, 100, 120, 150, 180 và 200 mg/L.

2.2. Chiết xuất chitosan

Quy trình chiết xuất chitosan từ vỏ tôm sú *Penaeus monodon* được thể hiện trong Hình 1, theo quy trình đề xuất của Radwan et al. (2012).



Hình 1. Quy trình chiết xuất chitosan từ vỏ tôm

Có thể tóm tắt một số bước chính trong quy trình như sau:

- Vỏ tôm tươi được rửa sạch, đem sấy khô rồi nghiền, tạo thành bột tôm nghiền.
- Khử protein: Tiến hành khử protein bằng cách cân 100 g vỏ tôm đã nghiền (kích thước >2 mm) cho vào 1.000 mL dung dịch NaOH 5%, khuấy trong 3 giờ với 3 lần lặp lại ở nhiệt độ 90°C thu được vỏ tôm đã khử protein.
- Khử khoáng: Sau khi khử protein, vỏ tôm sẽ được tiến hành khử khoáng bằng 1.500 mL dung dịch HCl 0,25M và khuấy trong 30 phút ở nhiệt độ phòng.
- Khử màu: sau 2 giai đoạn khử protein và khử khoáng là giai đoạn khử màu bằng 1000 mL dung

dịch NaOH 0,315% và khuấy trong 15 phút ở nhiệt độ phòng, thu được chitin.

- Tạo Chitosan: Khuấy chitin với 1.000 mL dung dịch NaOH 50% trong 1 giờ với nhiệt độ 120°C. Rửa hỗn hợp bằng nước cất đến pH trung tính, sấy mẫu chitosan ở nhiệt độ 60°C đến khi mẫu khô hoàn toàn.

2.3. Đặc trưng bề mặt chitosan

Kính hiển vi điện tử quét SEM (Hitachi S-4800, Japan) được sử dụng để quan sát hình thái đặc trưng của bề mặt chitosan. Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FTIR (FTIR-PerkinElmer Spectrum 10.5.2, UK) cũng được sử dụng để xác định các nhóm chức năng trên bề mặt biochar. Máy Tristar II Plus (hãng Micromeritics Instrument Corporation, Mỹ) được sử

dụng để phân tích diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng và đường kính mao quản của vật liệu.

2.4. Thí nghiệm hấp phụ

Hiệu suất hấp phụ của chitosan đối với MO trong dung dịch đã được đánh giá trong các thí nghiệm hấp phụ theo mẻ. Tất cả các phép thử hấp phụ được tiến hành ba lần và lấy kết quả trung bình. Trong một thí nghiệm điển hình, một lượng cố định (0,2g) của chitosan và 50 mL dung dịch MO (50 mg/L) được thêm vào ống ly tâm, hỗn hợp sau đó được ly tâm với tốc độ 60 vòng/phút ở điều kiện phòng (25°C) trong một thời gian cố định (240 phút), sử dụng máy ly tâm Hettich EBA 280 nhằm phân tách pha rắn chitosan khỏi dung dịch. Các dung dịch sau đó được lọc bằng giấy lọc Whatman No.1 (kích thước lỗ lọc 11µm), luôn có thí nghiệm đối chứng với mẫu không MO. Hàm lượng MO được xác định bằng phương pháp đo quang tại bước sóng 478 nm với phương trình đường chuẩn xác định nồng độ MO được xây dựng có dạng là $Abs = (0,079 \pm 0,002)C$ với $R^2 = 0,999$.

Để xác định các điều kiện thí nghiệm thích hợp, các thí nghiệm đã được thực hiện với sự thay đổi của pH dung dịch (pH = 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 và 10) bằng cách thêm vào dung dịch NaOH 1M hoặc HCl 1 M, khối lượng vật liệu hấp phụ (0,1 g, 0,2 g, 0,3 g, 0,5 g, 1g, 3 g), nồng độ MO (10, 30, 50, 80, 100, 120, 150, 180 và 200 mg/L) và thời gian tiếp xúc (1, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 480 và 720 phút). Các kết quả thích hợp thu được sau đó được sử dụng cho các nghiên cứu động học và đẳng nhiệt ở nhiệt độ phòng 25°C.

Dung lượng hấp phụ Q (mg/g) của vật liệu và hiệu suất hấp phụ H (%) được xác định theo phương trình (1) và (2):

$$Q(mg/g) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \tag{1}$$

$$H(\%) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0} \tag{2}$$

Trong đó, C₀: Nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch ban đầu (mg/L), C_e: Nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch cân bằng (mg/L), V: thể tích dung dịch (L), m: Khối lượng vật liệu hấp phụ (g).

2.5. Mô hình động học và đẳng nhiệt hấp phụ

Mô hình động học biểu kiến bậc một và mô hình động học biểu kiến bậc hai được sử dụng để nghiên cứu động học của quá trình hấp phụ. Mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc một và bậc hai lần lượt được biểu diễn theo phương trình (3) và (4):

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1t}) \tag{3}$$

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \tag{4}$$

Trong đó, Q_e, Q_t lần lượt là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và thời điểm t (mg/g); k₁ là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc một (1/phút); k₂ là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc hai (g/mg.phút).

Hai mô hình đẳng nhiệt thông dụng Langmuir và Freundlich được sử dụng để mô tả trạng thái cân bằng hấp phụ. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich lần lượt được biểu diễn theo phương trình (5) và (6):

$$Q_e(mg/g) = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{5}$$

Trong đó:

Q_e: Dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g); C_e: Nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ còn lại trong dung dịch (mg/L); Q_{max}: Lượng chất bị hấp phụ cực đại (mg/g); K_L: Hằng số năng lượng hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (L/mg); K_F: Hằng số đẳng nhiệt Freundlich có quan hệ đến dung lượng hấp phụ, để chỉ khả năng hấp phụ tương đối của chất hấp phụ (mg/g)(mg/L)ⁿ; 1/n: hệ số đặc trưng cho tính không đồng nhất của bề mặt chất hấp phụ.

