



Original Article

# Synthesis of Quaternary Ammonium Tannin from Paper Mill Wastewater for Application in Water Treatment

Mai Van Tien\*, Tran To Uyen

*Hanoi University of Natural Resources and Environment, 41A Phu Dien, Tu Liem, Hanoi, Vietnam*

Received 14 August 2022

Revised 07 September 2022; Accepted 11 September 2022

**Abstract:** Total tannins were separated and recovered from paper mills wastewater by distributed extraction and used as a raw material to synthesize quaternary ammonium tannate through the Mannich reaction. Quaternary ammonium tannins are used as coagulants and flocculants in wastewater treatment. The structural and properties of the quaternary ammonium tannate materials were determined by FTIR infrared spectroscopy, SEM scanning electron microscopy, DSC-TGA thermal analysis and determine the point of zero charge- $pH_{pzc}$ . The experiment to evaluate the coagulation and flocculation ability of the quaternary ammonium tannate in wastewater treatment was performed using the Jarrest device model and evaluated through the removal efficiency of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  metal ions, turbidity and DO index. The DO index and turbidity of the wastewater sample are best treated with quaternary ammonium tannin content in the range of 0.5-1%, the time for coagulation and flocculation is 30 minutes. The removal efficiency of metal ions  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  reached 92% and 75% respectively in the pH range from 5-7 with the input ion concentration of 50 ppm.

**Keywords:** Tanin; quaternary ammonium salt; coagulant; paper mill wastewater.

\* Corresponding author.

*E-mail address:* [mvtien@hunre.edu.vn](mailto:mvtien@hunre.edu.vn)

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.4896>

# Nghiên cứu tổng hợp amoni tanin bậc 4 từ nước thải nhà máy giấy nhằm định hướng ứng dụng trong xử lý nước

Mai Văn Tiến\*, Trần Tố Uyên

Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội, 41A Phú Diễn, Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 14 tháng 8 năm 2022

Chỉnh sửa ngày 07 tháng 9 năm 2022; Chấp nhận đăng ngày 11 tháng 9 năm 2022

**Tóm tắt:** Tanin tổng số được tách loại thu hồi từ nước thải nhà máy sản xuất giấy bằng phương pháp chiết phân bố và được sử dụng làm nguyên liệu để tổng hợp vật liệu amoni tanin bậc 4 thông qua phản ứng Mannich. Vật liệu amoni tanin bậc 4 được ứng dụng làm chất keo tụ, tạo bông trong xử lý nước thải. Đặc trưng cấu trúc, tính chất của vật liệu amoni tanin bậc 4 được xác định bằng kỹ thuật đo phổ hồng ngoại FTIR, kính hiển vi điện tử quét SEM, phân tích nhiệt DSC-TGA và xác định điểm điện tích không –  $pH_{pzc}$ . Thí nghiệm đánh giá khả năng keo tụ, tạo bông xử lý nước thải của vật liệu amoni tanin bậc 4 được thực hiện bằng mô hình thiết bị Jarrest và đánh giá thông qua hiệu suất loại bỏ ion kim loại  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$ , độ đục và chỉ số DO. Chỉ số DO và độ đục của mẫu nước thải được xử lý tốt nhất ứng với hàm lượng amoni tanin bậc 4 trong khoảng 0,5-1%, thời gian lắng keo tụ, tạo bông là 30 phút. Hiệu quả loại bỏ ion kim loại  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  lần lượt đạt 92% và 75% trong khoảng pH từ 5-7 với nồng độ các ion đầu vào là 50 ppm.

**Từ khóa:** Tanin; amoni tanin bậc 4; chất keo tụ; tạo bông; nước thải nhà máy giấy

## 1. Mở đầu

Phương pháp keo tụ, tạo bông đóng vai trò quan trọng trong quy trình xử lý ở hầu hết các hệ thống xử lý nước và nước thải. Mục đích của quá trình này là nâng cao hiệu quả loại bỏ chất rắn lơ lửng và các tạp chất của công đoạn đi sau nó như lắng hay lọc [1]. Trong quá trình keo tụ, tạo bông các chất rắn lơ lửng có kích thước rất nhỏ và mang điện tích tạo điều kiện kết dính với nhau thành các bông cặn đủ lớn và nặng để có thể dễ dàng loại bỏ. Quá trình này cũng có tác dụng làm giảm nồng độ các kim loại nặng và các chất hữu cơ độc hại trong nước,... do các chất này bị hấp phụ lên trên bề mặt các bông cặn [2]. Phương pháp này thường được thực hiện với muối kim loại như phèn nhôm hoặc các polyme tổng hợp như polyacrylamit, polyaluminium clorit (PAC)

