



Aerogeles basados en quitosano para la remediación de efluentes textiles

Melina Kloster^{1,2*}, Mirna A. Mosiewicki^{1,2}, Norma E. Marcovich^{1,2}

1. Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata – CONICET. Av. Colón 10850, Mar del Plata (7600), Buenos Aires, Argentina.
2. Departamento de Ingeniería Química y en Alimentos, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Av. J. B. Justo 4302, Mar del Plata (7600), Buenos Aires, Argentina.

*E-mail: melina.kloster@intema.gob.ar

PALABRAS CLAVES

Aerogeles
Quitosano
Adsorción
Rojo Congo

RESUMEN

Los aerogeles son materiales porosos de muy baja densidad que pueden ser utilizados en diversas aplicaciones de interés tecnológico, entre ellas se destaca la adsorción de contaminantes presentes en medio acuoso. En este trabajo se obtuvieron aerogeles basados en quitosano a partir de la liofilización de hidrogeles entrecruzados con glutaraldehído. Estos materiales fueron caracterizados a partir de su densidad, porosidad, grado de hinchamiento y estabilidad en diferentes solventes y el punto de carga cero. Además, para probar el comportamiento de los materiales como adsorbentes de contaminantes, se realizaron ensayos de cinética de adsorción utilizando el colorante aniónico Rojo Congo. Los datos experimentales de estos ensayos se ajustaron satisfactoriamente mediante el modelo de pseudo-segundo orden. Las propiedades y la capacidad de adsorción de las muestras resultaron dependientes de la composición de las mismas. Se obtuvieron materiales más estables y con mejor desempeño en adsorción al aumentar el contenido de quitosano o de glutaraldehído.

Chitosan based aerogels for textile wastewater remediation

KEYWORDS

Aerogels
Chitosan
Adsorption
Congo Red

ABSTRACT

Aerogels are porous materials that have very low density and can be used in various technological applications, among which the adsorption of contaminants from wastewater stands out. In this work, chitosan-based aerogels were obtained from the lyophilization of hydrogels cross-linked with glutaraldehyde. These materials were characterized by measuring their density, porosity, swelling degree and stability in different solvents and point of zero charge. Moreover, to test the behavior of the obtained materials as contaminant adsorbents, kinetic tests were carried out using Congo Red anionic dye. The experimental data from those tests were satisfactorily fitted with pseudo-second order model. It was found that the properties and adsorption capacities of the samples depended on their composition. More stable materials with better adsorption performance were obtained using higher contents of chitosan or glutaraldehyde.

1. Introducción

En las últimas décadas, la acumulación de contaminantes tóxicos en el medio ambiente, especialmente en aguas residuales, se vio acrecentada debido a la acción del hombre, principalmente en lo que respecta al aumento de la población, urbanización y expansión de la industria.

Entre los contaminantes presentes, que pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos, se encuentran colorantes y tinturas, productos derivados de la industria farmacéutica, pesticidas, productos de cuidado personal, surfactantes, químicos que afectan el sistema endócrino y metales pesados, entre otros (Abhinaya et al., 2021). Esta situación supone una amenaza para el medioambiente, la salud y, además, provoca la reducción de los niveles de agua para el consumo humano, por lo que se ha

transformado en un problema global que debe, al menos, mitigarse lo más rápidamente posible.

Según la Organización Mundial de la Salud, los efluentes de la industria textil son responsables de aproximadamente el 20% de la contaminación de los cursos de agua. Los colorantes y tinturas presentes en ellos muestran una alta estabilidad química, lo cual dificulta su degradación (Pinelli et al., 2023). Cuando se hallan en cursos de agua, aun en bajas concentraciones, impiden la penetración de la luz interfiriendo en la fotosíntesis de los organismos acuáticos y afectando la cadena trófica. Por otra parte, tienen el potencial de provocar efectos mutagénicos y carcinógenos. Se estima que, anualmente, 280.000 toneladas de colorantes y/o tinturas son descargadas a ríos, mares, etc. alrededor del mundo (Sudarshan et al., 2023).