Dựa vào số liệu thực nghiệm của C_e và Q_e, đồ thị được xây dựng với trục hoành là nồng độ của chất bị hấp phụ ở giai đoạn cân bằng C_e (mg/L) (nồng độ cuối cùng của chất bị hấp phụ sau khi hấp phụ) và trục tung là dung lượng hấp phụ cân bằng của vật liệu Q_e (mg/g) tính toán theo công thức (1). Các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt (Langmuir và Freundlich) được điều chỉnh bằng phần mềm MS Excel, sử dụng công cụ Solver. Sau khi điều chỉnh, mô hình sẽ xuất hiện các giá trị được tìm thấy cho từng tham số của mỗi đường đẳng nhiệt như K_L (mô hình Langmuir), K_F và 1/n (mô hình Freundlich), từ đó tính toán được lượng hấp phụ cực đại Q_{max} (mg/g).

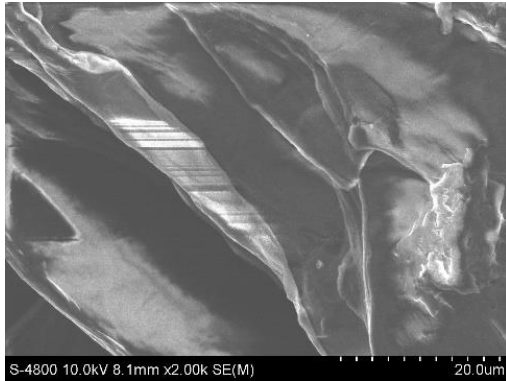
2.6. Xử lý số liệu

Kết quả thống kê được xử lý bằng phần mềm SPSS phiên bản 20.0. Sự sai khác giữa các giá trị trung bình được đánh giá bằng phương pháp phân tích phương sai ANOVA một chiều (One way ANOVA) và Duncan's test (α = 0,05).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng cấu trúc bề mặt vật liệu

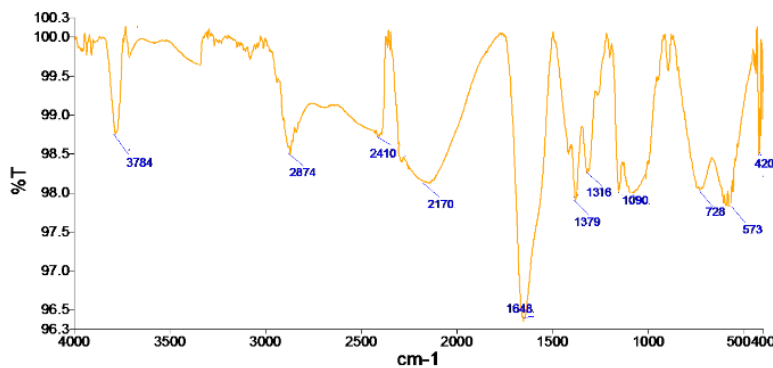
Ảnh SEM



Hình 2. Ảnh SEM bề mặt chitosan

Kết quả FTIR

Tính chất bề mặt cấu trúc vật liệu chitosan được khảo sát qua hình chụp kính hiển vi điện tử SEM, sử dụng kính hiển vi điện tử quét SEM (Hitachi S-4800, Japan), kết quả được trình bày ở Hình 2. Theo



Hình 3. Phổ FTIR của vật liệu chitosan

Diện tích bề mặt riêng và đường kính mao quản

Kết quả cho thấy diện tích bề mặt riêng của chitosan là 9,854 m²/g, thể tích lỗ rỗng là 0,011 cm³/g và đường kính mao quản là 2,3 nm. Nghiên cứu trước đây của Alakhras et al. (2019) cũng cho thấy chitosan thương mại (deacetyl ≥ 85%) cũng có diện tích bề mặt riêng thấp (6,9 m²/g). Chitosan là vật liệu polysaccharid mạch thẳng tự nhiên, có khối lượng phân tử lớn, độ xoắn thấp dẫn đến diện tích bề mặt riêng thấp (Alakhras et al., 2019).

3.2. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ MO

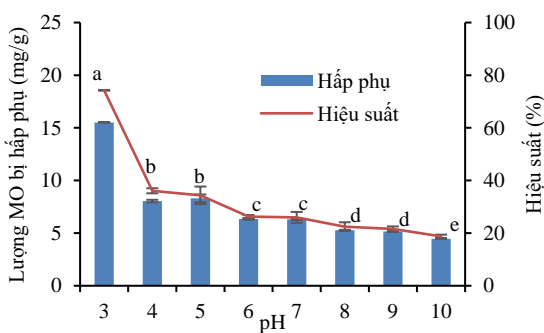
pH của dung dịch đóng một vai trò quan trọng trong toàn bộ quá trình hấp phụ và đặc biệt ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ, điện tích bề mặt của chất hấp phụ, mức độ ion hóa của vật liệu hấp phụ có trong dung dịch và sự phân ly của các nhóm chức trên các vị trí hoạt động của chất hấp phụ (Crini &

đó, bề mặt chitosan có dạng vô định hình, cấu trúc không lỗ xốp và cấu trúc các lớp song song bị phá hủy gần như hoàn toàn (Hình 2).

FTIR là phương pháp xác định các thành phần trong vật liệu dựa trên khả năng hấp thụ bức xạ hồng ngoại. Phương pháp này ghi nhận các dao động đặc trưng của các liên kết hóa học giữa các nguyên tử. Kết quả phân tích FTIR của chitosan được trình bày trong Hình 3. Kết quả cho thấy trên giản đồ phổ hồng ngoại của chitosan xuất hiện các đỉnh đặc trưng của chitosan, đó là đỉnh xuất hiện ở số sóng 3784 cm⁻¹ ứng với dao động hóa trị của nhóm hydroxyl (O-H); đỉnh ở số sóng 2874 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết C-H, các đỉnh ở số sóng 1648 cm⁻¹ và 1316 cm⁻¹ lần lượt là dao động hóa trị của nhóm C=O của amide I và N-H của amide II. Đỉnh xuất hiện ở số sóng 1090 cm⁻¹ tương ứng với liên kết của nhóm amin tự do (-NH₂) ở vị trí glucosamine C₂ (Radwan et al., 2012; Queiroz et al., 2014).

