

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANOCOMPOZIT CÓ ĐỘ XÓP CAO TỪ CHITOSAN, HYDROXYAPATIT VÀ GRAPHENE ỨNG DỤNG HẤP PHỤ PHẨM NHUỘM VÀ CỐ ĐỊNH VI KHUẨN

PREPARATION OF HIGH POROUS NANOCOMPOSITE OF CHITOSAN, HYDROXYAPATITE AND GRAPHENE FOR DYE ADSORPTION AND BACTERIAL IMMOBILIZATION

Nguyễn Công Minh¹, Đinh Gia Nghi¹, Phạm Thị Đan Phượng²,
Trang Sĩ Trung², Hoàng Ngọc Cương³, Phạm Việt Nam⁴,
Phạm Anh Đạt², Nguyễn Văn Hòa^{2*}

¹Viện Công nghệ sinh học, Trường Đại học Nha Trang

²Khoa Công nghệ thực phẩm, Trường Đại học Nha Trang

³Khoa Công nghệ sinh học, Trường Đại học Bình Dương

⁴Khoa Thủy sản, Trường Đại học Công nghiệp thực phẩm TP. Hồ Chí Minh,

*Tác giả liên hệ: Nguyễn Văn Hòa (Email: hoanv@ntu.edu.vn)

Ngày nhận bài: 16/11/2021; Ngày phân biệt thông qua: 25/12 /2021; Ngày duyệt đăng: 31/12 /2021

TÓM TẮT

Mục tiêu của bài báo này là sử dụng các thành phần thu nhận được từ phế liệu thủy sản để chế tạo vật liệu tổ hợp nano có độ xốp cao định hướng ứng dụng hấp phụ phẩm nhuộm và cố định vi khuẩn. Vật liệu tổ hợp được chế tạo bằng phương pháp đơn giản sử dụng các thành phần chitosan, hạt hydroxyapatit kích thước nano và graphene. Trong đó, chitosan và hydroxyapatit thu nhận được tương ứng từ vỏ lột xác của tôm và xương cá tra. Vật liệu tổ hợp thu được ở dạng hạt có độ xốp cao và dễ dàng tách ra để tái sử dụng. Kết quả thử nghiệm cho thấy, khả năng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với methylene orange là 129,89 mg/g và hiệu suất hấp phụ đạt trên 98% sau 5 lần tái sử dụng. Ngoài ra, vật liệu tổ hợp có khả năng cố định vi khuẩn ở trạng thái ướt đạt 5,4 % sau 108 giờ. Kết quả thu được bước đầu cho thấy phế liệu thủy sản là nguồn nguyên liệu tiềm năng để sản xuất các vật liệu tổ hợp có tính năng ưu việt ứng dụng trong xử lý nước bị ô nhiễm.

Từ khóa: Chitosan, hydroxyapatit, graphene, cố định vi khuẩn, hấp phụ phẩm nhuộm, phế liệu thủy sản

ABSTRACT

This paper aims to use the components recovered from seafood by-products to fabricate high porous nanocomposites for dye adsorption and bacterial immobilization. The nanocomposites were prepared by a facile method using starting materials, including chitosan, hydroxyapatite nanoparticles, and graphene. Chitosan and hydroxyapatite were recovered from moulted shrimp shells and catfish bones, respectively. The as-prepared nanocomposites had a high porosity and could be separated easily for reuse. The results showed that the highest adsorption capacity of the nanocomposite for methylene orange was 129.98 mg/g and the adsorption efficiency was over 98% after five recycles. Besides, the obtained materials could immobilize over 5.4% bacteria for 108 h even under wet-state. These findings suggest seafood by-products as a potential source for preparation of advanced composites for wastewater treatment.

Keywords: Chitosan, hydroxyapatite, graphene, bacterial immobilization, dye adsorption, seafood by-products

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Sự ô nhiễm nước là một vấn đề toàn cầu và có ảnh hưởng trực tiếp đến con người cũng như hệ sinh thái [4]. Các chất gây ô

nhiễm phổ biến là các kim loại nặng và phẩm nhuộm, có nguồn gốc từ các hoạt động sản xuất công nghiệp như khai khoáng, sản xuất hóa chất, điện phân, dệt nhuộm [3].