Los procesos convencionales para el tratamiento de aguas o efluentes generalmente enfrentan restricciones económicas y/o ambientales que los hacen ineficaces para eliminar iones u otros compuestos tóxicos que se encuentran en bajas concentraciones. Dentro de las diferentes técnicas, la adsorción se considera una de las más adecuadas para el tratamiento del agua. Dicho proceso presenta numerosas características que lo hacen atractivo, como su facilidad de operación, costo relativamente bajo, alta eficiencia, disponibilidad de tipos de adsorbentes, etc. (Mahfouz et al., 2015).

Los aerogeles son materiales porosos de muy baja densidad que se obtienen a partir del secado de hidrogeles. Su gran porosidad otorga al material una alta área superficial, característica deseable para el proceso de adsorción. Estos materiales pueden obtenerse en forma de piezas, que son macroestructuras tridimensionales y tienen la ventaja de poder ser fácilmente separadas del medio a tratar, evitando recurrir a técnicas tediosas como la centrifugación o filtración (Shi et al., 2022). En su obtención pueden usarse polisacáridos naturales como el quitosano, cuyas principales características son su biodegradabilidad, biocompatibilidad, accesibilidad, no toxicidad y actividad antimicrobiana (Mokhtari et al., 2021). Además, posee una numerosa cantidad de grupos amino en su estructura, que en medio ácido se protonan a NH_3^+ y lo convierten en un adsorbente ideal y activo para eliminar colorantes aniónicos presentes en el agua a través de atracciones electrostáticas.

En este trabajo se presentan resultados preliminares relacionados con la preparación y caracterización de aerogeles basados en quitosano y entrecruzados con distintos porcentajes de glutaraldehído, que se probaron como adsorbentes del colorante modelo Rojo Congo.

2. Materiales y métodos

Obtención de los materiales

Para la obtención de los aerogeles, se partió de 100 mL de soluciones conteniendo 3 o 4% m/v de quitosano (Q) en ácido acético al 2% v/v, las cuales se mezclaron con 25 mL de soluciones acuosas de glutaraldehído (GA) conteniendo distintas proporciones: 5, 10 o 15% m_{GA}/m_Q . Las mezclas se colaron en moldes cilíndricos de silicona y se cubrieron con papel antiadherente, se dejaron gelar por 24 h a temperatura ambiente y, posteriormente, se congelaron y liofilizaron, dando lugar a los aerogeles denominados Q-3-GA-5, Q-3-GA-10, Q-3-GA-15 y Q-4-GA-5, según su contenido de Q y GA, respectivamente.

Caracterización de muestras

Los aerogeles sintetizados fueron caracterizados por medio de diferentes técnicas experimentales.

La densidad aparente se determinó como el cociente entre la masa de cada muestra y su volumen, calculado a partir de la medida de sus dimensiones utilizando un calibre.

La estructura química de los aerogeles fue estudiada mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) utilizando un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR.

Para la determinación de la porosidad se registró la masa inicial (m_0) y se midieron las dimensiones de una fracción de muestra con calibre, a partir de las cuales se obtuvo su volumen (V). Dichas fracciones de muestra (~0.06 g) se sumergieron en 40 mL de etanol absoluto y se mantuvieron bajo agitación orbital durante 24 h. Luego, la superficie de las muestras se secó con papel adsorbente y se registró la masa de las mismas (m_e). Finalmente, la porosidad se obtuvo a partir de la ecuación 1, donde ρ_{et} es la densidad del etanol absoluto, 0.79 g/mL.

$$\% \text{ porosidad} = \left(\frac{m_e - m_0}{\rho_{et} V} \right) \cdot 100\% \quad (1)$$

El grado de hinchamiento (GH) en diferentes solventes se obtuvo sumergiendo fracciones de cada muestra (~0.06 g) en 40 mL ácido acético diluido, agua destilada o hidróxido de sodio, bajo agitación orbital (100 rpm) durante 24 h. Luego de dicho periodo, se separaron las muestras de los sobrenadantes y se secó su superficie suavemente con papel absorbente. Se registró la masa antes (m_0) y luego del proceso (m_h), y el GH se determinó de acuerdo a la ecuación 2.

$$GH = \frac{m_h - m_0}{m_0} \quad (2)$$

La estabilidad se determinó a partir de la ecuación 3, donde m_s es la masa de las muestras del ensayo de GH luego del secado de las mismas en estufa de vacío a 80°C por 24 h.

$$\% \text{ estabilidad} = \left(\frac{m_0 - m_s}{m_0} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