Badot, 2008). Hình 4 cho thấy hiệu suất hấp phụ MO giảm nhanh khi tăng pH từ 3 đến 10 (giảm từ 74,24% xuống còn 18,78%). Trong môi trường kiềm, sự giảm điện tích dương của các nhóm amin (-NH₂) của chitosan có thể xảy ra do dư thừa các phân tử -OH (Lukum et al., 2020). Điều này có thể dẫn đến sự de proton hóa (loại bỏ H⁺) các nhóm -OH trên bề mặt chitosan (-CS-OH + OH⁻ ⇌ -CS-O⁻ + H₂O), dẫn đến điện tích bề mặt của chitosan trở nên âm hơn (Lim et al., 2021). Do ion MO cũng mang điện tích âm nên xuất hiện lực đẩy tĩnh điện giữa chitosan (-CS-O⁻) và MO⁻, do đó hiệu suất hấp phụ MO giảm trong môi trường pH cao. Tuy nhiên, một lượng MO vẫn bị hấp phụ trong môi trường pH cao là do sự hấp phụ vẫn có thể bị ảnh hưởng bởi liên kết cộng hóa trị giữa thuốc nhuộm MO và nhóm hydroxyl -OH của chitosan (Sakkayawong et al., 2005). Ngược lại, trong môi

trường pH thấp, điện tích bề mặt chitosan tích điện dương hơn do sự proton hóa của các nhóm hydroxyl -OH để hình thành H_3O^+ (Wang et al., 2015). Trong trường hợp này, do H_3O^+ là một axit mạnh trong dung dịch nên lực hút tĩnh điện mạnh hơn giữa H_3O^+ với MO^- có thể xảy ra, kết quả là hiệu suất hấp phụ MO và lượng MO bị hấp phụ tăng lên. Ngoài ra, nhóm amin $-NH_2$ trong chitosan cũng có thể nhận một proton từ một ion hydronium ($-NH_2 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_3^+ + H_2O$) (Zhou et al., 2013; Lukum et al., 2020). Lực hút tĩnh điện giữa NH_3^+ và MO^- cũng có thể xảy ra, dẫn đến hiệu suất hấp phụ MO và lượng MO bị hấp phụ cũng cao hơn trong môi trường pH thấp.



Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ MO của chitosan

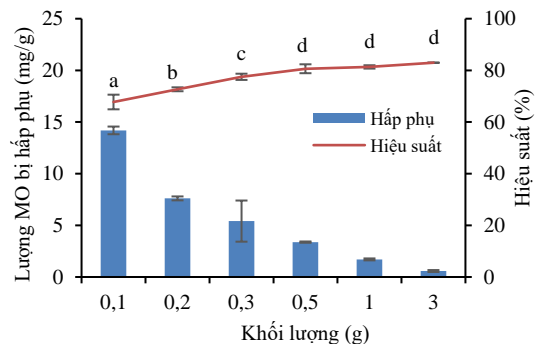
Ghi chú: Số liệu được trình bày là giá trị trung bình ± sai số chuẩn, n=3. Những giá trị trong cùng một cột có kí tự (a, b, c) khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức $\alpha=5\%$.

Tóm lại, trong thí nghiệm ảnh hưởng của pH đến hấp phụ Methyl Orange của chitosan thì ở khoảng pH ~ 3 có hiệu suất đạt cao nhất (74,24%) so với các giá trị pH còn lại, do đó pH~3 được chọn cho các thí nghiệm hấp phụ tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ đến khả năng hấp phụ MO

Khối lượng vật liệu hấp phụ cũng là một trong những yếu tố quyết định đến hiệu quả hấp phụ. Hình 5 cho thấy hiệu suất hấp phụ MO của chitosan tăng từ 67,75% lên 82,95 %; trong khi đó lượng MO bị hấp phụ lại giảm từ 14,19 mg/g xuống còn 0,58 mg/g khi tăng khối lượng chitosan từ 0,1 g đến 3,0 g. Từ đó thấy được hiệu suất hấp phụ MO tỉ lệ thuận với khối lượng chitosan và lượng MO bị hấp phụ tỷ lệ nghịch với khối lượng chitosan, có nghĩa là tăng khối lượng chitosan sẽ làm tăng hiệu suất hấp phụ các ion màu MO và ngược lại, lượng MO bị hấp phụ giảm dần. Các xu hướng này cũng đã được tìm thấy

trong nghiên cứu về sử dụng chitosan từ vỏ tôm *Fenneropenaeus indicus* hấp phụ xanh methylen trong dung dịch của Raiyaan et al. (2021), với 4g chất hấp phụ chitosan cho kết quả tối ưu trong việc khử màu thuốc nhuộm xanh metylen với hiệu suất hấp phụ đạt cao nhất là 93,23%. Sự gia tăng hiệu suất hấp phụ khi khối lượng chitosan tăng có thể là do điện tích bề mặt chitosan được tăng tương ứng với lượng chitosan thêm vào, do đó cung cấp nhiều vị trí liên kết hơn, kết quả là hiệu suất hấp phụ MO trong dung dịch tăng tương ứng (Rahangdale et al., 2016). Tuy nhiên, khi các vị trí hoạt động trên bề mặt chất hấp phụ bị giới hạn, thì bất kỳ sự gia tăng khối lượng chất hấp phụ sẽ không làm thay đổi đáng kể hiệu suất hấp phụ. Nói cách khác, lượng MO bị hấp phụ giảm khi tăng khối lượng chitosan là do sự mất cân bằng giữa các vị trí hoạt động của chất hấp phụ chitosan và số lượng phân tử MO (Crini & Badot, 2008). Từ đó có thể thấy khi tăng khối lượng chất hấp phụ làm tăng hiệu suất hấp phụ MO nhưng lại làm giảm lượng MO bị hấp phụ, các kết quả tương tự được tìm thấy từ báo cáo của Azimvand et al. (2018).