Cho đến nay, đã có nhiều phương pháp xử lý nước bị ô nhiễm kim loại nặng và phẩm nhuộm như kết tủa, oxy hóa-khử, sử dụng màng lọc, phương pháp điện hóa, phương pháp sinh học và hấp phụ [13,8]. Trong đó, phương pháp hấp phụ được sử dụng rộng rãi nhất do có các ưu điểm như hiệu quả tốt, dễ thực hiện, chi phí thấp, thân thiện với môi trường [8]. Mặc dù đã có rất nhiều loại vật liệu hấp phụ khác nhau được chế tạo để xử lý nước ô nhiễm, tuy nhiên chế tạo một vật liệu hấp phụ có khả năng hấp phụ nhiều loại chất ô nhiễm hiệu quả, giá thành thấp, dễ dàng tái sử dụng vẫn là một thách thức với các nhà nghiên cứu. Trong bài báo gần đây [6], chúng tôi đã công bố vật liệu hấp phụ tổ hợp với thành phần có kích thước nano và có khả năng hấp thụ tốt ion Cu(II) và xanh methylene trong nước. Thành phần chính của vật liệu này là chitosan và hydroxyapatite và được thu nhận tương ứng từ vỏ lột xác của tôm và xương cá tra.

Bài báo này tiếp tục giới thiệu hiệu quả hấp phụ của vật liệu tổ hợp nano chứa các thành phần chitosan, hydroxyapatite và graphene trong hấp thụ methylene cam (MO) trong nước. Đồng thời, chúng tôi thử nghiệm sử dụng vật liệu trên để cố định một loại vi khuẩn có khả năng cắt mạch chitin được tách từ vỏ tôm.

II. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

1. Vật liệu

Chitosan (CTS, MW 150kDa, độ deacetyl khoảng 93%) được thu nhận từ vỏ lột xác của tôm thẻ chân trắng tại ao nuôi thâm canh thuộc trại Thực nghiệm Chính Mỹ, huyện Ninh Hòa, tỉnh Khánh Hòa [11]. Hydroxyapatit (HA, kích thước hạt khoảng 50 nm) được thu nhận từ xương cá tra theo Nam và cộng sự [10]. Graphene oxit (GO) điều chế từ graphite theo phương pháp Hummers có cải tiến [9]. Các hóa chất thí nghiệm đạt độ tinh khiết phân tích.

2. Điều chế hạt nanocompozit

Hạt nanocompozit được điều chế theo quy trình tối ưu trong công bố gần đây của chúng tôi [6]. Các bước bao gồm: (1) Hòa tan

hoàn toàn 0,5 g CTS vào 50 mL dung dịch axit axetic 1,0%. Sau đó, cho 0,5 g HA và 0,02 g GO vào dung dịch trên và đánh siêu âm trong 30 phút để phân tán đều các hạt HA và tấm GO, thu được dung dịch A. (2) Chuẩn bị dung dịch B có chứa dung dịch TPP 4% và dung dịch NaOH 5% theo tỷ lệ 3:1 (v/v). (3) Nhỏ giọt dung dịch A vào dung dịch B trong điều kiện khuấy từ 50 vòng/phút để tạo ra hạt nanocompozit. Hạt nanocompozit được rửa bằng nước cất cho đến trung tính, sấy khô, đo đạc các tính chất và sử dụng để hấp phụ, cố định vi khuẩn.

3. Các phương pháp phân tích

Hình dạng và tính chất bề mặt của hạt nanocompozit được xác định bằng kính hiển vi quét điện tử S-4800 của hãng Hitachi. Thành phần và tính chất kết tinh của hạt nanocompozit được đánh giá trên phổ nhiễu xạ tia X với nhiễu xạ kế X'Pert-PRO MPD của hãng PANalytical sử dụng tia chiếu xạ Cu K α ($\lambda = 1,54\text{\AA}$) với hiệu điện thế 40 kV và cường độ 40 mA, góc quét $4^{\circ} < 2\theta < 44^{\circ}$, bước quét $0,05^{\circ}$, tốc độ quét $1^{\circ}/\text{min}$, ở nhiệt độ 25°C . Cấu trúc hóa học của hạt nanocompozit được phân tích bằng phổ hấp phụ hồng ngoại Nicolet iS10 của hãng Thermo Scientific trong khoảng $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ với độ phân giải 16 cm^{-1} trong 32 lần quét sử dụng chất nền KBr.

4. Khảo sát khả năng hấp phụ methylene da cam (MO) trong nước

Hòa tan 0,05 g MO trong 500mL nước cất, thu được dung dịch MO nồng độ 100 mg/L. Từ đó, pha loãng tạo các dung dịch MO có nồng độ 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 và 50 mg/L. Đo quang phổ UV-vis (Hach, DR600, USA) ở bước sóng 465 nm và xây dựng đường chuẩn. Trong một thí nghiệm hấp phụ MO, cho 0,1 g hạt nanocompozit khô vào cốc thủy tinh chứa dung 100 mL dịch MO nồng độ 35 mg/L, lắc nhẹ và để yên trong 30 phút tại nhiệt độ phòng ($\sim 28^{\circ}\text{C}$). Sau đó, lọc tách các hạt nanocompozit, rửa 3 lần bằng nước cất, thu tất cả phần dịch lọc, tiến hành đo OD trên máy UV-Vis ở bước sóng 465 nm để xác định hàm lượng MO còn lại trong dung dịch. Dung lượng hấp phụ cân bằng trên khối

