

Removal of basic violet 16 dye from aqueous solutions by using chitosan extracted from shrimp shells

ABSTRACT

Background & Objective: Textile effluents contain significant amounts of toxic and organic pollutants. Due to health risks such as carcinogenic and mutagenic effects, discharge of this kind wastewater to water resources can lead to health impacts. The aim of this study was to survey the efficiency of Chitosan derivative in removal of basic dyes violet16 from aqueous solutions.

Materials & Methods: In this study the influence of different parameters including contact time, initial dye concentration, adsorbent concentration, and PH, was studied. Residual of dye concentration was measured using a spectrophotometer set in 545 nm wavelength. Adsorption data was described by Langmuir and Freundlich isotherms and kinetic reactions.

Results: The results showed that increasing contact time and adsorbent dose enhances dye removal rates for this adsorbent. By decreasing initial concentration of dye, removal rates increased. In optimal conditions, Chitosan derivatives were able to remove dye 68 percent respectively. For this adsorbents optimum pH was obtained 10. According to the results, adsorption process for both adsorbents was determined by Freundlich isotherm by $R^2 > 0.98$. Dye absorption kinetic of both adsorbents followed pseudo second degree by $R^2 > 0.98$.

Conclusion: the results showed that Chitosan derivative can be applied as an efficient adsorbent for removal basic violet 16 dye from aqueous solutions.

Keywords: Basic violet dye; shrimp shells; aqueous solutions

► **Citation:** Ahmaditabar, A. Dehghani, M. Izadpanah, F. Removal of basic violet 16 dye from aqueous solutions by using chitosan extracted from shrimp shells. *Iranian Journal of Research in Environmental Health*. Fall 2015;1 (3) : 186-192.

Amin Ahmaditabar

Msc, Tehran University of Medical Sciences, School of Public Health, Department of Environmental Health Engineering, Tehran, I.R.Iran.

Mohammad Hadi Dehghani

*Professor, Tehran University of Medical Sciences, School of Public Health, Department of Environmental Health Engineering, Tehran, I.R.Iran. (Corresponding author).
Email: hdehghani@tums.ac.ir

Faezeh Izadpanah

Msc, Tehran University of Medical Sciences, Institute for Environmental Research, Center for Air Pollution Research, Tehran, I.R.Iran

Received: 04 August 2015

Accepted: 09 December 2015

بررسی حذف رنگزای بازیک بنفش ۱۶ از محلول‌های آبی توسط کیتوزان استخراج شده از ضایعات میگو

چکیده

زمینه و هدف: پساب صنایع نساجی حاوی مقدار قابل توجهی از آلاینده‌های سمی و آلی می‌باشد. به علت خطرات بهداشتی از قبیل سرطان‌زایی و جهش‌زایی، تخلیه این دسته فاضلابها در منابع آبی می‌تواند مخاطرات بهداشتی دربرداشته باشد. هدف از این تحقیق، بررسی کارآیی حذف رنگزای بازیک بنفش ۱۶ (BV۱۶) از محلول‌های آبی با استفاده از کیتوزان استخراج شده از ضایعات میگو می‌باشد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تاثیر پارامترهای مختلف از قبیل زمان تماس، غلظت اولیه رنگزا، غلظت جاذب و pH بر روی میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت. غلظت باقیمانده رنگزا با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۵۴۵ nm قرائت شد. داده‌های جذب با ایزوترم‌های لانگمیر، فروندلیخ و سینتیک‌های واکنش شرح داده شدند.

یافته‌ها: نتایج نشان داد با افزایش زمان تماس و افزایش دوز جاذب، میزان حذف رنگ توسط جاذب افزایش و با کاهش غلظت اولیه رنگزا، میزان حذف افزایش یافت. بر طبق نتایج بدست آمده، جذب رنگزا بر روی این جاذب از ایزوترم فروندلیخ با $R^2 > 0.99$ تبعیت می‌کند.