Hình 5. Ảnh hưởng của khối lượng chitosan đến khả năng hấp phụ MO

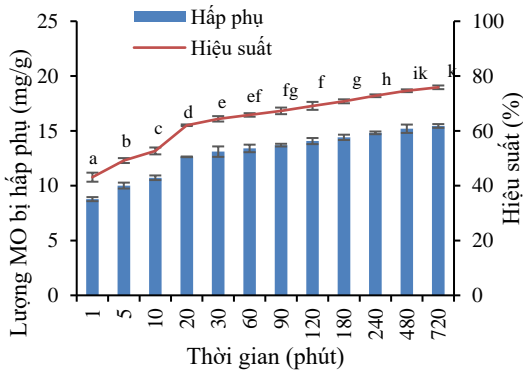
Ghi chú: Số liệu được trình bày là giá trị trung bình ± sai số chuẩn, n=3. Những giá trị trong cùng một cột có kí tự (a, b) khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức $\alpha=5\%$.

Theo kết quả nghiên cứu, dù hiệu suất hấp phụ MO tăng nhưng không đáng kể khi tăng khối lượng vật liệu hấp phụ lên nhiều lần. Điển hình khi tăng khối lượng chitosan từ 0,2 g lên 0,5 g (lượng chitosan tăng 2,5 lần), hiệu suất tăng dưới 8%, và tiếp tục tăng từ 0,5 g lên 3 g chitosan (lượng chitosan tăng 6 lần), thì hiệu suất tăng chỉ hơn 2%. Do đó, để đảm bảo hiệu suất hấp phụ MO cao nhưng vẫn đảm bảo lượng MO bị hấp phụ ở mức không quá thấp, đồng thời tiết kiệm lượng vật liệu hấp phụ,

khối lượng là 0,2 g chitosan được chọn để thực hiện quá trình hấp phụ MO cho các thí nghiệm sau.

3.4. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ MO

Thời gian tiếp xúc cũng là một trong những yếu tố ảnh hưởng chính đến quá trình hấp phụ. Trong nghiên cứu này, khoảng thời gian tiếp xúc từ 1 đến 720 phút được đánh giá trong điều kiện cố định pH≈3, khối lượng chitosan 0,2 g và nồng độ MO 50 mg/L. Kết quả thực nghiệm được biểu diễn ở Hình 6 cho thấy hiệu suất hấp phụ tăng nhanh trong khoảng thời gian 1-30 phút; nhưng sau đó tăng chậm dần trong khoảng 60-180 phút; và sau 240 phút thì gần như không thay đổi ($p>0,05$), chứng tỏ sự hấp phụ đã đạt cân bằng.



Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ MO của chitosan

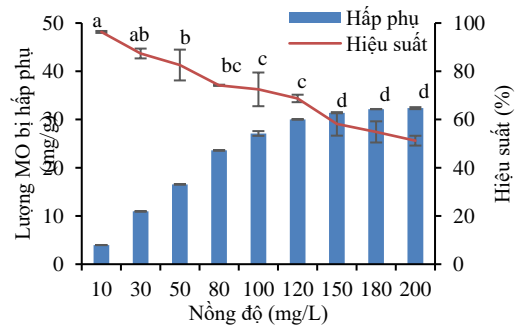
Ghi chú: Số liệu được trình bày là giá trị trung bình ± sai số chuẩn, n=3. Những giá trị trong cùng một cột có kí tự (a, b) khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức $\alpha=5\%$.

Xu hướng này có thể được giải thích như sau: Trong 30 phút tiếp xúc đầu tiên, hiệu suất hấp phụ MO và lượng MO bị hấp phụ tăng rất nhanh (hiệu suất từ 49,17 % tăng lên 64,39%, lượng MO bị hấp phụ tăng từ 8,78 mg/g lên 13,11 mg/g). Nguyên nhân là do ở giai đoạn đầu, các phân tử MO dễ dàng được hấp phụ lên bề mặt chitosan nhờ vị trí sẵn có trên bề mặt chitosan (Labidi et al., 2019). Từ 60 phút đến 180 phút, tốc độ tăng của hiệu suất hấp phụ và lượng MO bị hấp phụ đạt chậm lại, điều này có thể là do hàm lượng MO trên bề mặt chitosan chênh lệch không nhiều so với hàm lượng MO trong dung dịch. Tại thời điểm 240 phút, hiệu suất hấp phụ MO (72,81%) và lượng MO bị hấp phụ (14,82 mg/g) đạt đến một giá trị gần như không đổi. Sự khác biệt về các hiệu suất hấp phụ và lượng MO bị hấp phụ sau 240 phút là rất nhỏ (hiệu suất hấp phụ MO và lượng

MO bị hấp phụ lần lượt chênh lệch chỉ khoảng 3% và 1 mg/g). Điều này có thể là do tại thời điểm 240 phút, hầu hết số lượng tâm hấp phụ trên bề mặt chitosan đã được lấp đầy bởi các ion MO, dẫn đến kết quả tốc độ tăng của hiệu suất và lượng hấp phụ đạt gần như cân bằng. Do đó, các thí nghiệm tiếp theo được tiến hành trong thời gian tiếp xúc 240 phút.