lượng chất hấp phụ (q_e , mg/g) được xác định theo phương trình sau [6]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Trong đó, C_0 là nồng độ ban đầu của MO (mg/L), C_e là nồng độ còn lại của MO trong dung dịch ở trạng thái cân bằng (mg/L), V và m tương ứng là thể tích dung dịch (L) và khối lượng chất hấp phụ (g). Hiệu quả hấp phụ được khảo sát trong các trường hợp ảnh hưởng của nồng độ MO ban đầu, thời gian hấp phụ, pH dung dịch và khả năng tái sử dụng vật liệu. Cân bằng hấp phụ được khảo sát theo hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir (phương trình (2)) và đẳng nhiệt Freundlich (phương trình (3)) dưới đây:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m}\right) + \left(\frac{1}{q_m}\right)C_e \quad (2)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right)\ln C_e \quad (3)$$

Trong đó, q_e và q_m tương ứng là dung lượng hấp phụ và dung lượng hấp phụ cực đại ở trạng thái cân bằng (mg/g), C_e là nồng độ còn lại của MO trong dung dịch ở trạng thái cân bằng (mg/L), K_L là hằng số Langmuir (L/mg), K_F là hằng số Freundlich (mg/g), $1/n$ là hằng số Freundlich đặc trưng cho sự không đồng nhất trên bề mặt của chất được hấp phụ.

5. Khảo sát khả năng cố định vi khuẩn

Phân lập vi khuẩn có khả năng cắt mạch chitosan:

Vỏ tôm lột thu nhận tại các ao nuôi tôm được ủ tăng sinh trong môi trường giàu chitosan sau đó lọc thu dịch và phân lập để thu nhận các chủng vi khuẩn trên môi trường TSA. Các chủng vi khuẩn đã phân lập được thử nghiệm khả năng cắt mạch chitosan để lựa chọn. Trong số đó, chủng vi khuẩn có khả năng cắt mạch chitosan mạnh nhất, *Bacillus sp.*, có một số đặc điểm hình thái và hoá sinh đặc trưng: khuẩn lạc có màu trắng sữa, hình tròn, trơn bóng, không có tâm; Tế bào có hình que, đầu tròn, đứng riêng lẻ hoặc tập hợp thành từng đám; Gram + (G+). Chủng vi

khuẩn lựa chọn được cấy tăng sinh trên môi trường TSB ở 37°C, lắc 150 vòng/phút trong 24 giờ để thu nhận dịch vi khuẩn với mật độ vi khuẩn khoảng $10^6 - 10^7$ CFU/ml.

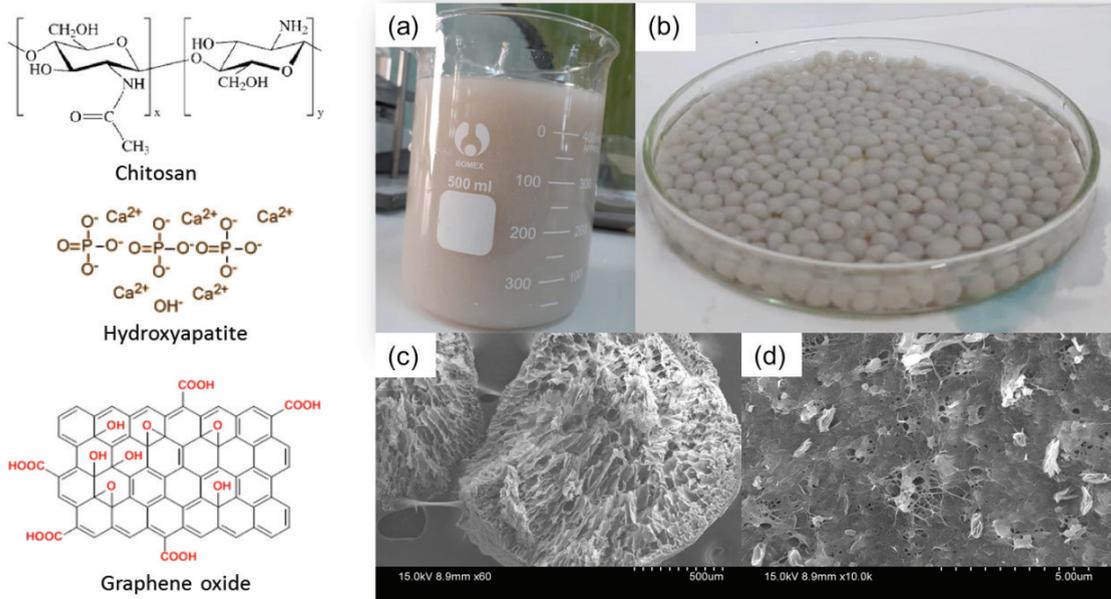
Cố định vi khuẩn trên hạt nanocompozit:

Ngâm hạt nanocompozit trong dịch chứa vi khuẩn trong 2 giờ. Sau thời gian ngâm, tách lấy hạt, rửa sạch bằng nước vô trùng và bảo quản trong bình thủy tinh có nắp đậy ở nhiệt độ 6 – 8°C. Sau khoảng thời gian xác định từ 12 đến 108 giờ, 5 hạt nanocompozit được lấy ra và cho vào 10 mL nước vô trùng, lắc 150 vòng/phút ở nhiệt độ phòng trong 30 phút. Cuối cùng, thu phần dịch và cấy trang trên môi trường TSA, ủ ở 37°C trong 24 giờ, đọc kết quả và xác định mật độ vi khuẩn.

III. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

1. Tính chất của vật liệu nanocompozit

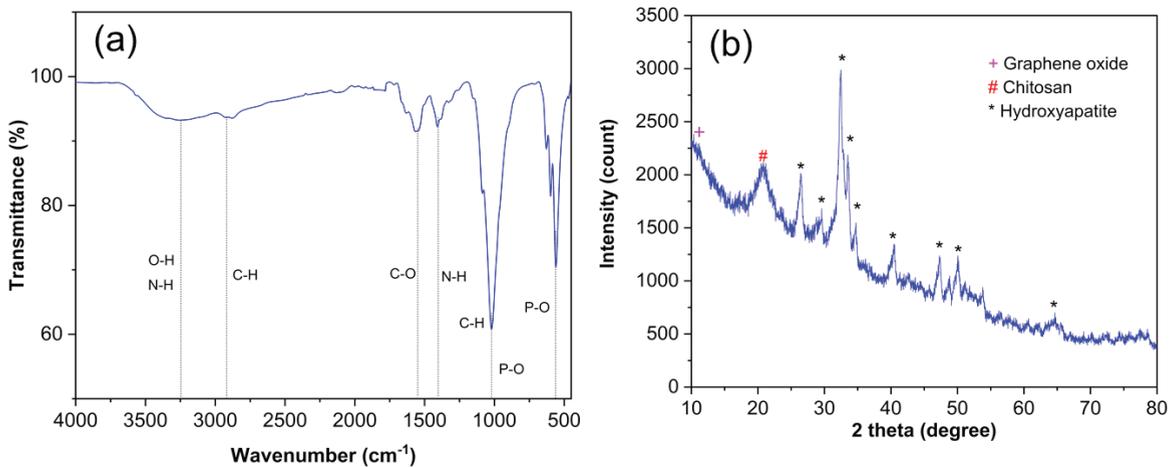
Hình 1a cho thấy hình ảnh về hỗn hợp chứa ba thành phần CTS, HA và GO có sự phân tán tốt trong toàn bộ thể tích. Sự phân bố tốt này là do CTS tan trong dung dịch và có tính chất tương tự chất làm bền đối với các hạt HA và tấm GO. Hơn nữa, trên bề mặt của GO có chứa các nhóm chức, có tính phân cực cao như -OH, -COOH, -CHO và =CO giúp cho sự phân tán tốt của GO trong nước. Sau khi tạo thành các hạt nanocompozit với kích thước đường kính trung bình khoảng 2 mm (Hình 1b), sự phân bố đồng đều và tương tác giữa các thành phần tạo nên cấu trúc xốp cao thể hiện trong hình ảnh chụp từ kính hiển vi điện tử quét với độ phân giải khác nhau (Hình 1c và 1d). Sự tạo thành cấu trúc xốp của vật liệu được giải thích do quá trình tạo hydrogel giữa CTS và TPP trong quá trình tạo hạt. Sau đó, quá trình sấy thăng hoa tạo cấu trúc xốp của aerogel. Hơn nữa, các tấm nano GO đã ngăn sự kết dính của các hạt HA và chuỗi polyme CTS, do đó giúp tạo cấu trúc xốp của vật liệu. Cấu trúc với độ xốp cao này sẽ tạo ra bề mặt tiếp xúc lớn với nhiều vị trí hoạt động, do đó sẽ tăng dung lượng hấp phụ các phân tử chất ô nhiễm trên vật liệu nanocompozit thu được.



Hình 1. Cấu trúc hóa học và hình ảnh hỗn hợp CTS, HA và GO (a) trước và (b) sau khi tạo hạt nanocompozit, (c,d) ảnh SEM của hạt nanocompozit có độ phân giải (c) × 60 lần và (d) × 10000 lần.

