

THÔNG BÁO KHOA HỌC

**CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ION Cr(VI) CỦA VẬT LIỆU CHITOSAN XÓP**

**FABRICATION AND INVESTIGATION OF Cr(VI) ADSORPTION CAPACITY OF POROUS CHITOSAN**

*Trần Quang Ngọc\*<sup>1</sup>, Trần Thị Phương Anh<sup>1</sup>,  
Hoàng Thị Trang Nguyễn<sup>1</sup>, Hoàng Thị Thu Thảo<sup>1</sup>,  
Huỳnh Trần Phôn<sup>1</sup>*

*Ngày nhận bài: 28/08/2019; Ngày phản biện thông qua: 26/12/2019; Ngày duyệt đăng: 30/12/2019*

**TÓM TẮT**

**TÓM TẮT**

*Chitosan thu được từ vỏ tôm và hạt nano SiO<sub>2</sub> thu được từ tro trấu đã được dùng để tổng hợp composite chitosan/SiO<sub>2</sub>. Vật liệu hấp phụ chitosan có cấu trúc xốp thu được bằng cách khử SiO<sub>2</sub> trong composite chitosan/SiO<sub>2</sub>. Khả năng hấp phụ ion Cr(VI) của vật liệu chitosan có cấu trúc xốp phụ thuộc vào tỉ lệ chitosan/SiO<sub>2</sub> dùng để chế tạo vật liệu, nhiệt độ và pH. Dung lượng hấp phụ ion Cr(VI) của vật liệu được xác định khoảng 5,99 mg/g.*

*Từ khóa: Chitosan, nanocomposite, nano SiO<sub>2</sub>, hấp phụ, kim loại nặng.*

**ABSTRACT**

*Chitosan obtained from shrimp shells and SiO<sub>2</sub> nanoparticles obtained from rice husk ash were used to synthesize chitosan/SiO<sub>2</sub> composites. Porous chitosan was obtained by removing SiO<sub>2</sub> in the chitosan/SiO<sub>2</sub> composite. The Cr(VI) adsorption capacity of porous chitosan depends on the rate of chitosan/SiO<sub>2</sub> used to make materials, temperature and pH. The Cr(VI) adsorption capacity of the material is determined to be about 5.99 mg/g.*

**1. ĐẶT VẤN ĐỀ**

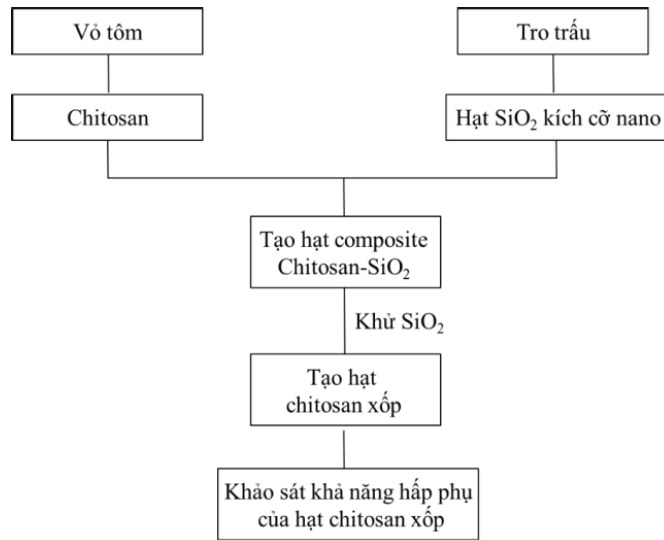
Chitosan là dẫn xuất của chitin, thành phần chủ yếu trong vỏ của các loại giáp xác như: cua, tôm, nhện, bọ cạp... Chitosan có ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: dược phẩm, mỹ phẩm, bao gói, hấp phụ... Với cấu trúc có chứa các nhóm chức -OH và -NH<sub>2</sub> nên chitosan có khả năng hấp phụ tốt, nhất là khả năng hấp phụ ion của các kim loại nặng [12,15]. Khả năng hấp phụ của chitosan phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: khối lượng phân tử, độ deacetyl, nhiệt độ, pH môi trường... [6, 8, 11]. Đặc biệt, cấu trúc của vật liệu hấp phụ chitosan có ảnh hưởng rất lớn đến khả năng hấp phụ. Chitosan có cấu trúc dạng hạt hấp phụ tốt