và nhiều hợp chất khác,... Sử dụng muối kim loại phèn nhôm hoặc phèn sắt làm tác nhân keo tụ tạo bông là công nghệ cũ, vì các ion kim loại hóa trị cao trải qua phản ứng trong dung dịch sẽ có điện tích dương cao, tương tác với chất keo âm (hạt đất sét tự nhiên và vật liệu hữu cơ) và trung hòa điện tích của chúng, tạo ra sự mất ổn định và đông lại. Ngoài ra, trong hầu hết các hoạt động xử lý nước thực tế, chất keo tụ kim loại được dùng với liều lượng cao, do đó sẽ có nhược điểm là tạo ra một lượng bùn lớn [3]. Đối với các polyme tổng hợp như polyacrylamit (PAM), polyaluminium clorit (PAC),... quá trình keo tụ, tạo bông tạo các hạt lớn hơn, ngoài ra còn chịu được lực cắt cao trong các giai đoạn lọc [4]. Các hạt lớn hơn được hình thành theo cách này cũng cho tốc độ lắng nhanh hơn và khối lượng bùn sinh ra giảm đi đáng kể [5]. Tuy nhiên, do khả

\* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: mvtien@hvnre.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.4896>

nặng khó phân hủy về lâu dài các polyme này có ảnh hưởng không tốt đối với sức khỏe con người và môi trường [6]. Xu hướng hiện nay, các nghiên cứu tập trung vào việc nghiên cứu chế tạo và ứng dụng các chất keo tụ, tạo bông có nguồn gốc từ tự nhiên để thay thế cho các chất keo tụ, tạo bông có nguồn gốc tổng hợp. Tanin là hợp chất có nhiều trong tự nhiên đặc biệt là một số loài thực vật như: cây chè, cây keo, cà phê, cây đước, ôi, sim,... Đặc điểm thành phần của tanin là các dẫn xuất của polyphenol với cấu trúc đa vòng thơm chứa nhiều nhóm hydroxyl (OH), do đó có thể tiến hành biến tính bằng nhiều phương pháp khác nhau thông qua phản ứng ngưng tụ, phản ứng thế vòng thơm hay phản ứng electrinphin,... [7, 8]. Tanin không độc hại và có nhiều ứng dụng trong thực tế, ví dụ như công nghiệp thuộc da, các dẫn xuất của tanin được ứng dụng làm phân bón vi lượng, thuốc kích thích tăng trưởng thực vật, phụ gia bê tông,... Gần đây một số nghiên cứu cho thấy nhiều dẫn xuất của tanin cho khả năng kết tủa, tạo bông và hấp phụ và trao đổi ion với một số kim loại, đặc biệt là khi được biến tính. Sử dụng tanin và các dẫn xuất của chúng ứng dụng làm chất keo tụ, tạo bông trong xử lý nước cấp và nước thải được cho là hấp dẫn về mặt kinh tế, cũng như việc chủ động về nguồn nguyên liệu tái chế có khả năng tái tạo phong phú từ các sản phẩm tự nhiên. Trên thế giới đã có nhiều công trình nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng về amoni tanin bậc 4 như nghiên cứu của Luiz (2002) [8]; Ozacar (2002) [9]; Lee (2014) [4]; Hameed (2016) [10]; Grenda (2018) [3], Lopes (2019) [11] và Lugo (2020) [12]. Hầu hết amoni tanin bậc 4 được tổng hợp từ tanin sản phẩm được chiết suất từ các loài thực vật chứa hàm lượng tanin cao hoặc được chiết suất từ nước thải của quá trình sản xuất giấy. Tại Việt Nam, gần đây cũng có một vài công trình nghiên cứu về vấn đề này như: Phùng Văn Bé (2011), nghiên cứu chiết tách tanin từ vỏ keo tai tượng và ứng dụng làm vật liệu hấp phụ một số kim loại nặng trong nước. Nguyễn Hải Linh (2012), nghiên cứu tách tanin từ vỏ cây đước Nhon hội để làm vật liệu hấp phụ xử lý kim loại nặng trong nước. Đỗ Thanh Hà [7], nghiên cứu công nghệ tách các Catechin từ trà xanh (*Camellia sinesis*

*L.*), chuyển hóa tạo dẫn xuất o-acetyl catechin và khảo sát hoạt tính dọn gốc tự do của chúng và gần đây Võ Thị Thu Giang (2018), nghiên cứu tách loại tanin và lên men chế biến rượu vang từ dịch ép quả điều. Tuy vậy, các thông tin cơ bản về đặc tính và tính chất ứng dụng của các dẫn xuất tanin và tanin biến tính đặc biệt là amoni tanin bậc 4 còn khá ít [11]. Hàng năm các nhà máy sản xuất giấy của nước ta sản xuất ra hàng triệu tấn giấy và bột giấy. Cùng với quá trình sản xuất giấy và bột giấy sẽ phát sinh ra một lượng lớn nước thải mà trong thành phần chính nước thải lại chủ yếu là lignocellulose và tanin, còn lại là các chất hữu cơ khác với hàm lượng nhất định. Do đó, nghiên cứu tách loại, thu hồi và ứng dụng tanin từ nước thải của các nhà máy giấy có ý nghĩa lớn về mặt khoa học và thực tiễn ứng dụng. Việc tách loại và thu hồi tanin trong nước thải nhà máy giấy không những góp phần vào việc giải quyết vấn đề môi trường mà còn có thể tái chế, tái sử dụng hiệu quả nguồn nguyên liệu này một cách phù hợp để tạo ra các sản phẩm giá trị như chất keo tụ, tạo bông, ứng dụng quay trở lại để xử lý nước thải chính là góp phần cho sự phát triển bền vững và đây cũng chính là mục đích của nghiên cứu này.