نتیجه گیری: نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که میتوان از کیتوزان استخراج شده از ضایعات میگو به عنوان یک جاذب نسبتاً کارآمد جهت حذف رنگزای بازیک بنفش ۱۶ در محلول‌های آبی استفاده نمود. **کلیدواژه‌ها:** رنگزای بازیک بنفش ۱۶، ضایعات میگو، محلول‌های آبی

امین احمدی تبار

کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

محمد هادی دهقانی

* استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
(نویسنده مسئول)

Email:hdehghani@tums.ac.ir

فائزه یزد پناه

کارشناس ارشد پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۵/۱۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۹/۱۸

◀ **استناد:** احمدی تبار، ا. دهقانی، م. یزدپناه، ف. بررسی حذف رنگزای بازیک بنفش ۱۶ از محلول‌های آبی توسط کیتوزان استخراج شده از ضایعات میگو. *فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط*. پاییز ۱۳۹۴: ۱۸۶-۱۹۲.

مقدمه

امروزه تولید روز افزون مواد شیمیایی و پایدار صنعتی از جمله رنگ ها و حضور این مواد در پساب های صنعتی یکی از مخاطرات زیست محیطی در سطح جهانی می باشد. صنایع مختلف از جمله صنایع تولید منسوجات، کاغذ، لاستیک، پلاستیک، چرم، لوازم آرایشی و بهداشتی، غذا و دارو از رنگ برای تولیدات خود استفاده می کنند. مطالعات نشان داده اند که سالانه بیش از 5×10^7 تن و حدود ۱۰۰۰۰۰ نوع رنگزا در جهان ساخته می شود. یکی از نکات مهم و قابل توجه درباره رنگزها، جلوگیری از نفوذ نور به درون آب بوده بطوری که سبب کاهش فتوستنز در جلبک ها شده و چرخه غذایی را تحت تاثیر قرار می دهد. بایستی به این امر نیز توجه کرد که رنگزها در دماهای بالا و حضور نور، پایدار بوده و می توانند مدت زمان زیادی را در محیط باقی بمانند (۱-۶).

یک نوع از این رنگزها، رنگزای بازیگ بنفش ۱۶ (BV۱۶) بوده که در آب بسیار محلول و غیر فرار می باشد. رنگ آن بنفش مایل به قرمز روشن بوده و در دسته رنگزهای کاتیونی استیلین جای می گیرد. این رنگزا خطرناک و سمی محسوب می شود و اگر توسط انسان و یا حیوانات بلعیده شود باعث بروز حساسیت، واکنش بر روی پوست و چشم، حمله گاستروآنتریت، حمله تنفسی، سرطان زایی، سمیت برای دستگاه تناسلی و سیستم عصبی خواهد شد (۲، ۳).

از روش هایی که برای حذف رنگزها استفاده می شود می توان به روش های فیزیکی شیمیایی، بیولوژیکی و شیمیایی اشاره نمود که روش هایی مانند ترسیب، شناورسازی، تبادل یونی، جذب سطحی، اکسیداسیون با استفاده از کلر، ازن و یا سایر روش های پیشرفته اکسیداسیون مانند الکترواکسیداسیون، فنتون، فتوکاتالیست، ترکیبی از این روشها (الکتروفنتون، فتو-الکتروکاتالیست)، روش های غشایی مانند اسمز معکوس، تجزیه بیولوژیکی هوازی، بی هوازی، انوکسیک و بیوجذب توسط باکتری ها و قارچ ها را شامل می شوند (۷، ۸). از میان روش های ذکر شده، جذب سطحی به دلیل سهولت کاربرد و کارایی بالا یکی

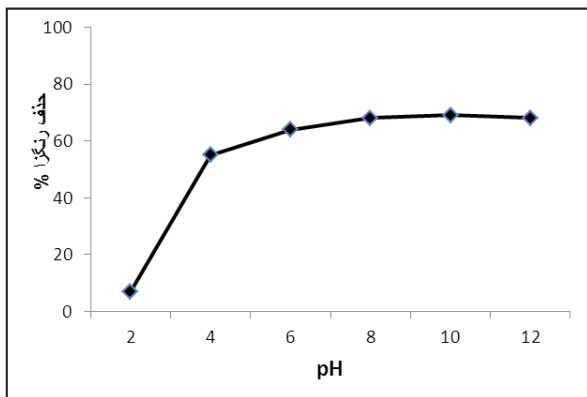
از بهترین و پرکاربردترین روش های پذیرفته شده برای حذف رنگزها می باشد (۹). برای جذب سطحی رنگزها از جاذب هایی مانند زغال سنگ، کیتین و کیتوزان، جاذب های پلیمری، سیوس برنج و غیره استفاده شده است (۱۰-۱۲). در این بین، بیشترین کاربرد را کربن فعال به عنوان جاذب داشته ولی دارای معایبی است که از آن جمله می توان به هزینه تولید و تصفیه بالا اشاره نمود.