3.5. Ảnh hưởng của nồng độ MO ban đầu đến khả năng hấp phụ của chitosan

Bên cạnh các yếu tố như pH, khối lượng vật liệu, thời gian hấp phụ thì nồng độ MO ban đầu cũng là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến khả năng loại bỏ MO của chitosan (Labidi et al., 2019). Hình 7 cho thấy nồng độ MO ban đầu tỉ lệ nghịch với hiệu suất hấp phụ MO và tỷ lệ thuận với lượng MO bị hấp phụ. Cụ thể, hiệu suất hấp phụ giảm từ 96,31% (ở nồng độ MO 200 mg/L), trong khi đó thì lượng MO bị hấp phụ tăng từ 3,97 mg/g (nồng độ MO 10 mg/L) lên 32,36 mg/g (nồng độ MO 200 mg/L). Tuy nhiên, ở nồng độ MO thấp (từ 10 mg/L đến 50 mg/L), hiệu suất hấp phụ MO vẫn duy trì trên 82%, điều này có thể do ở nồng độ MO thấp không có đủ số lượng phân tử MO để có thể lấp đầy lượng lớn các vị trí liên kết có sẵn trên bề mặt vật liệu, do đó hiệu suất hấp phụ MO vẫn duy trì ở giá trị cao. Tuy nhiên, ở nồng độ MO cao hơn (từ 50 mg/L đến 200 mg/L), lúc này số lượng phân tử MO đã tăng, khi đó các vị trí liên kết trên bề mặt vật liệu đã giảm, dẫn đến hiệu suất hấp phụ MO giảm nhanh, từ 82,59% (nồng độ MO 50 mg/L) xuống còn 51,22% (nồng độ MO 200 mg/L) (Kannan & Sundaram 2001).



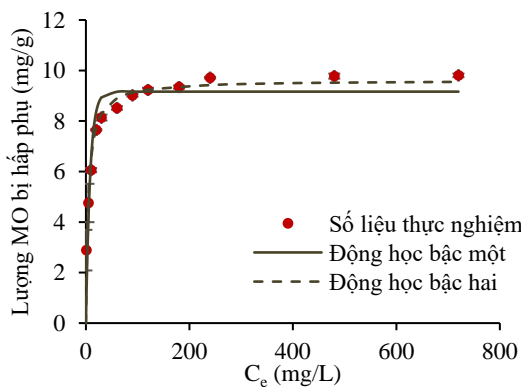
Hình 7. Ảnh hưởng của nồng độ MO ban đầu đến khả năng hấp phụ của chitosan

Ghi chú: Số liệu được trình bày là giá trị trung bình ± sai số chuẩn, n=3. Những giá trị trong cùng một cột có kí tự (a, b) khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức $\alpha=5\%$.

Do đó, để duy trì hiệu suất hấp phụ MO cao và lượng MO bị hấp phụ ở mức không quá thấp, nồng độ MO 50 mg/L được chọn làm nồng độ thích hợp cho quá trình hấp phụ MO của chitosan.

3.6. Nghiên cứu động học của quá trình hấp phụ

Mô hình động học hấp phụ được sử dụng để xác định tốc độ hấp phụ bị ảnh hưởng bởi thời gian (Febi et al., 2020). Động học hấp phụ của MO trên chitosan được mô phỏng theo mô hình động học biểu kiến bậc một và bậc hai ở dạng phi tuyến tính. Hình 8 biểu diễn đồ thị của hai mô hình động học cho quá trình hấp phụ MO trên chitosan.



Hình 8. Mô hình động học biểu kiến bậc một và bậc hai của chitosan hấp phụ MO

Từ Hình 8, ta có thể tính toán được các thông số động học biểu kiến bậc một và bậc hai (Bảng 1).

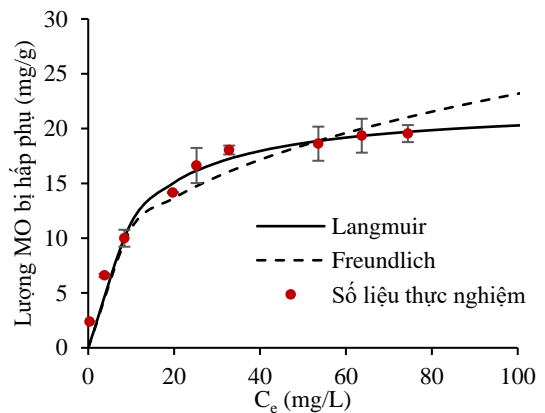
Bảng 1. Các thông số mô hình động học hấp phụ

Thông số	Động học biểu kiến bậc một	Động học biểu kiến bậc hai
R ²	0,88	0,96
Q _{e, exp} (mg/g)	8,52	
Q _{e, cal} (mg/g)	8,16	9,11
k ₁	0,12	-
k ₂	-	0,02

Dựa vào dữ liệu trong Bảng 1, mô hình động học biểu kiến bậc hai có hệ số tương quan (R²=0,96) cao hơn mô hình động học bậc nhất (R²=0,88). Lượng MO bị hấp phụ Q_e tính toán từ phương trình động học bậc hai là 9,11 mg/g chênh lệch không đáng kể so với kết quả thực nghiệm là 8,52 mg/g. Như vậy, mô hình động học biểu kiến bậc hai mô tả phù hợp hơn quá trình hấp phụ ion MO của vật liệu chitosan. Do đó, có thể dự đoán quá trình hấp phụ MO bởi chitosan chủ yếu là quá trình hóa học liên quan đến việc tạo phức giữa các ion MO với các nhóm chức trên bề mặt vật liệu chitosan (Labidi et al., 2019).