hơn rất nhiều so với dạng vảy [6,8,10] và khi làm tăng diện tích bề mặt của hạt chitosan bằng cách chế tạo chúng ở dạng xốp thì khả năng hấp phụ tăng mạnh [4,5,7,9,13]. Có thể chế tạo hạt chitosan xốp bằng nhiều phương pháp như dùng kỹ thuật pha đảo [4], tạo hạt khô mạng [7,9], phương pháp nhỏ giọt [13]...

Trong nghiên cứu này, vật liệu hấp phụ hạt chitosan có cấu trúc xốp được chế tạo bằng cách loại bỏ SiO<sub>2</sub> trong cấu trúc hạt composite chitosan/SiO<sub>2</sub> để tạo nên các lỗ xốp trên hạt chitosan. Đây là một phương pháp hoàn toàn mới.

Với định hướng ứng dụng trong xử lý nước thải, đặc biệt là nước thải chứa nhiều kim loại nặng, ion Cr(VI) được chọn để khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu.

<sup>1</sup> Bộ môn Hóa, Khoa Công nghệ thực phẩm, Trường Đại Học Nha Trang



Hình 1: Sơ đồ quy trình chế tạo vật liệu hấp phụ hạt chitosan có cấu trúc xốp

**II. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

**1. Nguyên vật liệu**

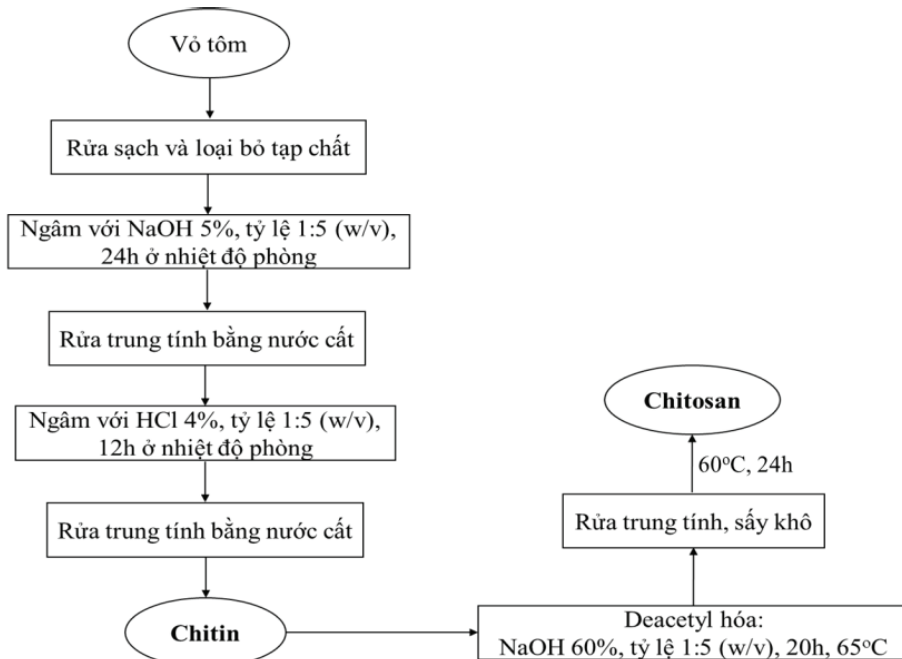
Vỏ tôm sẽ được thu nhận tại các nhà hàng hải sản ở Nha Trang, được bảo quản ở 4°C trong quá trình chuyển về phòng thí nghiệm. Vỏ trấu thu nhận tại nhà máy xay xát lúa ở

Diên Khánh, Khánh Hòa. Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu là các loại hóa chất tinh khiết.