## 2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Hóa chất

Axit clohydric (HCl) nồng độ 37,5%, độ tinh khiết  $\geq 99,5\%$ , hãng sản xuất Guangzhou, Trung Quốc; Andehit fomic (HCHO), nồng độ 37% độ tinh khiết  $\geq 99,5\%$ , hãng sản xuất Guangzhou, Trung Quốc; Amoni clorit ( $\text{CH}_4\text{Cl}$ ) độ tinh khiết 99,5%, hãng sản xuất Xilong, Trung Quốc.

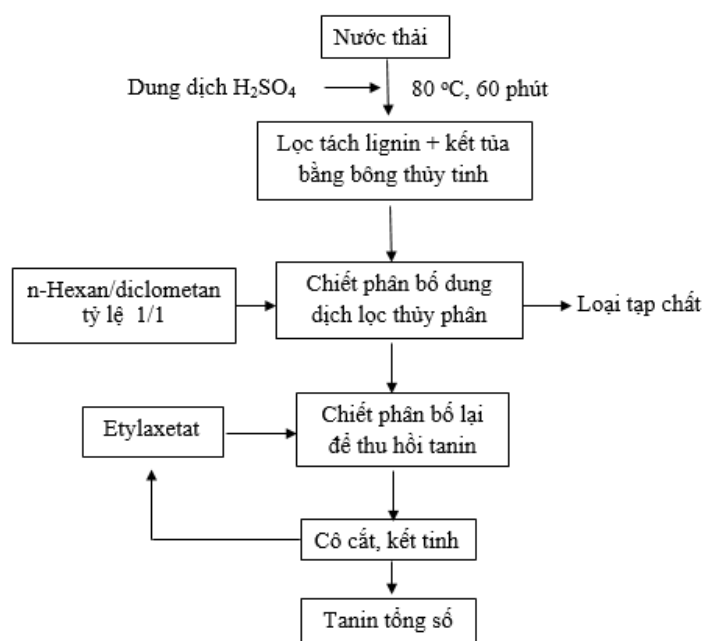
### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp phổ hồng ngoại (FTIR) ứng dụng để phân tích so sánh đặc trưng cấu trúc nhóm chức cho các mẫu tanin tổng số và mẫu vật liệu amoni tanin bậc 4, được thực hiện trên thiết bị Bruker-Tensor, tại Viện Địa lý-Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Hình thái cấu trúc bề mặt của vật liệu được phân tích đánh giá

bằng phương pháp kính điện tử quét (SEM), trên thiết bị Jeol JMS 6490. Phân tích đánh giá tính chất nhiệt của amoni tanin bậc 4, được thực hiện bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai quét (DSC) và nhiệt trọng lượng (TGA), được thực

hiện trên thiết bị phân tích nhiệt Labsys Evo, tại Viện Khoa học Vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Thử nghiệm đánh giá khả năng xử lý nước thải của mẫu vật liệu

amoni tanin bậc 4 được thực hiện trên mô hình thiết bị Jarrest-Edibon. Chỉ số DO, độ đục, hàm lượng kim loại Pb và Cd của các mẫu thử được phân tích xác định lần lượt bằng thiết bị đo nhanh đa chỉ tiêu (HACH-HQ440d), thiết bị đo độ đục (HI93703 HANNA) và thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS (Thermo Fisher-Solar M<sub>6</sub>), được thực hiện tại phòng thí nghiệm Khoa Môi trường, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội.



Hình 1. Sơ đồ quy trình thu hồi tanin tổng số từ nước thải nhà máy giấy.