También se determinó el punto de carga cero (pH_{pcc}). Mediante el agregado de NaOH 0.1 mol/L o HCl 0.1 mol/L a soluciones de KCl 0.1 mol/L (para mantener la fuerza iónica constante), se obtuvieron soluciones con pH entre 4 y 11 (pH_i). Se pesaron 0.06 g de muestra y se pusieron en contacto con 40 mL de cada una de dichas soluciones. Las muestras permanecieron bajo agitación orbital durante 48 h. Al finalizar ese periodo, se separaron de los sobrenadantes y se midieron los pH de estos últimos (pH_f). El valor de pH_{pcc} se determinó a partir de la intersección de la curva que se obtiene de graficar ΔpH vs pH_i y el eje de las abscisas.

Para determinar la capacidad adsorbente de los materiales sintetizados, se colocó una fracción de muestra en contacto con soluciones de Rojo Congo (RC) de 100 mg/L de concentración bajo agitación orbital a temperatura ambiente, respetando una relación de 0.06 g de adsorbente en 40 mL de solución. Las muestras se extrajeron a distintos tiempos y se midió la absorbancia de las soluciones sobrenadantes por medio es espectrofotometría UV-visible, para determinar la concentración residual de RC de cada una de ellas. La capacidad de adsorción (q_t) se determinó mediante la ecuación 4:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m_0} V_{RC} \quad (4)$$

donde C_0 y C_t son las concentraciones de la solución en contacto con la muestra a tiempo inicial y tiempo "t", respectivamente; V_{RC} es el volumen de solución de Rojo Congo y m_0 es la masa de muestra empleada en el experimento.

Todos los ensayos descritos se realizaron por triplicado y se informa un promedio de los valores obtenidos.

3. Resultados y Discusión

Caracterización de los materiales obtenidos

A partir del entrecruzamiento de Q en solución ácida con GA en solución acuosa se sintetizaron hidrogeles que fueron secados por liofilización. El resultado de dicho proceso fue la obtención de redes porosas tridimensionales que mantienen su integridad estructural durante su utilización como materiales adsorbentes y presentan diferentes propiedades dependiendo de su composición.

La densidad fue 0.059 y 0.054 g/cm³ para las muestras Q-4-GA-5 y Q-3-GA-5, respectivamente, y 0.049 g/cm³ para las muestras Q-3-GA-10 y Q-3-GA-15. Estos resultados demuestran que la cantidad de quitosano en las formulaciones tiene un mayor efecto que la cantidad de glutaraldehído sobre la densidad de los materiales.

Los espectros FTIR del quitosano en polvo empleado en la síntesis y de los aerogeles sintetizados se pueden observar en la figura 1. La banda ancha en la región de ~3360 cm⁻¹ es típica de modos vibracionales asociados al estiramiento de grupos –OH (Li et al., 2016). El entrecruzamiento involucra la reacción del glutaraldehído con los grupos amino del quitosano para formar puentes imina (Poon et al., 2014). Es por ello que la banda presente en el espectro del quitosano en polvo en 1589 cm⁻¹, atribuible a la flexión de los enlaces N-H de los grupos amino primarios (NH₂) (Li et al., 2016), tiende a desaparecer en las muestras entrecruzadas indicando que los grupos amino se consumieron durante la reacción. La formación del enlace C=N de los grupos imina se evidencia como la banda que aparece alrededor de 1550 cm⁻¹ para todas las muestras entrecruzadas y se relaciona con el estiramiento de dicho enlace (Baldino et al., 2015). La banda presente en 1398 cm⁻¹ también es una señal que indica que ocurrió una reacción del tipo base de Schiff y es análoga a la deformación de los enlaces C-H en aldehídos (Poon et al., 2014). Esta

banda estaría solapada con la flexión de los grupos C-H y O-H (Baldino et al., 2015) que aparecen en la misma región de número de onda.