Hình 2 trình bày đặc điểm cấu trúc hóa học theo phổ biến đổi hồng ngoại Fourier (Hình 2a) và tính chất kết tinh theo phổ nhiễu xạ tia X (Hình 2b) của vật liệu nanocompozit thu được. Dựa trên các peak quan sát thấy trên các phổ này cho thấy sự có mặt của ba thành phần CTS, GO và HA trong vật liệu tổ hợp thu được. Cụ thể, các peak thể hiện các nhóm chức đặc trưng trong phân tử CTS, tấm GO và hạt HA tại

số sóng 3250 cm^{-1} (nhóm -OH và N-H), 2913 cm^{-1} (nhóm C-H), 1549 cm^{-1} (nhóm C-O), 1404 cm^{-1} (nhóm N-H), 1015 cm^{-1} (nhóm C-H và P-O) và 560 cm^{-1} (nhóm P-O). Phổ XRD cho biết các peak đặc trưng cho tính chất vô định hình của GO tại góc quét $2\theta\ 10,2^\circ$ và của CTS tại $2\theta\ 21,5^\circ$. Các peak sắc, nhọn đặc trưng cho độ kết tinh cao của HA và tương đồng với phổ chuẩn JCPDS-09-0432.



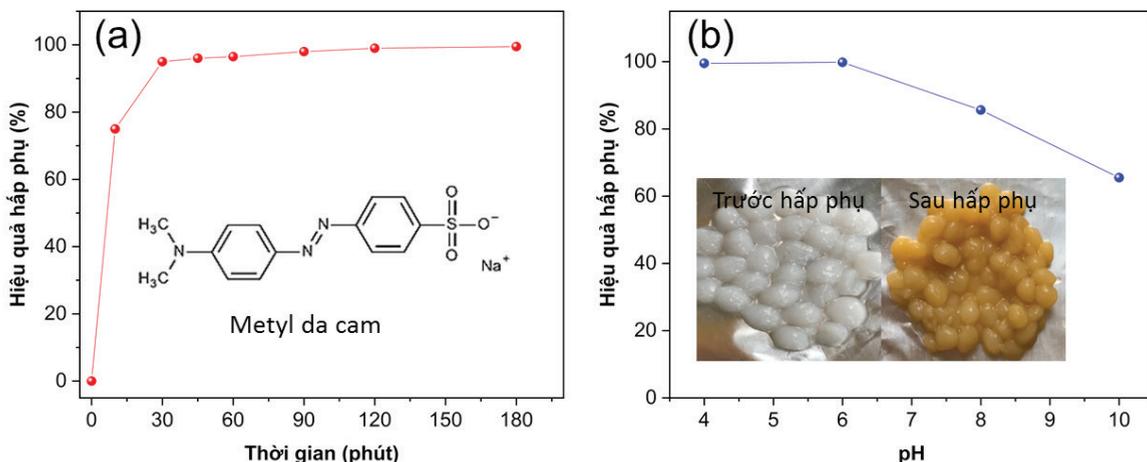
Hình 2. (a) Phổ chuyển đổi hồng ngoại Fourier và (b) phổ nhiễu xạ tia X của nanocompozit.

2. Hấp phụ methylene da cam bằng vật liệu nanocompozit

2.1. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ và pH của dung dịch

Hình 3a cho thấy khi tăng thời gian tiếp xúc thì hiệu quả hấp phụ MO của vật liệu tổng hợp tăng. Đặc biệt, dung lượng hấp phụ tăng

nhau và đạt dung lượng gần cực đại trong 30 phút đầu. Điều này có thể được giải thích do cấu trúc xốp cao của vật liệu, dẫn đến quá trình khuếch tán dễ dàng của các phân tử MO lên bề mặt của vật liệu. Vì vậy, cân bằng hấp phụ xảy ra nhanh chóng. Hiện tượng này cũng xảy ra trong các nghiên cứu trước đây [5, 7, 14, 15].



Hình 3. Ảnh hưởng của (a) thời gian tiếp xúc và (b) pH môi trường đến hiệu quả hấp phụ MO của nanocompozit. Điều kiện khảo sát: 100 mg nanocompozit, 100 mL dung dịch, nồng độ MO 35 mg/L.

Hình 3b trình bày ảnh hưởng của pH môi trường đến hiệu quả hấp phụ MO của nanocompozit. Kết quả cho thấy khi pH tăng từ 4 đến 10 thì hiệu quả hấp phụ giảm dần. Chúng tôi không khảo sát các giá trị pH thấp hơn vì chitosan sẽ bị hòa tan, mất cấu trúc tổ hợp xốp ở môi trường pH <4 [6,12]. Kết quả quan sát có thể được giải thích do các nhóm amin (-NH₂) trong phân tử chitosan bị