3.7. Nghiên cứu đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ

Đường đẳng nhiệt hấp phụ có lợi cho việc nghiên cứu các lực tương tác giữa chất hấp phụ và bề mặt chất hấp phụ (Raiyaan et al., 2021). Đường đẳng nhiệt Langmuir (1918) và Freundlich (1907) đã được sử dụng rộng rãi để lập mô hình dữ liệu cân bằng và phân tích dữ liệu thực nghiệm. Nghiên cứu cân bằng hấp phụ đẳng nhiệt được tiến hành với các nồng độ đầu vào khác nhau của ion MO trong điều kiện nhiệt độ phòng (25°C). Các yếu tố ảnh hưởng khác như pH~3, thời gian tiếp xúc 240 phút, lượng chất hấp phụ là 0,2 g được giữ nguyên không đổi trong suốt quá trình tiến hành thí nghiệm. Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich của MO trên chitosan được thể hiện trên Hình 9.



Hình 9. Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich của MO trên chitosan

Dựa vào dữ liệu kết quả thí nghiệm ảnh hưởng nồng độ, các thông số của mô hình đẳng nhiệt được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Các thông số mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Thông số	Mô hình Langmuir	Mô hình Freundlich
R ²	0,97	0,94
Q _{max} (mg/g)	23,10	-
K _L (L/mg)	0,08	-
K _F ((mg/kg)/(mg/L) ⁿ)	-	4,07
1/n	-	2,63

Kết quả phân tích dữ liệu thực nghiệm cho thấy, sự hấp phụ các ion MO của vật liệu hấp phụ chitosan được miêu tả khá tốt theo cả hai mô hình. Tuy nhiên, hệ số tương quan của phương trình Langmuir (R²=0,97) lớn hơn so với hệ số tương quan của phương trình Freundlich (R²=0,94), chứng tỏ sự hấp

phụ các ion MO theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir phù hợp hơn so với mô hình Freundlich. Sự phù hợp tốt với mô hình Langmuir chứng tỏ rằng quá trình hấp phụ MO trong dung dịch là hấp phụ đơn lớp, không có sự tương tác giữa các phân tử hấp phụ (Raiyaan et al., 2021).

Dựa vào mô hình đẳng nhiệt Langmuir thì có thể xác định được khả năng hấp phụ tối đa (Q_{max}) trên bề mặt đơn lớp của vật liệu chitosan là 23,1 mg/g, chênh lệch không nhiều so với vật liệu hấp phụ Chitosan 10B (100% deacetylated, Katokichi Bio Co., Ltd., Japan) thương mại, với lượng hấp phụ cực đại ion MO trên vật liệu là 28,41 mg/g ở pH 4,0, khối lượng chitosan là 0,05 g; nhiệt độ là 33°C (Saha et al., 2010).

4. KẾT LUẬN

Các yếu tố bao gồm pH dung dịch, khối lượng chitosan, thời gian tiếp xúc và nồng độ dung dịch MO ban đầu đều có ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ MO của chitosan. Lượng hấp phụ tối đa (Q_{max}) cho MO trên bề mặt đơn lớp của vật liệu chitosan được tính dựa trên mô hình Langmuir là 23,1 mg/g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Alakhras, F., Ouachtak, H., Alhajri, E., Rehman, R., Al-Mazaideh, G., Anastopoulos, I., & Lima, E. C. (2022). Adsorptive removal of cationic rhodamine B dye from aqueous solutions using chitosan-derived schiff base. *Separation Science and Technology*, 57(4), 542-554. <https://doi.org/10.1080/01496395.2021.1931326>

Alguacil, F. J., & Lopez, F. A. (2021). Adsorption processes in the removal of organic dyes from wastewaters: Very Recent Developments. In I. A. Moujdir, & J. K. Summers (Eds.), *Promising techniques for wastewater treatment and water quality assessment* (pp. 17-32). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.94164>

Azimvand, J., Didehban, K. H., & Mirshokraie, S. A. (2018). Safranin-O removal from aqueous solutions using lignin nanoparticle-g-polyacrylic acid adsorbent: Synthesis, properties, and application. *Adsorption Science & Technology*, 36(7-8). <https://doi.org/10.1177/0263617418777836>, 0(0) 1-19

Bai, Y. N., Wang, X. N., Zhang, F., Wu, J., Zhang, W., Lu, Y. Z., ... & Zeng, R. J. (2020). High-rate anaerobic decolorization of methyl orange from synthetic azo dye wastewater in a methane-based hollow fiber membrane bioreactor. *Journal of hazardous materials*, 388, 121753. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121753>

Kết quả trên có thể ước tính khả năng hấp phụ tối ưu là 1 kg chitosan có khả năng hấp phụ 23.100 mg/kg MO. Tuy nhiên, số liệu này được ước tính cho điều kiện các thông số thí nghiệm cần đảm bảo là pH=3, thời gian hấp phụ là 240 phút, khối lượng chitosan là 0,2 g và nồng độ MO là 50 mg/L. Tóm lại, nguồn vỏ tôm sú dồi dào có thể được tận dụng để tạo ra một polyme sinh học tự nhiên là chitosan, và có tiềm năng ứng dụng trong việc loại bỏ hợp chất màu hữu cơ MO trong dung dịch.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả chân thành cảm ơn các bạn Nguyễn Thị Anh Thư, Huỳnh Cẩm Nhung và Phan Thị Thanh Tuyền đã hỗ trợ tạo vật liệu và thực hiện các thí nghiệm trong quá trình nghiên cứu. Nhóm tác giả cảm ơn Phòng thí nghiệm Xử lý chất thải rắn, Phòng thí nghiệm Hoá kỹ thuật môi trường, Phòng thí nghiệm Môi trường đất và nước và Phòng thí nghiệm Độc học môi trường, Khoa Môi trường và Tài nguyên Thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ đã hỗ trợ thiết bị phân tích trong quá trình thực hiện các thí nghiệm.