**2. Cách tiến hành thí nghiệm**

**2.1. Chế tạo chitosan từ vỏ tôm phế liệu**

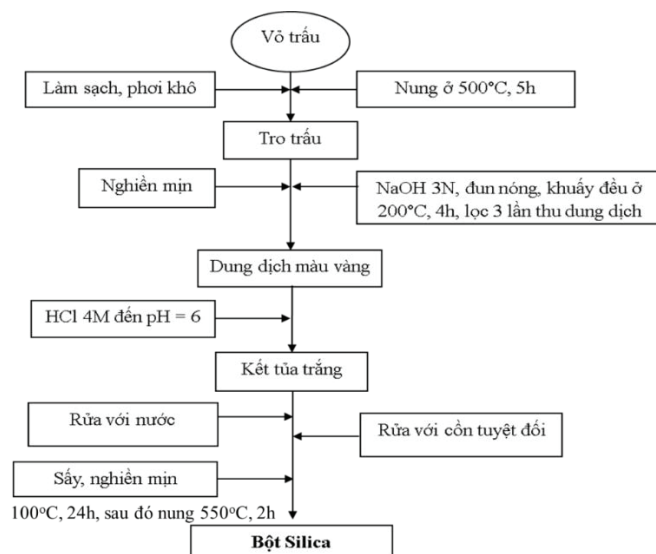
Chitosan được chế tạo từ vỏ tôm theo quy trình của Trang Sĩ Trung và cộng sự [1]:



Hình 2: Sơ đồ nghiên cứu tổng quát chế tạo chitosan từ vỏ tôm

**2.2. Tách SiO<sub>2</sub> từ tro trấu**

Hạt nano SiO<sub>2</sub> từ tro trấu theo quy trình của Nguyễn Trí Tuấn và cộng sự [2]:



**Hình 3: Sơ đồ quy trình tách SiO<sub>2</sub> từ tro vỏ trấu**

**2.3. Chế tạo composite chitosan/SiO<sub>2</sub> và vật liệu hấp phụ hạt chitosan xốp**

Cân 2g chitosan cho vào cốc chứa sẵn 150ml dung dịch acid acetic 2%, khuấy hỗn hợp bằng máy khuấy từ cho đến khi chitosan tan hoàn toàn. Trong một cốc khác, vừa cho từ từ 2 g SiO<sub>2</sub> vào 100ml dung dịch acid acetic 2% vừa khuấy đều trong khoảng 1 giờ, sau đó đem hỗn hợp đánh siêu âm trong 30 phút. Nhỏ từng giọt dung dịch SiO<sub>2</sub> vào dung dịch chitosan và khuấy đều trong thời gian 12 giờ để hỗn hợp đồng nhất. Sau đó, nhỏ từng giọt hỗn hợp vào cốc thủy tinh có chứa 500ml nước cất và khuấy mạnh trên bếp khuấy từ trong khoảng 2 giờ. Trung hòa hỗn hợp bằng NaOH 0,1N đến khi pH = 7, có kết tủa trắng xuất hiện. Lọc rửa kết tủa nhiều lần với nước cất. Kết tủa được mang đi sấy ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 12 giờ thu được composite chitosan/SiO<sub>2</sub>.

Kết tủa sau khi sấy khô được nghiền mịn, sau đó cho vào 150ml NaOH 3M và khuấy đều trên bếp khuấy từ trong 12 giờ để tách hoàn toàn SiO<sub>2</sub> ra khỏi kết tủa. Lọc rửa kết tủa nhiều lần với nước cất. Sau đó kết tủa được mang đi sấy ở nhiệt độ 60°C trong thời gian 6 giờ. Kết tủa sau khi sấy được nghiền mịn thu được vật liệu hấp phụ.

**2.4. Hấp phụ ion Cr(VI) bằng chitosan cấu trúc xốp**

Cân 0,2 g vật liệu hấp phụ cho vào 20 ml

dung dịch Cr(VI) có nồng độ 100mg/l. Khuấy hỗn hợp trên máy khuấy từ với tốc độ 700 vòng/phút trong khoảng thời gian xác định. Lọc thu dung dịch, lấy 5ml dung dịch cho vào bình định mức 100ml, sau đó tiến hành phản ứng tạo phức màu với diphenylcarbazine, định mức bằng nước cất đến vạch 100ml, để ổn định màu dung dịch từ 7-10 phút rồi tiến hành đo độ hấp phụ trên máy quang phổ UV-VIS để xác định nồng độ còn lại của Cr(VI) bằng phương pháp đường chuẩn.