امروزه بیشتر محققین بدنبال بهینه سازی جذب و استفاده از جاذب های جدید با ظرفیت جذب بالا و هزینه پایین می باشند که از این جمله می توان زائادات بیولوژیکی و شیلات مانند ضایعات میگو را نام برد. با توجه به اینکه حدود ۵۰٪ از وزن میگو را پوسته غیر قابل استفاده و زائد تشکیل می دهد، در نتیجه سالانه مقادیر بسیار زیادی پوسته میگو دفع می گردد. جاذب بدست آمده از پوسته میگو تاکنون برای جذب مواد گوناگونی از جمله انواع آفت کش ها، فنل و کروم استفاده شده و نتایج موفقیت آمیزی به همراه داشته است (۱۰-۱۳). در این مطالعه برای حذف رنگزای مورد اشاره از کیتوزان استخراج شده از ضایعات میگو استفاده گردیده است. متغیرهای مورد مطالعه در این تحقیق عبارتند از: غلظت رنگزا، دوز جاذب، زمان تماس و pH.

مواد و روش ها

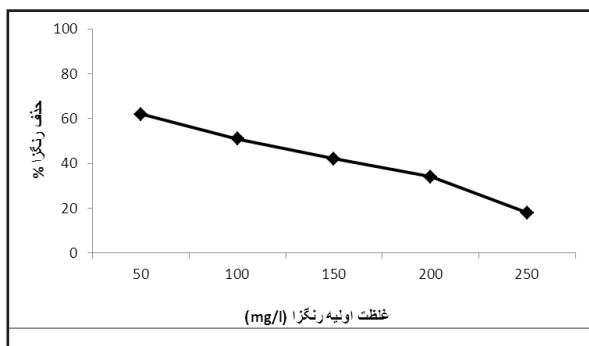
تحقیق حاضر که یک مطالعه تجربی-مقطعی می باشد در یک سیستم ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی در آزمایشگاه شیمی محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران انجام گرفته است. رنگزای BV۱۶ از شرکت الوان ثابت همدان و بقیه مواد مورد استفاده از جمله اسیدسیتریک، اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم از شرکت مرک آلمان تهیه گردیدند. این رنگزا دارای فرمول شیمیایی $C_{23}H_{29}C_{1}N_2$ و وزن مولکولی ۳۶۸/۵ گرم در مول می باشد. همچنین پودر کیتوزان با محلول ۴۵ درصد هیدروکسید سدیم به نسبت ۱۰:۱ مخلوط گردید.

متغیرهای مورد نظر در این مطالعه عبارت بودند از: زمان



شکل ۲: تاثیر pH بر کارایی حذف رنگزا (دوز جاذب ۱ g/l، غلظت رنگزا ۵۰ mg/l، زمان تماس ۲۰۰ دقیقه)

تاثیر غلظت بر کارایی حذف رنگزا (دوز جاذب ۱ g/l، زمان تماس ۲۰۰ دقیقه، pH ۱۰) در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان داد افزایش غلظت اولیه رنگزا (۲۰۰ میلی گرم در لیتر) سبب کاهش کارایی فرآیند به ۳۴ درصد حذف و در غلظت ۲۵۰ میلی گرم در لیتر به ۱۸ درصد می‌رسد.



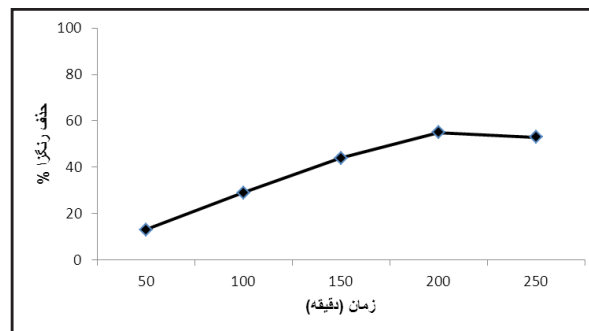
شکل ۳- تاثیر غلظت اولیه رنگزا بر کارایی حذف (دوز جاذب ۱ g/l، زمان تماس ۲۰۰ دقیقه، pH=۱۰)

در شکل ۴ تاثیر دوز جاذب بر کارایی حذف رنگزا (غلظت رنگ ۵۰ mg/l، زمان تماس ۲۰۰ دقیقه pH ۱۰) ارائه شده است. نتایج نشان داد که با افزایش دوز جاذب، کارایی حذف رنگزا افزایش می‌یابد. به عبارتی دیگر، در دوز ۰/۲ گرم در لیتر میزان حذف به ۱۸ درصد و در دوز ۳ گرم در لیتر میزان حذف به ۷۱/۵ درصد رسید.