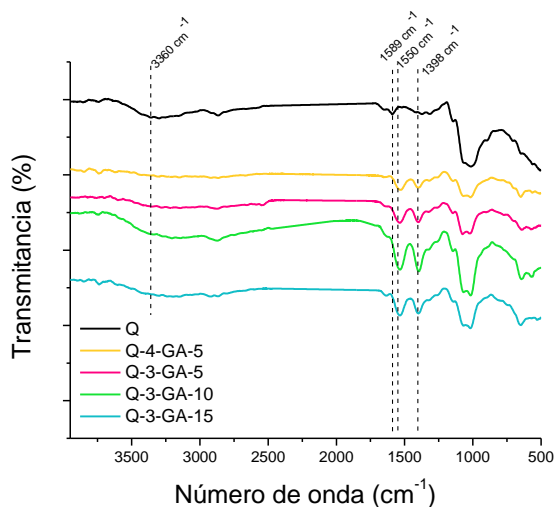


Figura 1. Espectros FTIR de las muestras analizadas y el quitosano en polvo utilizado en las formulaciones.

Los resultados de porosidad para las muestras analizadas se resumen en la figura 2. Se puede observar que, para una misma cantidad de Q, la porosidad disminuye conforme aumenta la cantidad de GA. Los poros se forman en el proceso de liofilización, durante el cual, el solvente presente en las soluciones formadoras, que se encuentra congelado formando cristales de hielo, se sublima. El mayor grado de entrecruzamiento dificulta la interconectividad de dichos poros y, dado que con la técnica empleada solo es posible determinar los poros en los que el solvente puede penetrar, se obtiene un menor valor de porosidad (de Luna et al., 2019). Cuando aumenta la cantidad de Q para una proporción de GA fija también disminuye la porosidad. En este caso, al entrecruzamiento químico provocado por el GA, se le añade el efecto de una mayor cantidad de entrecruzamientos físicos entre las cadenas de Q que dificulta la formación de una estructura de poros interconectados.

En la figura 3 se reúnen los resultados de la determinación del grado de hinchamiento de cada muestra en los diferentes solventes analizados (ácido acético pH 2.7; hidróxido de sodio pH 11 y agua destilada pH 6.8). En primer lugar, se puede observar que el GH depende del solvente con el que se ponga en contacto la muestra. En general, para todas las muestras, éste es mayor en medio ácido que en medio básico. A bajos pH, los grupos amino (-

NH₂) presentes en la estructura del quitosano se encuentran protonados (-NH₃⁺). Estos últimos son hidrofílicos y permiten la difusión del agua dentro de la red tridimensional (Jahren et al., 2010). Además, como la temperatura permite que las cadenas de polímero se encuentren relajadas, al poseer la misma carga, estas se repelen entre sí y se debilitan las interacciones secundarias como aquellas que son por puente de hidrógeno. De manera opuesta, al aumentar el pH, los grupos amino se encuentran deprotonados y las cadenas de quitosano atraídas por fuerzas secundarias, restringiendo el ingreso de solvente (Rohindra et al., 2004).

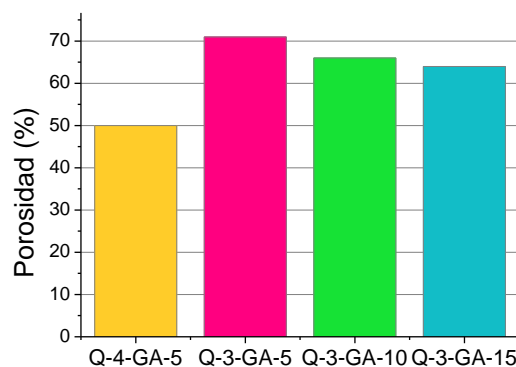


Figura 2. Porosidad de las muestras analizadas.

Al aumentar la proporción de entrecruzante, para una misma concentración de Q, se reduce la flexibilidad de la red polimérica dificultando la penetración de solvente y causando una disminución del grado de hinchamiento (Jahren et al., 2010). El hinchamiento también disminuye al aumentar la concentración de quitosano para una proporción de glutaraldehído constante, esto se debe a que una mayor concentración de quitosano favorece una estructura más compacta, con mayor cantidad de enredos entre las cadenas (Silvestro et al., 2020). Los valores de GH, asimismo, son concordantes con los porcentajes de porosidad obtenidos para las muestras.

Los valores de estabilidad de las muestras, expresados como el porcentaje de masa de muestra conservado luego del ensayo con respecto a la masa inicial empleada, se listan en la tabla 1. Cuando se mantiene la proporción de GA pero aumenta la cantidad de Q, las muestras resultan más estables en todos los medios. Esto está relacionado con lo mencionado anteriormente, una mayor

concentración de quitosano favorece una estructura más compacta, con mayor cantidad de enredos entre las cadenas, que vuelve al material más estable en medio acuoso.