**2.5. Phân tích cấu trúc vật liệu**

Hình thái học và kích thước hạt của SiO<sub>2</sub> thu được từ tro trấu được xác định bằng ảnh hiển vi điện tử quét tích hợp đầu dò EDS (SEM/EDS: JSM-6480LV&JED 2300, Jeol, Japan), tại Viện Công nghệ Nano, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh. Cấu trúc của vật liệu hấp phụ được phân tích bằng phổ hồng ngoại Fourier (Bruker Optics ALPHA FT-IR) tại Trung tâm Thí nghiệm thực hành, Trường Đại học Nha Trang.

**Phương pháp xử lý số liệu:**

Mỗi thí nghiệm được lặp lại 3 lần, lấy giá trị trung bình và dung phần mềm EXCEL 2013 để vẽ đồ thị và xử lý số liệu.

**III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**1. Chế tạo chitosan từ vỏ tôm**

Chitosan thu được có màu trắng ngà, có phân tử lượng trung bình M<sub>w</sub> = 183,8 kD. Độ

deacetyl hóa được xác định theo phương pháp quang phổ UV [14], DD = 84,7%. Hàm lượng tro và hàm lượng protein còn lại trong sản phẩm chitosan khá thấp, lần lượt là 0,98% và 0,93%. Có thể nói chitosan thu được có độ tinh khiết khá cao (trên 98%), có thể dùng để làm



Hình 3: Nano SiO<sub>2</sub>

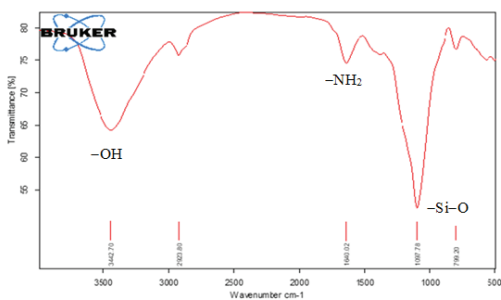
Từ hình ảnh SEM nhận thấy, SiO<sub>2</sub> thu được ở dạng các hạt nhỏ, đồng đều kết hợp lại với nhau tạo thành một cấu trúc xốp. Các hạt SiO<sub>2</sub> có kích thước trung bình khoảng 10-15 nm. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu nhóm tác giả Nguyễn Trí Tuấn và cộng sự [2].

**3. Khảo sát khả năng hấp phụ ion Cr(VI) của vật liệu hấp phụ chitosan có cấu trúc xốp**

**3.1. Ảnh hưởng của thành phần chitosan và silica đến khả năng hấp phụ của vật liệu**

**Bảng 1: Vật liệu hấp phụ chitosan chế tạo từ composite chitosan/SiO<sub>2</sub> có thành phần khác nhau**

Vật liệu hấp phụ	VLHP 1:0	VLHP 1:1	VLHP 1,5 :1	VLHP 2:1	VLHP 3:1	VLHP 4:1
Chitosan (g)	2,00	2,00	2,00	2,00	3,00	4,00
SiO <sub>2</sub> (g)	0	2,00	1,33	1,00	1,00	1,00
VLHP thu được (g)	1,96	1,81	1,80	1,81	2,54	3,60

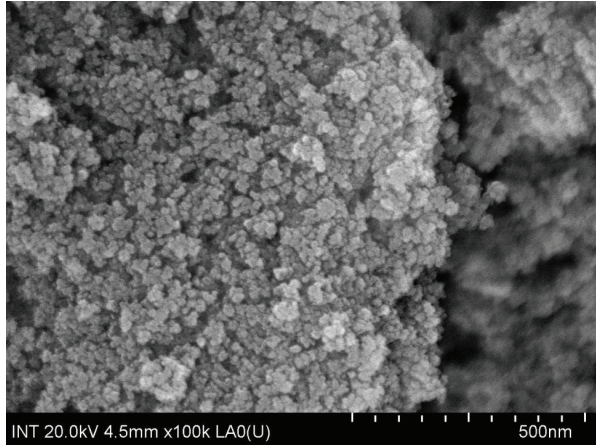


Hình 5: Phổ FT-IR của composit chitosan/SiO<sub>2</sub>

vật liệu hấp phụ.