تماس (۵۰-۲۵۰ دقیقه)، pH (۲-۱۲)، دوز جاذب (۳ g/l) و غلظت اولیه رنگ (۲۵۰-۵۰ mg/l) برای انجام آزمایشات از همزن مغناطیسی با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه در زمان‌های تماس اشاره شده استفاده گردید. سپس نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۳۶۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ گردید. تمام مراحل آزمایش برای تعیین pH، دوز جاذب و غلظت بهینه رنگ تکرار شد. برای تنظیم pH محلول یک نرمال HCl و NaOH مورد استفاده قرار گرفت. همچنین جهت اندازه‌گیری غلظت رنگزا از دستگاه اسپکتروفتومتری مدل ۵۰۰۰ در طول موج ۵۴۵ استفاده شد.

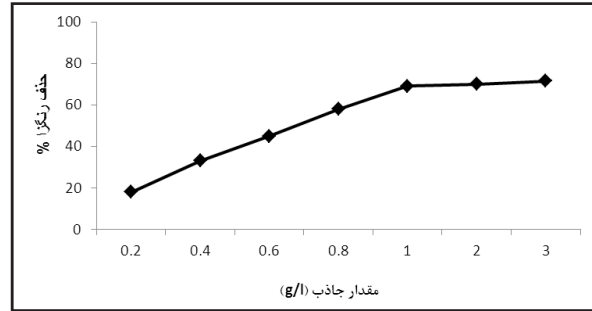
یافته‌ها

تاثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف رنگزا (دوز جاذب ۱ g/l، غلظت رنگزا ۵۰ mg/l، pH ۱۰) در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از آزمایشات نشان داد که بعد از ۲۰۰ دقیقه میزان حذف به ۵۵ درصد و در ۲۵۰ دقیقه به ۵۳ درصد می‌رسد.



شکل ۱. تاثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف رنگزا (دوز جاذب ۱ g/l، غلظت رنگزا ۵۰ mg/l، pH ۱۰)

شکل ۲ تاثیر pH بر کارایی حذف رنگزا (دوز جاذب ۱ g/l، غلظت رنگزا ۵۰ mg/l، زمان تماس ۲۰۰ دقیقه) را نشان می‌دهد. بنابراین pH بهینه برای حذف BV۱۶ توسط جاذب برابر با ۱۰ تعیین شد. نتایج نشان داد که با افزایش pH، کارایی حذف فرآیند به صورت خطی افزایش می‌یابد طوری که بیشترین میزان حذف (۶۹ درصد) در pH برابر ۱۰ مشاهده شده است.



شکل ۴. تاثیر دوز جاذب بر روی کارایی حذف (غلظت رنگ / mg/l، ۵۰، زمان تماس ۲۰۰ دقیقه pH ۱۰)

بررسی ایزوترم‌های جذب: در این مطالعه جذب تعادلی BV۱۶ توسط کیتوزان با استفاده از معادلات ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ در دمای ثابت (۲۵ °C) و مقادیر مختلف جاذب مورد بررسی قرار گرفت (۲۲-۲۵).

الف: معادله ایزوترم فروندلیچ به صورت ذیل می‌باشد:

$$\text{معادله (۱)}$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log c_e + \log K_f$$

در این معادله، K_f و n ثابت‌های فروندلیچ می‌باشند.

ب: معادله ایزوترم لانگمویر به صورت ذیل می‌باشد:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{معادله (۲)}$$

در این معادله، K_L ثابت لانگمویر و q_m حداکثر ظرفیت جذب (mg/g) می‌باشد.

این مطالعه همچنین نشان داد که فرایند جذب، از ایزوترم فروندلیچ با $R^2 > 0.99$ تبعیت می‌کند.

بررسی سینتیک جذب:

سینتیک‌های واکنش فرایند جذب در مطالعات سینتیک خطی است. سرعت واکنش شیمیایی به وسیله سینتیک شیمیایی بیان می‌شود. اغلب مدل‌های سینتیک برای جذب درجه ۱ و درجه ۲ می‌باشند که در این معادلات k ضریب سرعت و q_t ، q_e به ترتیب ظرفیت جذب در حالت زمان تعادل و زمان t می‌باشد.