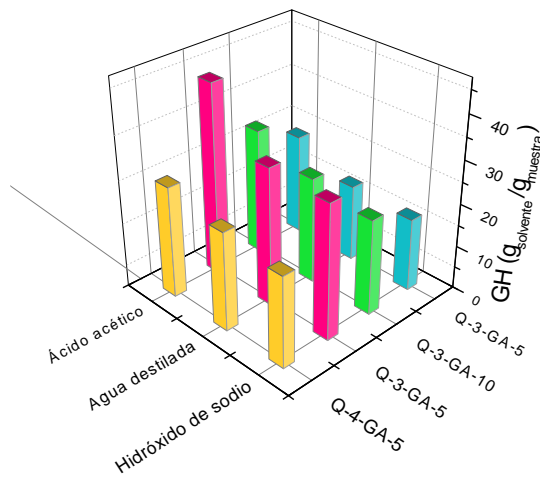


Figura 3. Grado de hinchamiento de las muestras analizadas.

Por otra parte, al aumentar el porcentaje de GA para una misma cantidad de Q, la estabilidad no sigue una tendencia lineal. Esto indicaría que el porcentaje de muestra lixiviado se encuentra influenciado por otros factores además del grado de entrecruzamiento del material.

Tabla 1. Estabilidad de las muestras analizadas.

	Estabilidad (% $p_{\text{conservado}}/p_{\text{inicial}}$)			pH_{pcc}
	Ácido acético	Agua destilada	Hidróxido de sodio	
Q-4-GA-5	78	75	73	5.64
Q-3-GA-5	71	69	68	5.61
Q-3-GA-10	80	76	74	5.51
Q-3-GA-15	75	70	68	5.48

El punto de carga cero (pH_{pcc}) es el valor de pH para el cual la carga superficial de los sitios positivos del material es igual a la de los sitios negativos. En otras palabras, a dicho pH, la carga superficial neta es nula, resultando en un estado de alta entropía y desequilibrio. Los resultados de pH_{pcc} se listan en la tabla 1. Se puede observar una baja dependencia de estos valores con la composición de las muestras.

Aplicación de los materiales en la remoción de especies iónicas en medio acuoso

Los resultados experimentales de los ensayos de adsorción de RC se presentan en la figura 4, junto con las curvas teóricas predichas por el modelo de pseudo-segundo orden (PSO), presentado en la ecuación 5:

$$q_t = \frac{k q_e^2 t}{1 + k q_e t} \quad (5)$$

donde q_t y q_e representan la capacidad de adsorción a tiempo "t" y en el equilibrio "e", respectivamente y k es la constante de velocidad del modelo. A su vez el término $k \cdot q_e^2$ representa la velocidad inicial de adsorción. Los parámetros del modelado se resumen en la tabla 2. Este modelo considera que la velocidad de adsorción depende del número de sitios disponibles para que ocurra y que el factor limitante de la velocidad en el proceso es la quimisorción (Fang et al., 2018), lo cual se refleja en que la velocidad de adsorción disminuye conforme el adsorbente se satura (García-González et al., 2021).

Tabla 2. Parámetros del modelado de la cinética de adsorción a partir del modelo de PSO.

	q_e ($\text{mg}_{\text{RC}}/\text{g}_{\text{adsorbente}}$)	k ($\text{g}/(\text{s mg})$)	$k q_e^2$ ($\text{mg}/(\text{s g})$)	R^2
Q-4-GA-5	43.25	4.94E-04	0.924	0.995
Q-3-GA-5	24.70	5.90E-04	0.360	0.993
Q-3-GA-10	35.04	4.81E-04	0.591	0.986
Q-3-GA-15	41.24	5.41E-04	0.920	0.998