**2. Tách nano silica từ tro trấu**

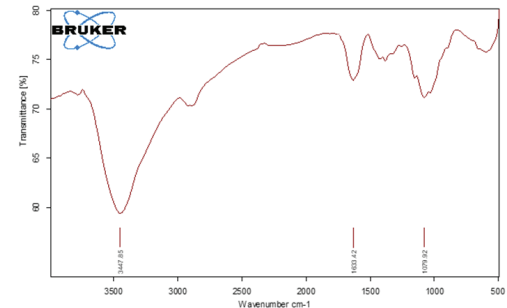
SiO<sub>2</sub> được tách ra từ tro trấu đạt hiệu suất 81%. Phân tích SiO<sub>2</sub> thu được (Hình 3) bằng kỹ thuật SEM cho kết quả trên Hình 4.



Hình 4: Ảnh SEM của nano SiO<sub>2</sub>

6 vật liệu hấp phụ (VLHP) chitosan có cấu trúc xốp đã được chế tạo từ chitosan và silica với tỉ lệ thành phần khác nhau (Bảng 1).

Nhằm xác định cấu trúc thành phần của composite chitosan/SiO<sub>2</sub> và đánh giá mức độ loại bỏ SiO<sub>2</sub> trong composite để thu được VLHP chitosan xốp, mẫu composite chitosan/SiO<sub>2</sub> và VLHP 1:1 đã được phân tích bằng phổ FT-IR. Kết quả thể hiện trên phổ đồ Hình 5 và Hình 6.



Hình 6: Phổ FT-IR của VLHP chitosan

Trên phổ đồ FT-IR của composite chitosan/SiO<sub>2</sub> (Hình 5) xuất hiện các mũi đặc trưng của các dao động liên kết trong chitosan và SiO<sub>2</sub>. Cụ thể, mũi 3442,70 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động nhóm -OH và mũi 1640,02 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động liên kết nhóm -NH<sub>2</sub> của chitosan, các mũi 1097,78 cm<sup>-1</sup> và 799,20cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động liên kết -Si-O- trong silica. Kết quả này chứng tỏ vật liệu composite thu được gồm 2 thành phần chitosan và SiO<sub>2</sub>. Kết quả phân tích VLHP chitosan (Hình 6) cho thấy các mũi đặc trưng cho dao động liên kết -Si-O- ở 1097 cm<sup>-1</sup> và 799 cm<sup>-1</sup> đã

biến mất chỉ còn lại các mũi đặc trưng của chitosan. Điều này chứng tỏ, đã loại bỏ được SiO<sub>2</sub> hoàn toàn ra khỏi composite chitosan/SiO<sub>2</sub> để tạo vật liệu chitosan có cấu trúc xốp.

Để xác định được tỉ lệ chitosan/SiO<sub>2</sub> cho VLHP tốt nhất, tiến hành quá trình hấp phụ ion Cr(VI) với 6 VLHP đã chế tạo. Quá trình hấp phụ được tiến hành ở điều kiện: 0,2g VLHP trong 20ml dung dịch Cr(VI) có nồng độ 100mg/l; pH = 5; nhiệt độ 35°C; thời gian hấp phụ 60 phút. Kết quả thu được thể hiện trong Bảng 2.