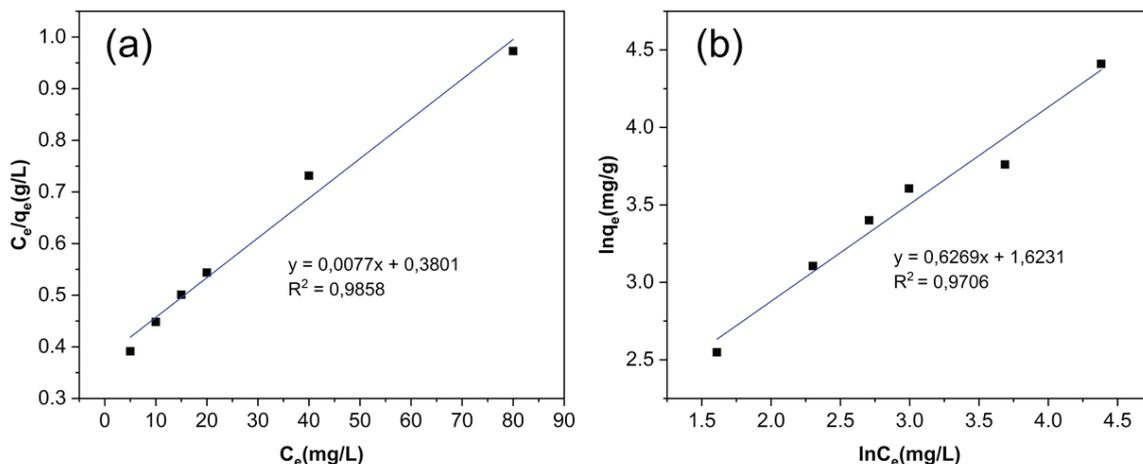
proton hóa tạo thành nhóm mang điện tích dương (-NH₃⁺) theo phương trình (4), do đó sẽ tương tác tốt với MO mang điện tích âm khi hòa tan trong nước (như cấu trúc mô tả trong Hình 3a) [1]. Ngược lại, trong môi trường có pH cao, các nhóm amin sẽ không bị proton hóa nên bề mặt mang điện tích âm, do cặp electron không liên kết trong nguyên tử nitơ.



2.2. Hấp phụ đẳng nhiệt và khả năng tái sử dụng chất hấp phụ

Các mô hình được sử dụng để khảo quá trình hấp phụ đẳng nhiệt là Langmuir và Freudlich. Mô hình Langmuir xem quá trình hấp phụ các phân tử chất tan ở nồng độ thấp, tạo thành một lớp đơn trên một bề mặt đồng nhất. Trong khi mô hình Freudlich là mô hình thực nghiệm, áp dụng với dung dịch có nồng độ chất tan trung bình và cao, các phân tử được hấp phụ trên một bề mặt không đồng nhất [8]. Kết quả khảo sát được trình bày trong Hình 4 và Bảng 1. Cả

hai mô hình đều cho thấy sự tương thích với giá trị thực nghiệm với hệ số hồi quy R² > 0,97 và độ lệch chuẩn SD < 0,1. Trong đó, mô hình Langmuir (R² = 0,9858, SD = 0,0289%) cho thấy sự phù hợp hơn so với mô hình Freudlich (R² = 0,9706, SD = 0,1204%). Ngoài ra, số liệu từ mô hình Langmuir trong Bảng 1 cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại thu được là 129,89 mg/g. Điều này chứng tỏ vật liệu thu được có độ hấp phụ tốt so với các vật liệu nền chitosan trong các nghiên cứu trước đây thể hiện ở Bảng 2.



Hình 4. Đồ thị và thông số của đường đẳng nhiệt (a) Langmuir và (b) Freundlich. Điều kiện hấp phụ: thời gian tiếp xúc 120 phút, 100 mg nanocompozit, 100 mL dung dịch, pH 6.

Bảng 1. Các thông số thu được theo các mô hình đẳng nhiệt khi hấp phụ MO trên vật liệu CTS/GO/HA

Mô hình đẳng nhiệt Langmuir					Mô hình đẳng nhiệt Freundlich				
R ²	K _L (L/mg)	q _m (mg/g)	χ ²	SD (%)	R ²	K _F (L/mg)	n	χ ²	SD (%)
0,9858	0,0203	129,89	0,0010	0,0289	0,9706	5,0687	1,5951	0,0145	0,1204

Bảng 2. So sánh dung lượng hấp phụ MO cực đại của một vật liệu chitosan khác nhau