Begum, S., Yuhana, N. Y., Saleh, N. M., Kamarudin, N. H. N., & Sulong, A. B. (2021). Review of chitosan composite as a heavy metal adsorbent: Material preparation and properties. *Carbohydrate polymers*, 259, 117613. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117613>

Bhavani, K., Begum, E. R. A., Selvakumar, S., & Shenbagarathai, R. (2016). Chitosan-a low cost adsorbent for electroplating waste water treatment. *Journal of Bioremediation and Biodegradation*, 7(3). doi:10.4172/2155-6199.1000346

Crini, A., & Badot, M. P., (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33(4), 399-447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>

Dima, J. B., Sequeiros, C., & Zaritzky, N. (2017). Chitosan from marine crustaceans: production, characterization and applications. Biological activities and application of marine polysaccharides, 39-56. doi: 10.5772/65258

Enescu, D., & Olteanu, C. E. (2008). Functionalized chitosan and its use in pharmaceutical, biomedical, and biotechnological research. *Chemical Engineering Communications*, 195(10), 1269-1291. <https://doi.org/10.1080/00986440801958808>

- Febi, I. F., Nadya, I. Y., Mai, A., & Amri, S. (2020). Adsorption study of methylene blue and methyl orange using green shell (*Perna Viridis*). *Journal of Sciences and Data Analysis*, 1(1), 92-97. <https://doi.org/10.20885/EKSAKTA.vol1.iss1.art14>
- Forgacs, E Crestile, T., & Oros, G., (2004). Removal of synthetic dyes from waste water. *A review. Environmental International*, 30(7), pp. 953-971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>
- Gadekar, M. R., & Ahammed, M. M. (2020). Use of water treatment residuals for colour removal from real textile dye wastewater. *Applied Water Science*, 10, 1-8. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01245-9>
- Hammood, Z. A., Chyad, T. F., & Al-Saedi, R. (2021). Adsorption performance of dyes over zeolite for textile wastewater treatment. *Ecological Chemistry and Engineering*, 28, 329-337. <https://doi.org/10.2478/eces-2021-0022>
- Haque, M. M., Haque, M. A., Mosharaf, M. K., & Marcus, P. K. (2021). Decolorization, degradation and detoxification of carcinogenic sulfonated azo dye methyl orange by newly developed biofilm consortia. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28(1), 793-804. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.11.012>
- Jiménez-Gómez, C. P., & Cecilia, J. A. (2020). Chitosan: a natural biopolymer with a wide and varied range of applications. *Molecules*, 25(17), 3981. <https://doi.org/10.3390/molecules25173981>
- Kannan, N., & Sundaram, M. M., (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—A comparative study. *Dyes and Pigments*, 51(1), 25-40. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(01\)00056-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(01)00056-0)
- Kant, R. (2012). Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*, 4(1), 22–26. doi:10.4236/ns.2012.41004
- Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Bhatti, H. N., & Nouren, S. (2018). Dyes adsorption using clay and modified clay: a review. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 395-407. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034>
- Kheddo, A., Rhyman, L., Elzagheid, M. I., Jeetah, P., & Ramasami, P. (2020). Adsorption of synthetic dyed wastewater using activated carbon from rice husk. *SN Applied Sciences*, 2, 1-14. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03922-5>
- Labidi, A., Salaberria, A. M., Fernandes, S. C., Labidi, J., & Abderrabba, M. (2019). Functional chitosan derivative and chitin as decolorization materials for methylene blue and methyl orange from aqueous solution. *Materials*, 12(3), 361. doi: 10.3390/ma12030361
- Lellis, B., Fávoro-Polonio, C.Z., Pamphile, J.A., & Polonio, J.C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3, 275-290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>
- Lim, C., Hwang, D. S., & Lee, D. W. (2021). Intermolecular interactions of chitosan: Degree of acetylation and molecular weight. *Carbohydrate Polymers*, 259, 117782. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117782>
- Lukum, A., Paramata, Y., Botutihe, D. N., Akume, J., Sukamto, K., & Paramata, A. R. (2020). Development of Bioadsorbent Chitosan from Shrimp Shell Waste to Mercury Absorption Efficiency. In IOP Conference Series, Earth and Environmental Science (Vol. 589, No. 1, p. 012018). IOP Publishing.
- Malviya, A., Jaspal, D., Sharma, P., & Dubey, A. (2015). Isothermal mathematical modeling for decolorizing water-A comparative approach. *Sustainable Environment Research*, 25, 53-58.
- Marszałek, J., & Żyła, R. (2021). Recovery of Water from Textile Dyeing Using Membrane Filtration Processes. *Processes*, 9(10), 1833. <https://doi.org/10.3390/pr9101833>
- Mittal, J. (2020). Permissible synthetic food dyes in India. *Resonance*, 25, 567–577. <https://doi.org/10.1007/s12045-020-0970-6>
- Nandanwar, P. M., Saravanan, D., Bakshe, P., & Jugade, R. M. (2022). Chitosan entrapped microporous activated carbon composite as a supersorbent for remazol brilliant blue R. *Materials Advances*, 3(13), 5488-5496. doi: 10.1039/D2MA00508E
- Ogugbue, C. J., & Sawidis, T. (2011). Bioremediation and detoxification of synthetic wastewater containing triarylmethane dyes by *Aeromonas hydrophila* isolated from industrial effluent. *Biotechnology research international*, 11, 967925. <https://doi.org/10.4061/2011/967925>
- Omer, A. M., Dey, R., Eltaweil, A. S., Abd El-Monaem, E. M., & Ziora, Z. M. (2022). Insights into recent advances of chitosan-based adsorbents for sustainable removal of heavy metals and anions. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(2), 103543. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103543>
- Pai, S., Kini, M.S., Mythili, R., & Selvaraj, R. (2022). Adsorptive removal of AB113 dye using green synthesized hydroxyapatite/magnetite nanocomposite. *Environmental Research*, 210, 112951. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112951>
- Queiroz, M. F., Teodosio Melo, K. R., Sabry, D. A., Sasaki, G. L., & Rocha, H. A. O. (2014). Does the use of chitosan contribute to oxalate kidney stone formation?. *Marine drugs*, 13(1), 141-158. <https://doi.org/10.3390/md13010141>