Kết quả thu được cho thấy VLHP 1:1 có

**Bảng 2: Ảnh hưởng của thành phần chitosan và silica đến khả năng hấp phụ của VLHP**

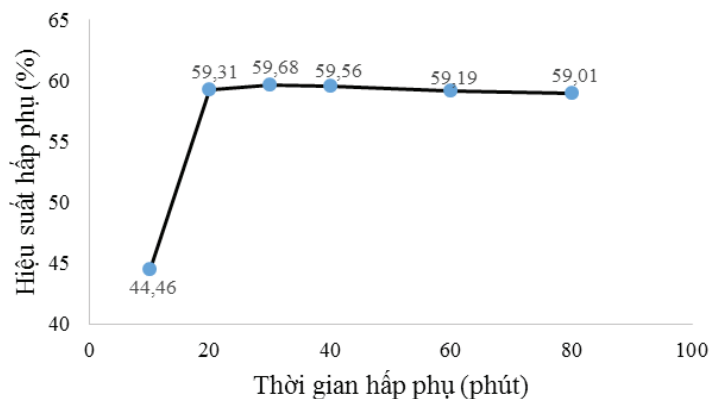
Vật liệu hấp phụ	VLHP 1:0	VLHP 1:1	VLHP 1,5:1	VLHP 2:1	VLHP 3:1	VLHP 4:1
Hiệu suất hấp phụ (%)	39,64	59,44	57,06	50,91	42,32	34,16
Dung lượng hấp phụ q(mg/g)	3,96	5,94	5,71	5,09	4,23	3,41

khả năng hấp phụ tốt nhất trong 6 VLHP. Hiệu suất hấp phụ đạt 59,44% và dung lượng hấp phụ đạt 5,94 mg/g. Điều này có thể giải thích bởi VLHP 1:1 có thành phần SiO<sub>2</sub> lớn nhất so với các VLHP còn lại nên khi ta tách SiO<sub>2</sub> ra khỏi composite chitosan/SiO<sub>2</sub> sẽ để lại nhiều lỗ trống nhất trên bề mặt hạt chitosan và làm cho vật liệu này có độ xốp lớn. VLHP có độ xốp càng cao thì diện tích bề mặt càng lớn và do đó khả năng hấp phụ sẽ càng tốt. Từ kết

quả này, VLHP 1:1 được chọn để khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố khác lên quá trình hấp phụ.

### 3.2. Xác định thời gian cân bằng hấp phụ

Để xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ, quá trình hấp phụ được tiến hành với VLHP 1:1 ở điều kiện: pH = 5; nhiệt độ 35 °C. Thời gian hấp phụ thay đổi tương ứng từ 10, 20, 30, 40, 60 và 80 phút. Kết quả thu được thể hiện trong Hình 7.



**Hình 7: Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến hiệu suất hấp phụ ion Cr(VI) của VLHP 1:1**

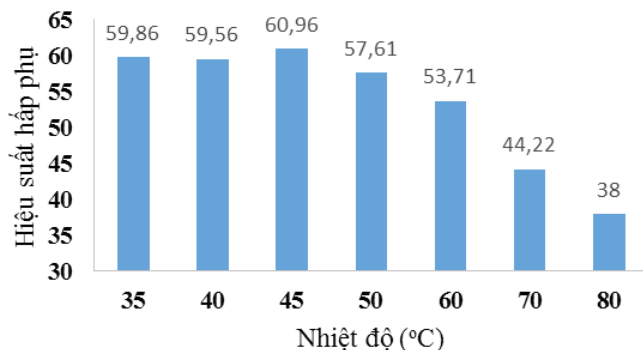
Kết quả thu được cho thấy quá trình hấp phụ xảy ra nhanh trong khoảng thời gian từ 10 đến 20 phút. Sau 20 phút hiệu suất hấp phụ đạt 59,3% và dung lượng hấp phụ đạt 5,93 mg/g. Nếu kéo dài thêm thời gian hấp phụ thì hiệu

suất hấp phụ tăng không đáng kể, thậm chí còn giảm nhẹ sau 60 phút hấp phụ. Như vậy có thể thấy rằng quá trình hấp phụ ion Cr(VI) xảy ra nhanh và đạt cân bằng hấp phụ sau 20 phút.

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ của vật liệu, quá trình hấp phụ

được tiến hành với VLHP 1:1 ở điều kiện: pH = 5; thời gian hấp phụ 20 phút; nhiệt độ hấp phụ thay đổi tương ứng từ 35 đến 80°C. Kết quả thu được thể hiện trong Hình 8.