### 2.3. Phương pháp thu hồi tanin tổng số từ nước thải công đoạn xeo nhà máy giấy và tổng hợp amoni tanin bậc 4

#### 2.3.1. Thu hồi tanin tổng số từ nước thải công đoạn xeo nhà máy sản xuất giấy

Phân tích xác định hàm lượng tanin tổng số trong mẫu nước thải công đoạn xeo nhà máy giấy Bãi Bằng bằng phương pháp đo quang dùng thuốc thử Folin Ciocalteu theo tiêu chuẩn ISO 14502-1-2005, cho thấy nồng độ tanin tổng số chiếm 75  $\mu\text{g}/\text{lít}$ . Do đó, chúng tôi lựa chọn nước thải nhà máy làm đối tượng cho nghiên cứu này. Để tách loại và thu hồi tanin tổng số từ nước thải, phương pháp chiết phân bố nhiều giai đoạn theo nghiên cứu [7] đã được chúng tôi áp dụng có sự

cải tiến, tuy nhiên trong khuôn khổ bài báo xin phép không trình bày chi tiết về kết quả thu hồi và tách loại tanin tổng số. Quy trình thu hồi tanin tổng số từ nước thải được mô tả tóm tắt như Hình 1.

Lấy 2000 ml nước thải tiến hành axit hóa bằng dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nồng độ 10% để điều chỉnh pH về 5, đun nóng dung dịch tại nhiệt độ 80 °C trên bếp cách thủy trong thời gian 60 phút, để lắng qua đêm, sau đó sử dụng bông thủy tinh tiến hành lọc để loại bỏ hoàn toàn kết tủa chủ yếu là lignin và cặn lắng để thu được dịch lọc trong đồng nhất. Tiếp theo thực hiện quá trình chiết phân bố giai đoạn 1 để loại bỏ các tạp chất bằng cách bổ sung 100 ml hỗn hợp dung môi chiết gồm n-hexan/diclorometan (tỷ lệ 1/1 theo thể tích), tách thu riêng phần dịch chiết diclorometan ở dưới



#### 2.4. Thử nghiệm đánh giá khả năng keo tụ, tạo bông xử lý nước của vật liệu amoni tanin bậc 4

Thử nghiệm đánh giá khả năng keo tụ, tạo bông xử lý nước thải của vật liệu amoni tanin bậc 4 được thực hiện bằng phương pháp Jartest. Hàm lượng amoni tanin bậc 4 sử dụng từ 0 đến 1,5%. Thí nghiệm được thực hiện trong bình dung tích 1000 ml, tại nhiệt độ trung bình 30 °C. Mỗi bình Jartest chứa 500 ml nước thải nhà máy giấy, sau khi thêm chất keo tụ, tạo bông là amoni tanin bậc 4, pH của dung dịch được điều chỉnh bằng NaOH 0,1 N và HCl 0,1 N về các mức pH khảo sát. Tiến hành trộn nhanh ở tốc độ 200 vòng/phút, trong thời gian 2 phút, sau đó khuấy nhẹ với tốc độ 30 vòng/phút trong 5 phút, để các hạt bông tụ tạo thành. Dùng khuấy để dung dịch tự lắng, sau đó ứng với các khoảng thời gian khảo sát cẩn thận lấy phần nước trong ở trên bằng pipet để phân tích xác định hàm lượng DO và độ đục. Tất cả các thí nghiệm được lặp lại 3 lần, lấy kết quả trung bình. Các công thức thí nghiệm được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1. Điều kiện khảo khả năng xử lý độ đục và DO của vật liệu amoni tanin bậc 4

Hàm lượng amoni tanin bậc 4 sử dụng (%)	pH dung dịch	Thời gian keo tụ, tạo bông (phút)
0	3	0
0,25	5	5
0,5	7	15
1,0	9	30
1,5	11	40

Ngoài việc thử nghiệm đánh giá khả năng xử lý độ đục và chỉ số DO của mẫu vật liệu amoni tanin bậc 4, để mở rộng khả năng ứng dụng của vật liệu, trong nghiên cứu này chúng tôi tiến hành thử nghiệm thêm đối với ion kim loại  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$ , vì đây là các kim loại có độc tính cao, khá phổ biến trong các loại nguồn thải công nghiệp và rất được quan tâm trong đánh giá chất lượng nước hiện nay. Đối với việc thử nghiệm xử lý ion kim loại  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  các thí nghiệm cũng được tiến hành tương tự. Tuy nhiên, qua

phân tích sơ bộ trong thành phần nước thải nhà máy giấy không chứa các ion kim loại  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$ , do vậy để thực hiện các thí nghiệm này, chúng tôi sử dụng mẫu nước thải có bổ sung thêm các ion kim loại  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  bằng cách thêm dung dịch ion  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  chuẩn gốc có nồng độ 1000 ppm để có dung dịch nước thải làm việc có nồng độ ion  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  là 50 ppm, ngoài ra đối với các thí nghiệm này thời gian lắng được cố định là 30 phút, các thử nghiệm cũng được tiến hành tại nhiệt độ phòng. Sau đó cẩn thận dùng pipet lấy 1ml dung dịch trong ở phần trên các mẫu nước thử để phân tích xác định hàm lượng còn lại của ion  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử nguyên tử (AAS).