الف: فرمول غیر خطی معادله شبه درجه اول در زیر نشان داده شده است:

$$\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = -k_1 t \quad \text{معادله (۳)}$$

در این معادله، K_1 ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) می‌باشد.

ب: فرمول معادله شبه درجه دوم به صورت ذیل می‌باشد:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{معادله (۴)}$$

در این معادله:

K_2 ثابت سرعت واکنش شبه درجه دوم ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

q_t ظرفیت جذب در هر زمان (mg/g)

q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل (mg/g) (۲۷)

نتایج سینتیک نشان داد که فرایند جذب رنگزای BV۱۶ از سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کند ($R^2 = 0.997$ و $R^2 = 0.12$).

بحث

در این مطالعه کارایی حذف رنگزای BV۱۶ از گروه رنگ‌های آزو، توسط کیتوزان بدست آمده از ضایعات میگو مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که کارایی حذف رنگزای با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد. جذب رنگزای بوسیله این جاذب در دقایق اولیه افزایش یافته و با گذشت زمان مقدار جذب کاهش می‌یابد که این امر می‌تواند به دلیل کاهش غلظت رنگزای BV۱۶ و کاهش نقاط فعال در سطح جاذب باشد چون در مراحل اولیه جذب، مکان‌های خالی زیادی در دسترس می‌باشد و با گذشت زمان این مکانها توسط مولکول‌های رنگ اشغال می‌گردد. در این حالت مقدار رنگ جذب شده با مقدار واجذب در حالت تعادل قرار دارد (۱۴). در مطالعه حسین زاده و همکاران مشخص گردید که کارایی حذف رنگ با زمان تماس رابطه مستقیم و با غلظت رنگ رابطه عکس دارد. همچنین رابطه بین زمان تماس با کارایی حذف رنگ نشان داد که پس از ۲۱۰ دقیقه زمان تعادل حاصل می‌شود. براین اساس بیشترین کارایی جذب زیستی در غلظت اولیه ۵۰ ppm اتفاق می‌افتد. همچنین مطالعات ایشان نشان داد که جذب رنگ اسید سیانین ۵R، از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند (۹).

۰/۹۹ $R^2 >$ تبعیت می کند.

نتیجه گیری: چون کیتوزان استخراج شده از ضایعات میگو کارآئی و ظرفیت جذب نسبتاً قابل قبولی از خود نشان داده است و همچنین به دلیل ارزان و در دسترس بودن این جاذب طبیعی می تواند به عنوان جاذبی مناسب در جهت حذف آلاینده های رنگزا مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله از همکاری و مساعدت کارشناسان محترم آزمایشگاه شیمی محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران تشکر می نمایم.

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که با افزایش pH، کارایی حذف فرآیند به صورت خطی افزایش می یابد به طوری که بیشترین میزان حذف رنگ در pH برابر ۱۰ اتفاق می افتد. در pH های بالا رنگزاهای کاتیونی پیوند الکترواستاتیک برقرار می کنند و در نتیجه کارآئی حذف رنگزا افزایش می یابد (۲۵-۱۶). نتایج نشان داده است که با افزایش دوز جاذب کارایی حذف رنگ افزایش می یابد. اما با افزایش غلظت، تعداد مکان های در دسترس جذب کمتر در نتیجه جذب روند کاهشی خواهد داشت (۳۰-۲۶). این مطالعه همچنین نشان داد که جذب رنگزای بازیگ بنفش بر روی کیتوزان استخراج شده از ضایعات میگو، از ایزوترم فروندلیچ با