Hình 8: Ảnh hưởng của nhiệt độ hấp phụ đến hiệu suất hấp phụ ion Cr(VI) của VLHP 1:1

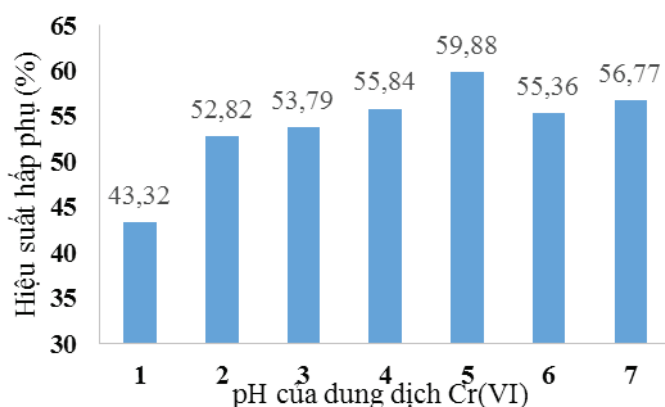
Kết quả thực nghiệm cho thấy nhiệt độ có ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ. Khi tăng nhiệt độ từ 35°C đến 45°C thì hiệu suất hấp phụ thay đổi không đáng kể. Hiệu suất hấp phụ bắt đầu giảm ở nhiệt độ trên 50°C và trên 60°C thì bắt đầu giảm mạnh. Khi tăng nhiệt độ thì chuyển động nhiệt của các phân tử và ion cũng tăng, đồng thời thúc đẩy quá trình khuếch tán ion đến bề mặt VLHP. Điều này sẽ làm thúc đẩy quá trình hấp phụ ion Cr(VI) lên bề mặt VLHP. Tuy nhiên, do hấp phụ là quá trình tỏa nhiệt cho nên khi tăng nhiệt độ quá cao, cân bằng hấp phụ chuyển dịch theo chiều giải hấp phụ. Ngoài ra chuyển động nhiệt quá mạnh

cũng thúc đẩy quá trình giải hấp phụ. Chính vì vậy, ở nhiệt độ cao thì hiệu suất hấp phụ giảm. Để đơn giản hóa quá trình thực hiện và giảm năng lượng tiêu tốn thì nhiệt độ thích hợp cho quá trình hấp phụ là 35°C.

3.4. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ

Để khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu, quá trình hấp phụ được tiến hành với VLHP 1:1 ở điều kiện: nhiệt độ 35°C; thời gian hấp phụ 20 phút; pH của dung dịch bị hấp phụ được điều chỉnh thay đổi tương ứng từ 1 đến 7. Kết quả thu được thể hiện trong trên Hình 9.

Trên mạch phân tử chitosan có chứa các



Hình 9: Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ ion Cr(VI) của VLHP 1:1

nhóm chức hoạt động -OH và -NH<sub>2</sub>. Các nhóm chức này có ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng hấp phụ của chitosan. Khi pH của

môi trường thay đổi, hoạt tính của các nhóm chức này cũng bị ảnh hưởng, nhất là nhóm -NH<sub>2</sub>. Vì vậy pH của môi trường sẽ có ảnh

hường trực tiếp đến khả năng hấp phụ của vật liệu chitosan. Ở môi trường pH = 5, vật liệu có khả năng hấp phụ tốt nhất với hiệu suất hấp phụ đạt 59,88%. Khả năng hấp phụ của vật liệu giảm trong môi trường có pH thấp. Kết quả này có thể được giải thích: điểm đẳng điện của chitosan phụ thuộc vào độ deacetyl hóa, thường có giá trị trong khoảng 5,0 – 6,0 [13], ở pH thấp chitosan bị proton hóa và mạch chitosan trở nên tích điện dương do đó làm giảm khả năng hấp phụ ion Cr(VI). Ở môi trường trung tính khả năng hấp phụ của vật liệu giảm nhẹ.

#### IV. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Vật liệu hấp phụ chitosan có cấu trúc xốp được chế tạo từ chitosan thu được từ vỏ tôm và SiO<sub>2</sub> từ tro trấu. Vật liệu hạt chitosan xốp

hấp phụ tốt ion Cr(VI). Khả năng hấp phụ của vật liệu phụ thuộc vào tỉ lệ thành phần chitosan và SiO<sub>2</sub> dùng để chế tạo, pH của môi trường và nhiệt độ. Vật liệu chế tạo từ composite chitosan/SiO<sub>2</sub> tỷ lệ 1/1 (w/w) có khả năng hấp phụ tốt nhất ở điều kiện pH = 5, nhiệt độ 35°C. Hiệu suất hấp phụ đạt 59,88 % (tương ứng với dung lượng hấp phụ 5,99 mg/g) sau 20 phút hấp phụ.