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Tổng hợp và đặc trưng, tính chất của amoni tanin bậc 4

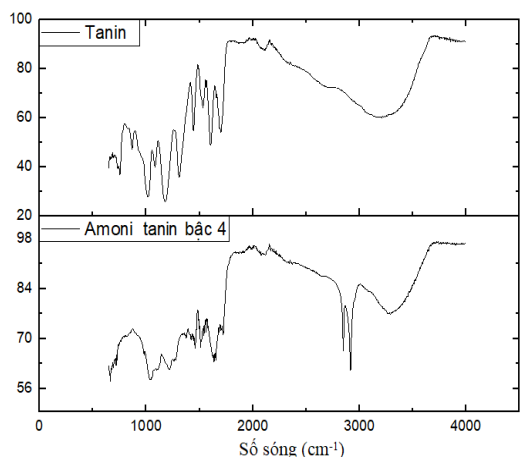
Bảng 2. Các điều kiện lựa chọn để tổng hợp amoni tanin bậc 4

STT	Điều kiện và đơn phối liệu tổng hợp amonitanin bậc 4	Giá trị
<i>I</i>	<i>Giai đoạn I</i>	
1	HCHO	20%
2	$NH_4Cl$	20%
3	HCl	10%
4	Nhiệt độ phản ứng	45°C
5	Thời gian phản ứng	3 giờ
6	Tốc độ khuấy	600 [vòng/phút]
<i>II</i>	<i>Giai đoạn II</i>	
7	Tanin tổng số thu hồi	50%
8	Nhiệt độ phản ứng	80 °C
9	Thời gian phản ứng	5 giờ
10	Duy trì ổn định tốc độ khuấy	600 [vòng/phút]

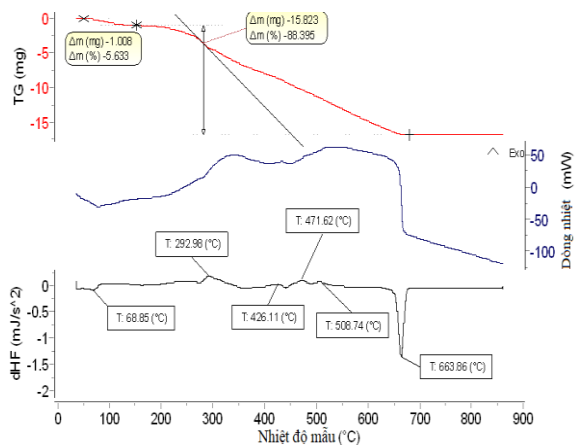
Vật liệu amoni tanin bậc 4 được tổng hợp theo tài liệu [8, 13] được mô tả trong mục 2.3.2, với các điều kiện được lựa chọn và được trình bày trong Bảng 2, hàm lượng thành phần hóa chất sử dụng được tính theo % khối lượng.

### 3.2. Đặc trưng cấu trúc, tính chất của amoni tanin bậc 4 được tổng hợp từ tanin thu hồi

Kết quả FTIR Hình 4 cho thấy amoni tanin bậc 4 tổng hợp và tanin tổng số thu hồi đều được đặc trưng tại số sóng  $3370\text{ cm}^{-1}$  thể hiện cho nhóm chức OH trong phân tử phenol có trong thành phần của tanin. Tại số sóng  $1650\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết  $\text{-C=C-}$ . Trong khi các số sóng tại  $1241\text{ cm}^{-1}$ ;  $1212\text{ cm}^{-1}$ ;  $1234\text{ cm}^{-1}$ ;  $1203$



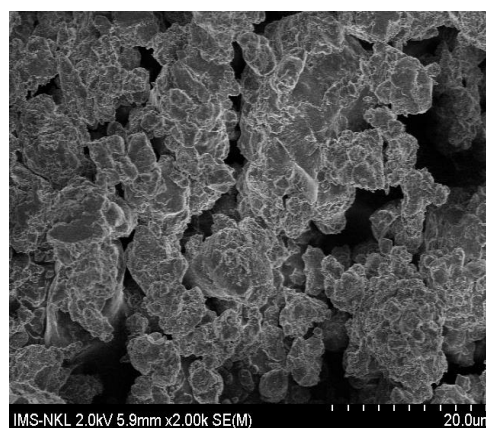
Hình 4. Phổ hồng ngoại FTIR của tanin và amoni tanin bậc 4.



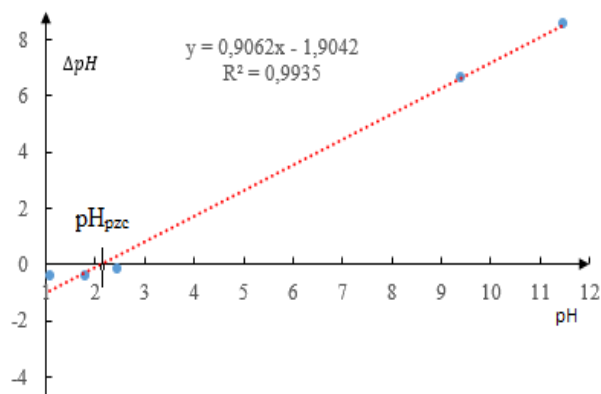
Hình 6. Giảm đồ phân tích nhiệt DSC-TGA của amoni tanin bậc 4.

Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) Hình 5 cho thấy hình thái cấu trúc bề mặt của amoni tanin bậc 4 thu được có cấu trúc mao quản xốp, điều này tạo thuận lợi cho quá trình keo tụ, tạo bông

$\text{cm}^{-1}$ ;  $1113\text{ cm}^{-1}$  biểu thị cho các giao động biến dạng của các nhóm liên kết O-H, C-O và C-O-C. Đối với amoni tanin bậc 4 xuất hiện các đỉnh hấp thụ mới tại  $1716\text{ cm}^{-1}$  thể hiện cho nhóm cacbonyl C=O, tại số sóng  $934\text{ cm}^{-1}$  thể hiện cho liên kết C-N. Ngoài ra xuất hiện 2 đỉnh hấp thụ sắc nét tại vùng số sóng  $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  thể hiện cho nhóm  $\text{-CH}_2\text{-}$  được hình thành trong quá trình biến tính tanin để tổng hợp amoni tanin bậc 4.



Hình 5. Ảnh SEM của amoni tanin bậc 4.



Hình 7. Đồ thị xác định  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  của amoni tanin bậc 4.

cũng như hấp thụ xử lý đối với các ion kim loại nặng.

Giảm đồ phân tích nhiệt của amoni tanin bậc 4 Hình 6 cho thấy: trên đường TGA từ khoảng

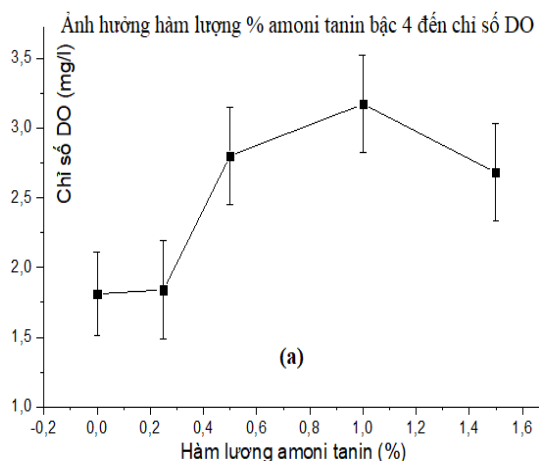
nhệt độ 150-292 °C có sự suy giảm khối lượng đến 88,4%. Trên đường DSC xuất hiện đỉnh thu nhiệt ở tại 68,85 °C và tại 663,86 °C thể hiện cho quá trình chuyển pha và phá hủy hoàn toàn mẫu amoni tanin bậc 4, ngoài ra còn xuất hiện các đỉnh thu nhiệt tại 292,98 °C và 471,62 °C ứng với quá phân hủy nhiệt. Khi nhiệt độ đạt tới 600 °C thì hầu như toàn bộ mẫu đã bị phân hủy.

Kết quả xác định điểm điện tích không của vật liệu amoni tanin bậc 4 Hình 7 thu được  $pH_{pzc}$  có giá trị vào khoảng 2,1.

### 3.3. Đánh giá khả năng keo tụ tạo bông xử lý nước thải của amoni tanin bậc 4

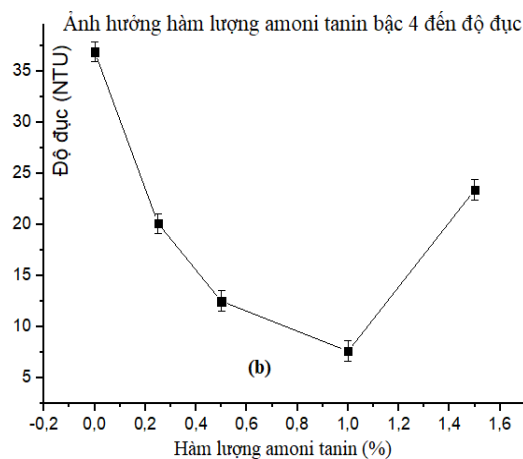
Độ đục, chỉ số DO và hàm lượng một số kim loại nặng độc hại là những chỉ tiêu trong đánh giá chất lượng nước. Trong quá trình xử lý cần xác định độ đục và chỉ số DO tại nhiều điểm trong dây chuyền xử lý, trong nhiều giai đoạn để xác định được hiệu quả của việc xử lý. Chính vì thế, để đánh giá khả năng keo tụ, tạo bông xử lý nước thải của mẫu vật liệu amoni tanni bậc 4, trong nghiên cứu này, chỉ số DO, độ đục, hàm lượng kim loại Pb và Cd được chúng tôi chọn làm đối tượng để khảo sát, kết quả được trình bày dưới đây:

#### i) Ảnh hưởng hàm lượng amoni tanin bậc 4 tới chỉ số DO và độ đục



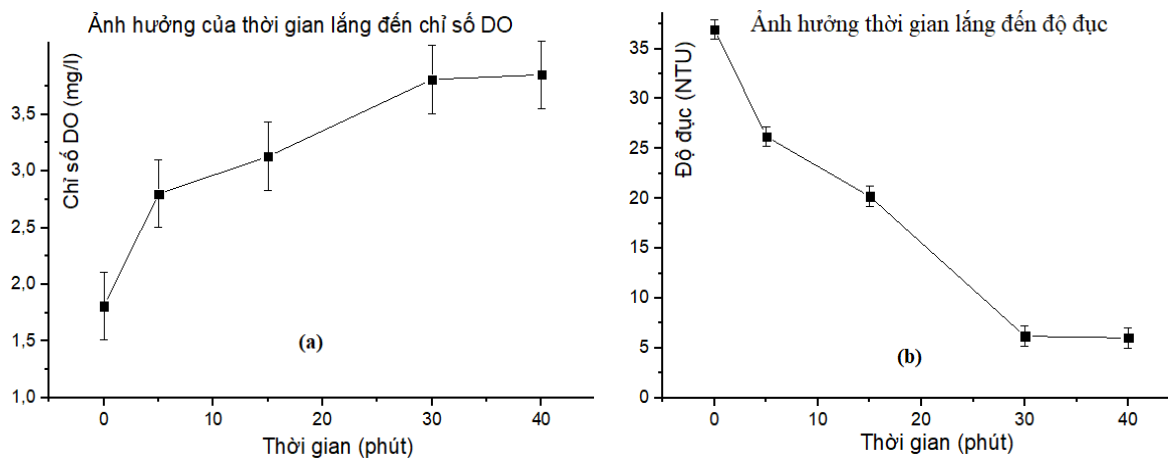
Hình 8a biểu diễn ảnh hưởng của hàm lượng amoni tanin bậc 4 tới khả năng xử lý nước thải thông qua độ đục và chỉ số DO, trong dây thí nghiệm này, thời gian lắng keo tụ, tạo bông được cố định là 30 phút, tại pH=7, thí nghiệm được tiến hành tại nhiệt độ phòng. Hàm lượng amoni tanin bậc 4 khảo sát là: 0, 0,25, 0,5; 0,5; 1,0 và 1,5%. Tất cả các thí nghiệm được lặp lại 3 lần;

Theo kết quả Hình 8b cho thấy: chỉ số độ đục giảm khi tăng hàm lượng amoni tanin bậc 4 từ 0,25 lên 1% độ đục của nước thải giảm từ 36,9 xuống còn 7,6 tương đương 79,4%. Khi tăng hàm lượng của amoni tanin bậc 4 lên 1,5%, độ đục tăng trở lại lên 23,4. Về chỉ tiêu DO tăng từ 1,81 lên 3,17 khi hàm lượng amoni tanin bậc 4 tăng từ 0,25% lên 1% tương đương 75,1%. Chỉ số DO giảm nhẹ khi hàm lượng amoni tanin bậc 4 tăng lên 1,5% về mức 2,68. Giải thích cho hiện tượng này là do ứng với hàm lượng amoni tanin bậc 4 cao trên 1,5% dẫn tới sự dư thừa tác nhân keo tụ, tạo bông, do đó làm tăng độ đục và làm giảm chỉ số oxy hòa tan của nước. So sánh kết quả với nghiên cứu của Grenda (2018) [3] về sản phẩm tương tự đối với việc xử lý nước thải nhuộm, độ xử lý đạt 74-93% tùy theo màu sắc và nghiên cứu của Ozacar (2002) [9] khả năng xử lý độ đục đạt 63-80,5% phụ thuộc vào độ đục ban đầu từ 10-50 FTU, kết quả thu được là tương đương.



Hình 8. Ảnh hưởng hàm lượng amoni tanin bậc 4 đến chỉ số DO (a) và độ đục (b)  
Điều kiện khảo sát: pH =7, thời gian lắng 30 phút, nhiệt độ phòng).