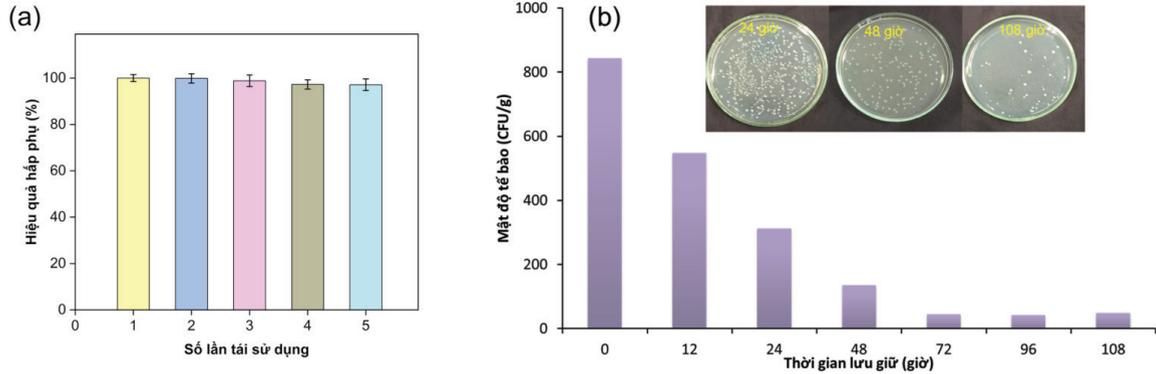
Vật liệu hấp phụ	Dung lượng hấp phụ (mg/g)	Tham khảo
Tổ hợp Al ₂ O ₃ /chitosan	35,31	[14]
Cross-linked chitosan	89,29	[7]
Chitosan	34,83	[12]
Màng Chitosan/PVA/Zeolite	153,00	[5]
Tổ hợp γ-Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ /chitosan	34,29	[15]
Chitosan	34,83	[12]
Tổ hợp HA-CTS-Montmorillonite	137,50	[16]
Tổ hợp PVA/HA	14,704	[17]
Tổ hợp RGO/HA	49,14	[18]
Tổ hợp chitosan/GO/HA	129,89	Nghiên cứu này

Hình 5a mô tả khả năng tái sử dụng của vật liệu thu được. Quá trình giải hấp như sau: sau khi hấp phụ MO, các hạt nanocompozit được tách và rửa bằng dung dịch H₂SO₄ 0,1 M đến khi dung dịch rửa thu được không màu.

Các hạt được sấy khô chân không và tái sử dụng. Dung dịch rửa rải được đem phân tích xác định hàm lượng MO. Kết quả cho thấy, hiệu quả hấp phụ đạt trên 98% sau 5 lần hấp phụ và giải hấp. Sự giảm một phần dung lượng

hấp phụ có thể do một số phân tử MO vẫn còn tồn tại trong thể tích của vật liệu hấp phụ chưa được giải hấp hoàn toàn. Hiện tượng này cũng quan sát được trong nghiên cứu trước đây [2]. Một điều đáng lưu ý đó là vật liệu hấp phụ

nanocompozit tồn tại dưới dạng các hạt nên dễ dàng tách và tái sử dụng. Các tính chất này gợi mở tiềm năng lớn khi ứng dụng vật liệu tổ hợp thu được làm chất hấp phụ MO trong nước trong thực tế.



Hình 5. (a) Hiệu quả hấp phụ sau các lần tái sử dụng, (b) đồ thị biểu diễn mật độ tế bào vi khuẩn theo thời gian lưu giữ và hình ảnh vi khuẩn sau thời gian lưu giữ khác nhau trong môi trường nuôi cấy.

3. Cố định vi khuẩn trên vật liệu nanocompozit

Hình 5b cho thấy mật độ tế bào vi khuẩn phân giải chitin/chitosan lưu giữ trên hạt nanocompozit theo thời gian. Kết quả cho thấy mật độ tế bào vi khuẩn giảm dần theo thời gian. Cụ thể, số vi khuẩn bám dính trên hạt khi lưu giữ là 843 CFU/g, giảm xuống 314 và 136 CFU/g sau 24 và 48 giờ. Tuy nhiên, từ 72 đến 108 giờ thì mật độ vi khuẩn hầu như không thay đổi. Số lượng vi khuẩn giảm nhanh có thể do trạng thái lưu giữ là trạng thái ướt. Do vậy, chúng tôi đang tiến hành thử nghiệm cho vi khuẩn bám dính sau đó sấy đông khô và cho kết quả rất khả quan. Các khảo sát cần được hoàn thiện và sẽ công bố trong thời gian tới.