Cần tiến hành các nghiên cứu sâu hơn về cấu trúc của vật liệu hấp phụ. Ngoài ra cũng cần nghiên cứu đánh giá khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu.

#### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Nha Trang trong đề tài mã số TR2018-13-08.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

##### Tiếng Việt

1. Trang Sĩ Trung, Nguyễn Anh Tuấn, Trần Thị Luyến và Nguyễn Thị Hằng Phương, 2010. Chitin-chitosan từ phế liệu thủy sản và ứng dụng, NXB Nông nghiệp.
2. Nguyễn Trí Tuấn, Nguyễn Hữu Minh Phú, Hồ Ngọc Tri Tân, Phạm Thị Bích Thảo, Nguyễn Thị Kim Chi, Lê Văn Nhạn, Nguyễn Trọng Tuấn, Trịnh Xuân Anh, 2014. Tổng hợp hạt nano SiO<sub>2</sub> từ tro vỏ trấu bằng phương pháp kết tủa, *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ Phần A: Khoa học Tự nhiên, Công nghệ và Môi trường*, 32, 120-124.

##### Tiếng Anh

3. Ahmad B. Albadarin, Maurice N. Collins, Mu Naushad, Saeed Shirazian, Gavin Walker, C. Mangwandi, 2017. Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue”, *Chemical Engineering Journal*, 307(1), 264-272
4. FanZhao et al., 2007. Preparation of porous chitosan gel beads for copper(II) ion adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, 147 (1–2), 67-73.
5. Tzu-Yang Hsien et al., 1995. Effects of Acylation and Crosslinking on the Material Properties and Cadmium Ion Adsorption Capacity of Porous Chitosan Beads, *Separation Science and Technology*, 30(12).
6. Karthikeyan G., Anbalagan K. and Muthulakshmi Andal N., 2004. Adsorption dynamics and equilibrium studies of Zn(II) on ton chitosan, *Indian Academic of Science*, 116 (2), 119-127.

7. Yoshihide Kawamura et al., 1997. Breakthrough curve for adsorption of mercury (II) on polyaminated highly porous chitosan beads, *Water Science and Technology*, 35(7), 97-105.
8. Patchara Ketkangplu, Chanyut Phromdetphaiboon and Fuangfa Unob, 2005. Preconcentration of heavy metals from aqueous solution using chitosan flake, *Journal of scientific research*, Chulalongkorn University, 30 (1), 87-95.
9. Tae Young Kim et al., 2005. Adsorption equilibria of reactive dye onto highly polyaminated porous chitosan beads, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22 (5), 691–696.
10. Wan Ngah W.S., S. Ghani Ab and Hoon L. L., 2002. Comparative adsorption of lead(II) on flake and bead-types of chitosan, *Journal of Chinese Chemical Society*, 49, 625-628.
11. Wan Ngah W.S., Kamari A., Fatinathan S., P. W. Ng, 2006. Adsorption of chromium from aqueous solution using chitosan beads”, *Adsorption*, 12, 249-257.
12. W.S.Wan Ngah, L.C. Teong, M.A.K.M. Hanafiah, 2011. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review, *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1446-1456.
13. Amirali Popat, Jian Liu, Gao Qing (Max) Lu, Shi Zhang Qiao, 2012. A pH-responsive drug delivery system based on chitosancoated mesoporous silica nanoparticles”, *Journal of Materials Chemistry*, 22.
14. Gregory L. Rorrer et al., 1993. Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from wastewater, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32 (9), 2170–2178.
15. Tan, S. C., Khor, E., Tan, T. K., & Wong, S. M, 1998. The degree of deacetylation of chitosan: advocating the first derivative UV-spectrophotometry method of determination, *Talanta*, 45(4), 713-719.
16. Lei Zang, Yuexian Zeng, Zhengjun Cheng, 2016. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review, *Journal of Molecular Liquids*, 214, 175-191.