A partir del análisis de las curvas se obtiene que a medida que aumenta la concentración de Q, manteniendo la proporción de GA, o cuando aumenta la densidad de entrecruzamiento para una cantidad de Q fija, la capacidad de adsorción y la velocidad inicial de adsorción del aerogel aumentan significativamente. Este comportamiento podría resultar inesperado debido a que, al aumentar el grado de entrecruzamiento, se obtiene una mayor capacidad de adsorción acompañada de un menor GH y porosidad. El entrecruzamiento rigidiza la estructura del material y se produce por una reacción entre el GA y los grupos amino del Q, que son los principales sitios de adsorción. Según Poon y col. (Poon et al., 2014), a medida que aumenta el

contenido de agente entrecruzante, la superficie del aerogel se vuelve más hidrofóbica y, por lo tanto, menos accesible a la hidratación, lo que es coincidente con los resultados obtenidos al medir el grado de hinchamiento. Por otro lado, los mismos autores también indican que el aumento en el grado de entrecruzamiento puede dar lugar a cambios favorables en las propiedades de textura de los materiales obtenidos debido a cambios en el potencial z y/o a los cambios relacionados con la estructura de los poros de los sitios de adsorción. A su vez, Hebeish (Hebeish, 2004) indica que el entrecruzamiento cambia la naturaleza cristalina del Q y disminuye el tamaño de los cristalitos, mejorando de esta manera la capacidad de

adsorción. Durante los ensayos se observó una disminución del pH de las soluciones en contacto con las muestras que también mejoraría el proceso de adsorción. El pH inicial de las soluciones de RC fue de 6.7, mientras que, luego de los ensayos, disminuyó a valores entre 4.5 y 5.0. Esta disminución de pH se atribuye fundamentalmente a la naturaleza ácida de los materiales, causada por la utilización de ácido acético en las formulaciones. Los valores finales de pH se hallan por debajo de los valores de pH_{pcc} de cualquiera de los aerogeles, por lo que, los adsorbentes se encuentran cargados positivamente durante el ensayo, favoreciendo la atracción electrostática entre los grupos amino protonados ($-NH_3^+$) del quitosano y los grupos $-SO_3^-$ del colorante.

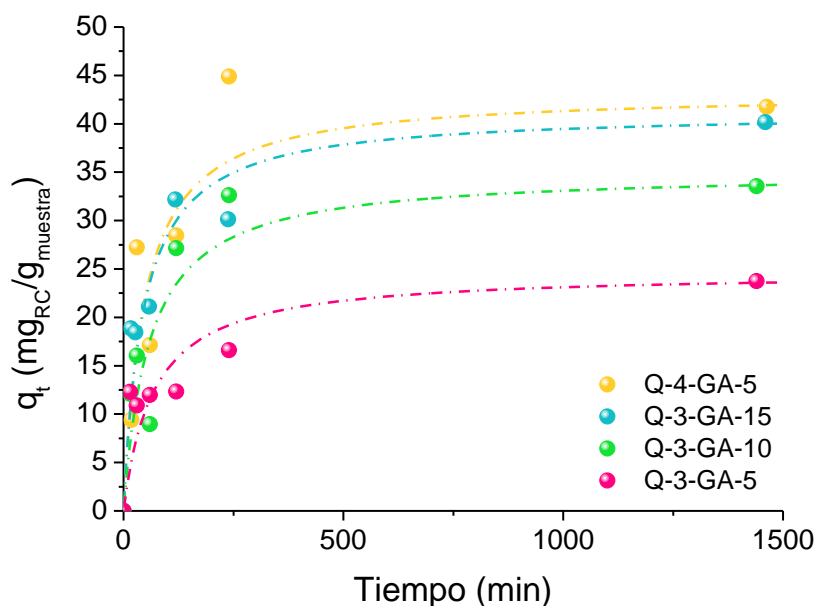


Figura 4. Cinética de adsorción, datos experimentales y su ajuste con el modelo de PSO.

4. Conclusiones

Se lograron preparar aerogeles bio-basados mediante un procedimiento relativamente simple que consiste en liofilizar hidrogeles entrecruzados. La composición de los aerogeles condiciona su densidad, estructura de poros y química superficial y por lo tanto, afecta directamente las capacidades y velocidades iniciales de adsorción de las distintas formulaciones. La versatilidad del material según su composición amplia su potencialidad con respecto a sus aplicaciones en la remediación de efluentes.

5. Agradecimientos

Las autoras agradecen a la Agencia Nacional de Promoción de la Investigación, el Desarrollo Tecnológico y la Innovación (PICT 2019-2677 y PICT 2021-0153), CONICET (PIP 991) y Universidad Nacional de Mar del Plata (Proyecto 15/G625 - ING629/21 y Beca otorgada a la Ing. Kloster).