IV. KẾT LUẬN

Vật liệu tổ hợp dạng hạt chứa 3 thành phần CTS, GO và HA được điều chế bằng

một phương pháp đơn giản ở nhiệt độ phòng. Trong đó, CTS và HA được thu nhận tương ứng từ vỏ tôm và xương cá. Sản phẩm tổ hợp thu được có độ xốp cao và có khả năng hấp phụ phẩm nhuộm metyl da cam trong thời gian tiếp xúc ngắn (khoảng 30 phút) với dung lượng hấp phụ cực đại 129,89 mg/g. Ngoài ra, dựa trên các kết quả thử nghiệm bước đầu cho thấy vật liệu tổ hợp thu được có thể sử dụng làm giá thể để cố định và lưu giữ vi khuẩn phân giải chitin. Tuy nhiên, cần có các nghiên cứu tiếp theo để định danh và khảo sát khả năng lưu giữ trong điều kiện tối ưu trước khi có thể ứng dụng trong thực tế.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2019-TSN-562-14.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Alves D.C. S., Healy B., Pinto I.A.A., Cadaval T.S.A.J. and Breslin C.B. (2021), "Recent developments in chitosan-based adsorbents for the removal of pollutants from aqueous environments", *Molecules*, 26, pp.594.
- [2]. Bao S., Wu D., Wang Q. and Su T. (2014), "Functional elastic hydrogel as recyclable membrane for the adsorption and degradation of methylene blue", *PLoS ONE* 9, pp.e88802.

- [3]. Candido I.C.M., Soares J.M.D., Barbosa J.A.B. and Oliveira H.P. (2019), “Adsorption and identification of traces of dyes in aqueous solutions using chemically modified eggshell membranes”. *Bioresource Technology Reports*, 7, pp.100267-100277.
- [4]. Dutt M.A., Hanif M.A., Nadeem F. and Bhatti H.N. (2020), “A review of advances in engineered composite materials popular for wastewater treatment”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, pp.104073.
- [5]. Habiba U., Siddique T.A., Ji J., Lee L., Joo T.C., Ang B.C. and Affi A.M. (2018), “Adsorption study of methyl orange by chitosan/polyvinyl alcohol/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane”, *Carbohydrate Polymers*, 191, pp.79-85.
- [6]. Hoa N.V., Minh N.C., Cuong H.N., Dat P.A., Nam P.V., Viet P.H.T., Phuong P.T.D. and Trung T.S. (2021) “Highly porous hydroxyapatite/graphene oxide/chitosan beads as an efficient adsorbent for dyes and heavy metal ions removal”, *Molecules*, 26, pp. 6127.
- [7]. Huang R., Liu Q., Huo J. and Yang B. (2017), “Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan”, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, pp.24-32.
- [8]. Kyzas G.Z. and Bikiaris D.N. (2015), “Recent modifications of chitosan for adsorption applications: A critical and systematic review”. *Marine Drugs*, 13, pp.312–337.
- [9]. Marcano C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W. and Tour J.M. (2010), “Improved synthesis of graphene oxide”, *ACS Nano*, 4, pp.4806-4814.
- [10]. Nam P.V., Hoa N.V. and Trung T.S. (2019), “Properties of hydroxyapatites prepared from different fish bones: A comparative study”, *Ceramics International*, 45, pp.20141-20147.
- [11]. Phuong P.T.D., Trung T.S., Minh N.C., Bao H.N.D., Stevens W.F. and Hoa N.V. (2021) “Valorization of heavy waste of modern intensive shrimp farming as a potential source for chitin and chitosan production”, *Waste and Biomass Valorization*, in press. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01557-0>.
- [12]. Saha T.K., Bhoumik N.C., Karmaker S., Ahmed M.G., Ichikawa H. and Fukumori Y. (2010), “Adsorption of methyl orange onto chitosan from aqueous solution” *Journal of Water Resource and Protection*, 2, pp.898-906.
- [13]. Wu F.C., Tseng R.L. and Juang R.S. (2010) “A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals”, *Journal of Environmental Management*, 91, pp. 798-806.
- [14]. Zhang J., Zhou Q. and Ou L. (2012), “Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of methyl orange from aqueous solution by chitosan/alumina composite”. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57, pp.412–419.
- [15]. Zhu H., Jiang R. and Xiao L. (2009), “Adsorption of an anionic azo dye by chitosan/kaolin/ γ -Fe₂O₃ composites”, *Applied Clay Science*, 48, pp.522-526.
- [16]. Joudi M., Nasserlah H., Hafdi H., Mouldar J., Hatimi B., El Mhammedi M.A., Bakasse M. (2020), “Synthesis of an efficient hydroxyapatite–chitosan–montmorillonite thin film for the adsorption of anionic and cationic dyes: adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic study”, *SN Applied Sciences*, 2, pp.1078-1091.
- [17]. Guan Y., Cao W., Guan H., Lei X., Wang X., Tu Y., Marchetti A., Kong X. (2018), “A novel polyalcohol-coated hydroxyapatite for the fast adsorption of organic dyes”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 548, pp. 85-91.
- [18]. Karthikeyan P., Elanchezhian S.S.D., Banu H.A.T., Farzana M.H., Park C.M. (2021), “Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite-reduced graphene oxide (1D–2D) hybrids with enhanced selective adsorption properties for methyl orange and hexavalent chromium from aqueous solutions”, *Chemosphere*, 276, pp. 130200.