References

- Daneshvar N, Ashassi-Sorkhabi H, Tizpar A. Decolorization of orange II by electrocoagulation method. Sep Purif Technol 2003; 31(2):153-62.
- Pavel J, Hana B, Milenal, R. Sorption of dyes from aqueous solution onto fly ash. Wat Res. 2003;37(20):4938-4944.
- Chou W, Huang Y. Electrochemical Removal of Indium Ions from Aqueous Solution Using Iron Electrodes. J Hazard Mater. 2009; 172 (1) . 46- 53.
- Song Sh, He Z, Qiu J, Xu L, Chen J. Ozone assisted electrocoagulation for decolorization of CI Reactive Black 5 in aqueous solution: An investigation of the effect of operational parameters. Sep Purif Technol. 2007; 55 (2):238-45
- Toor M, Jin B. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. Chemical Engineering 2011(187):79-88.
- Yuh-Shan H, Tzu-Hsuan C, Yu-Mei H. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. ProceBiochem. 2005; 40; 119- 124.
- hmoodi M, Rayat-Tari H, Decolorization and Mineralization of Basic Dye using Nanophotocatalysis: Pilot Scale Study. Journal of Color Science and Technology. 2008; (20):1-40.
- Gong RM, Jin YB, Sun J, Zhong KD (2008). Preparation and utilization of rice straw bearing carboxyl groups for the removal of basic dyes from aqueous solution. Dyes Pigments 76: 519-524.
- Hosseinzadeh E, Rahimi Sh, Sodium Alginate Magnetic Beads for Removal of Acid Cyanine 5R from aqueous solution 2011; 16(2):101-111.
- Mollah MY, Pathak SR, Patil PK, Vayuvegula M, Agrawal TS, Gomes JA, et al. Treatment of orange I azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes. J Hazard Mater 2004; 109(1-3):165-71.
- Padmesh TVN, Vijayaraghavan K, Sekaran G, Velan M. Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga Azolla filiculoides. Journal of Hazardous Materials. 2005; 125(1):121-9.
- Nosheen S, Nawaz H, Khalil-ur-Rehman. Physico-Chemical characterization of effluents of local textile industries of Faisalabad-Pakistan. Inter J Agric Biol 2000; 2(3):232-3.
- Golder AK, Hridaya N, Samanta AN, Ray S. Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. J Hazard Mater 2005; 127(1-3):134-40.
- Lin L, Zhai h-R, Xiao Z-Y, Song Y, Song X-W. Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks. Bioresource Technology. 2013; 136(4):437-43.
- Rahmani A.R, Zarrabi M, Samarghandi M R, Afkhami A, Ghaffari H. R. Degradation of Azo Dye Reactive Black 5 and Acid Orange 7. Iran J Chem Engin. 2010; 7(1).
- Pavel, J, Hana B, Milenal, R. Sorption of dyes from aqueous solution onto fly ash. Wat Res. 2003; 37(20):4938-4944.
- Dazhong S, Fana J, Weizhi Z, Baoyu G, Qinyan Y, Kanga Q. Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolite systems. Hazardous material. 2009; 172:99-107.
- Chojnacka K. Biosorption of Cr (III) ions by wheat straw and grass: a systematic characterization of new biosorbents. Polish Journal of Environmental Studies. 2006; 15(6):845-52.
- Lin L, Zhai h-R, Xiao Z-Y, Song Y, Song X-W. Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks. Bioresource Technology. 2013; 136(4):437-43.
- Santhy K, Selvaphaty P. Removal of reactive dyes from

- wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. *Bioresource Technology*. 2006; 97 (11): 1329–1336.
21. Tan I A W, Ahmad A L, Hameed, B H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*. 2008;154 (1-3): 337–346.
 22. Ozacar, M., Sengil, I.A.: A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust, *Process Biochemistry*, 2005, 40 (2) 565–572.
 23. Atia A.A, Donia A.M, Al-Amrani W.A. Adsorption/desorption behavior of acid orange 10 on magnetic silica modified with amine groups. *ChemEngin J*.2009; 150(1): 55-62.
 24. Olak F, Atar N, Olgun A. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Chem Engin J*. 2009;150(1):122-130.
 25. Rakhshae R, Giahi M, Pourahmad A. Studying effect of cell wall's carboxyl–carboxylate ratio change of *Lemna* minor to remove heavy metals from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 163: 165–173.
 26. Hameed, B.H., Krishni, Sata, S.A., A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 305–311.
 27. Bia M, Asl Hariri S, Removal of methylene blue from aqueous solution using nanoporous SBA-3, *Desalination* 2010; 261: 61-66.
 28. Tia AA, Donia AM, Al-Amrani WA, Adsorption/desorption behavior of acid orange 10 on magnetic silica modified with amine groups, *Chemical Engineering Journal* 2009; 150(1): 55-62.
 29. Akbal F, Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder, *Journal of colloid and interface science*2005;286(2):455-8.
 30. Zhang Y, Xue C, Xue Y, Gao R, Zhang X. Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction. *Carbohydr Res* 2006; 340: 1914- 1917.