6. Referencias

Abhinaya, M., Parthiban, R., Kumar, P. S., & Vo, D.-V. N. (2021). A review on cleaner strategies for extraction of chitosan and its application in toxic pollutant removal. *Environmental Research*, 196, 110996.

- Baldino, L., Concilio, S., Cardea, S., De Marco, I., & Reverchon, E. (2015). Complete glutaraldehyde elimination during chitosan hydrogel drying by SC-CO₂ processing. *The Journal of Supercritical Fluids*, 103, 70-76.
- de Luna, M. S., Ascione, C., Santillo, C., Verdolotti, L., Lavorgna, M., Buonocore, G., . . . Ambrosio, L. (2019). Optimization of dye adsorption capacity and mechanical strength of chitosan aerogels through crosslinking strategy and graphene oxide addition. *Carbohydrate polymers*, 211, 195-203.
- Fang, Y., Wen, J., Zeng, G., Jia, F., Zhang, S., Peng, Z., & Zhang, H. (2018). Effect of mineralizing agents on the adsorption performance of metal-organic framework MIL-100 (Fe) towards chromium (VI). *Chemical Engineering Journal*, 337, 532-540.
- García-González, A., Zavala-Arce, R. E., Avila-Pérez, P., Rangel-Vazquez, N. A., Salazar-Rábago, J., García-Rivas, J., & García-Gaitán, B. (2021). Experimental and theoretical study of dyes adsorption process on chitosan-based cryogel. *International journal of biological macromolecules*, 169, 75-84.
- Hebeish, A. (2004). Crosslinking of chitosan with glutaraldehyde for removal of dyes and heavy metal ions from aqueous solutions. *Egyptian Journal of Chemistry (Special Issue)*, 65-79.
- Jahren, S. L., Butler, M. F., Adams, S., & Cameron, R. E. (2010). Swelling and Viscoelastic Characterisation of pH-Responsive Chitosan Hydrogels for Targeted Drug Delivery. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211(6), 644-650.
- Li, A., Lin, R., Lin, C., He, B., Zheng, T., Lu, L., & Cao, Y. (2016). An environment-friendly and multi-functional absorbent from chitosan for organic pollutants and heavy metal ion. *Carbohydrate polymers*, 148, 272-280.
- Mahfouz, M. G., Galhoum, A. A., Gomaa, N. A., Abdel-Rehem, S. S., Atia, A. A., Vincent, T., & Guibal, E. (2015). Uranium extraction using magnetic nano-based particles of diethylenetriamine-functionalized chitosan: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, 262, 198-209.
- Mokhtari, A., Sabzi, M., & Azimi, H. (2021). 3D porous bioadsorbents based on chitosan/alginate/cellulose nanofibers as efficient and recyclable adsorbents of anionic dye. *Carbohydrate polymers*, 265, 118075.
- Pinelli, F., Piras, C., Nogueira, L. P., & Rossi, F. (2023). On the Sorbent Ability and Reusability of Graphene-Oxide-Chitosan Aerogels for the Removal of Dyes from Wastewater. *Gels*, 9(2), 110.
- Poon, L., Wilson, L. D., & Headley, J. V. (2014). Chitosan-glutaraldehyde copolymers and their sorption properties. *Carbohydrate polymers*, 109, 92-101.
- Rohindra, D. R., Nand, A. V., & Khurma, J. R. (2004). Swelling properties of chitosan hydrogels. *The South Pacific Journal of Natural and Applied Sciences*, 22(1), 32-35.
- Shi, Y., Song, G., Li, A., Wang, J., Wang, H., Sun, Y., & Ding, G. (2022). Graphene oxide-chitosan composite aerogel for adsorption of methyl orange and methylene blue: Effect of pH in single and binary systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 641, 128595.
- Silvestro, I., Francolini, I., Di Lisio, V., Martinelli, A., Pietrelli, L., Scotto d'Abusco, A., Piozzi, A. (2020). Preparation and characterization of TPP-chitosan crosslinked scaffolds for tissue engineering. *Materials*, 13(16), 3577.
- Sudarshan, S., Harikrishnan, S., RathiBhuvaneshwari, G., Alamelu, V., Aanand, S., Rajasekar, A., & Govarathanan, M. (2023). Impact of textile dyes on human health and bioremediation of textile industry effluent using microorganisms: current status and future prospects. *Journal of Applied Microbiology*, 134(2), 1xac064.