- Radwan, M. A., Farrag, S. A., Abu-Elamayem, M. M., & Ahmed, N. S. (2012). Extraction, characterization, and nematocidal activity of chitin and chitosan derived from shrimp shell wastes. *Biology and Fertility of Soils*, 48(4), 463-468. <https://doi.org/10.1007/s00374-011-0632-7>
- Rahangdale, D., Archana, G., & Kumar, A. (2016). Molecularly imprinted chitosan-based adsorbents for the removal of salicylic acid and its molecular modeling to study the influence of intramolecular hydrogen bonding of template on molecular recognition of molecularly imprinted polymer. *Adsorption Science & Technology*, 34(7-8), 405-425. doi: 10.1177/0263617416659490
- Raiyaan, G. I. D., Khalith, S. B. M., Sheriff, M. A., & Arunachalam, K. D. (2021). Bio-adsorption of methylene blue dye using chitosan-extracted from Fenneropenaeus indicus shrimp shell waste. *Journal of Aquaculture & Marine Biology*, 10(4), 146-150. <https://doi.org/10.15406/jamb.2021.10.00316>
- Ramaraju, B., Manoj Kumar Reddy, P., & Subrahmanyam, C. (2014). Low cost adsorbents from agricultural waste for removal of dyes. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33(1), 38-46. <https://doi.org/10.1002/ep.11742>
- Rápó, E., & Tonk, S. (2021). Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: a review of results from the last five years (2017-2021). *Molecules*, 26(17), 5419. <https://doi.org/10.3390/molecules26175419>
- Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31(7), 603-632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 77, 247-255. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8)
- Saha, T. K., Bhoumik, N. C., Karmaker, S., Ahmed, M. G., Ichikawa, H., & Fukumori, Y. (2010). Adsorption of methyl orange onto chitosan from aqueous solution. *Journal of Water Resource and Protection*, 2(10), 2969. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2010.210107>
- Saini, R. D. (2017). Textile organic dyes: polluting effects and elimination methods from textile waste water. *International Journal of Chemical Engineering Research*, 9(1), 121-136.
- Sakkayawong, N., Thiravetyan, P., & Nakbanpote, W. (2005). Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. *Journal of colloid and interface science*, 286(1), 36-42. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.020>
- Salman, J. M., Amrin, A. R., Hassan, F. M., & Jouda, S. A. (2015). Removal of congo red dye from aqueous solution by using natural materials. *Mesopotamia Environmental Journal*, 1(3), 82-89. <https://doi.org/10.1002/ep.11742>
- Samoila, P., Humelnicu, A. C., Ignat, M., Cojocaru, C., & Harabagiu, V. (2019). Chitin and Chitosan for Water Purification. In L. A. Broek, C. G. Boeriu & C. V. Stevens (Eds.), *Chitin and chitosan: Properties and applications* (pp. 429-460). John Wiley & Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781119450467.ch17>
- Shepherd, R., Reader, S., & Falshaw A. Chitosan functional properties. *Glycoconjugate Journal*, 14(4), 535-542.
- Soares, P. A., Silva, T. F., Manenti, D. R., Souza, S., Boaventura, R. A., & Vilar, V. J. (2014). Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 932-945. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1934-0>
- Sowmya, S. R., Madhu, G. M., Sankannavar, R., & Yerragolla, S. (2021). Adsorption using chitosan and nano zerovalent iron composite material for sustainable water treatment. *Materials Research Express*, 8(2), 024001. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abdb4d>
- Sutar, S., Patil, P., & Jadhav, J. (2022). Recent advances in biochar technology for textile dyes wastewater remediation: A review. *Environmental Research*, 209, 112841. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112841>
- Tehrani-Bagha, A. R., Mahmoodi, N. M., & Menger, F. M. (2010). Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. *Desalination*, 260(1-3), 34-38. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.004>
- Thirunavukkarasu, N., & Shanmugam, A. (2009). Extraction of chitin and chitosan from mud crab *Scylla tranquebarica* (Fabricius, 1798). *International Journal on Applied Bioengineering*, 4(2), 31-33.
- Uddin, M. J., Ampiw, R. E., & Lee, W. (2021). Adsorptive removal of dyes from wastewater using a metal-organic framework: A review. *Chemosphere*, 284, 131314. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131314>
- Wang, Y., Wohlert, J., Bergensträhle-Wohlert, M., Tu, Y., & Ågren, H. (2015). Molecular mechanisms for the adhesion of chitin and chitosan to montmorillonite clay. *RSC Advances*, 5(67), 54580-54588. <https://doi.org/10.1039/C5RA06424D>

- Wang, J., Yao, J., Wang, L., Xue, Q., Hu, Z., & Pan, B. (2020). Multivariate optimization of the pulse electrochemical oxidation for treating recalcitrant dye wastewater. *Separation and Purification Technology*, 230, 115851.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115851>
- WWF (2019). Guidelines for greening the textile sector in Viet Nam, 63.
- Yaseen, D. A. & Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International journal of environmental science and technology*, 16(2), 1193-122.
<https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z>
- Yusuf, M. (2019). *Synthetic dyes: a threat to the environment and water ecosystem*. In M. Shabbir (Ed.), *Textiles and clothing* (pp. 11-26), Scrivener Publishing LLC.
<https://doi.org/10.1002/9781119526599.ch2>
- Zhou, Y., Gao, B., Zimmerman, A.R., Fang, J., Sun, Y., Cao, X. (2013). Sorption of heavy metals on chitosan-modified biochars and its biological effects. *Chemical Engineering Journal*, 231, 512-518.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.036>
- Zia, Q., Tabassum, M., Gong, H., & Li, J. (2019). A review on chitosan for the removal of heavy metals ions. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 12(3), 103-128.
<https://doi.org/10.3993/jfbim00301>