Hình 9. Ảnh hưởng của thời lắng đến chỉ tiêu DO (a) và độ đục (b)  
(Điều kiện khảo sát: pH =7, hàm lượng amoni tanin 1%, nhiệt độ phòng).

ii) Ảnh hưởng thời gian lắng keo tụ, tạo bông đến chỉ số DO và độ đục

Thời gian lắng keo tụ, tạo bông có ảnh hưởng lớn tới chất lượng cũng như hiệu suất của quá trình xử lý nước thải nói chung. Đối với thử nghiệm này, thời gian lắng ảnh hưởng đến độ đục và chỉ số DO của mẫu nước thải, được chúng tôi lựa chọn là 5 phút, 15 phút, 30 phút và 40 phút. Các điều kiện thử nghiệm hàm lượng amoni tanin bậc 4, pH, nhiệt độ thử nghiệm được cố định không đổi;

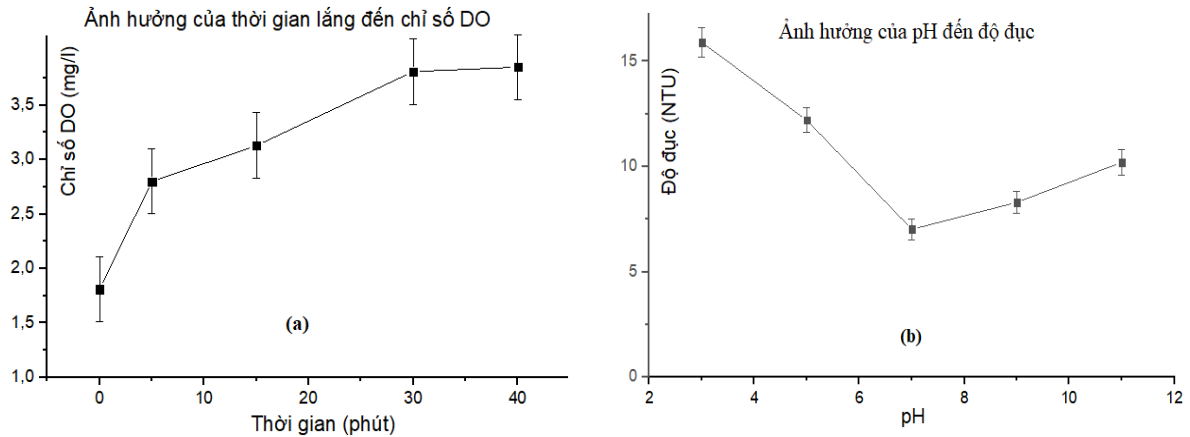
Kết quả Hình 9a và 9b cho thấy: độ đục giảm, trong khi chỉ số DO tăng cùng với sự tăng thời gian lắng. Chỉ số độ đục giảm mạnh từ 36,9 NTU về 6,2 NTU, còn chỉ số DO tăng mạnh từ 1,81 lên 3,81 khi thời gian lắng tăng từ 5 phút lên 30 phút. Khi tiếp tục kéo dài thời gian lắng lên 40 phút độ đục tiếp tục giảm và chỉ số DO tiếp tục tăng, tuy nhiên mức giảm và tăng của 2 chỉ số này là không đáng kể, chứng tỏ quá trình keo tụ, tạo bông đã đạt tới trạng thái bão hòa;

iii) Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến chỉ số DO và khả năng xử lý độ đục

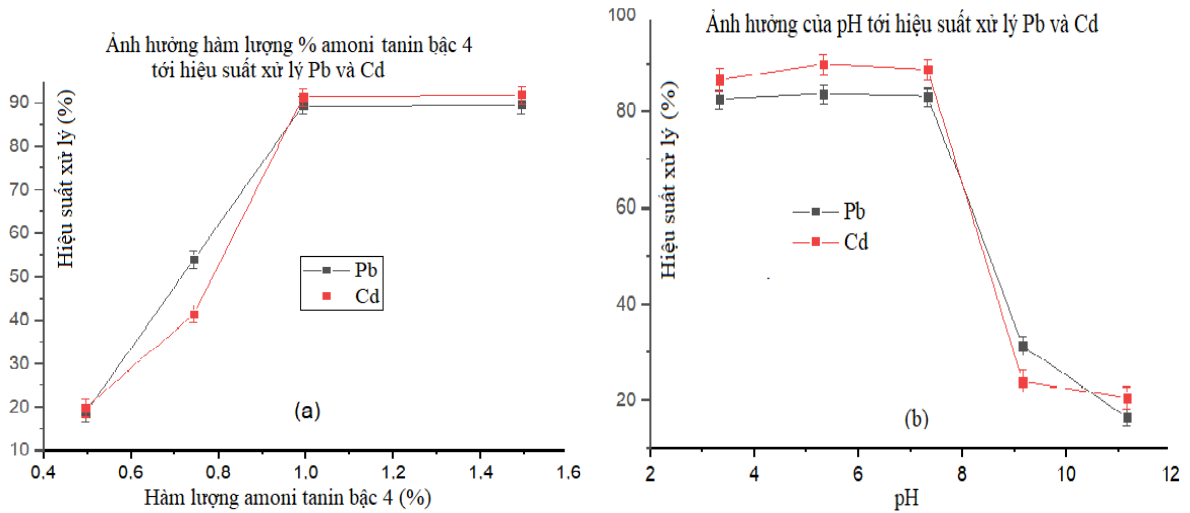
Khảo sát ảnh hưởng của pH tới quá trình keo tụ tạo bông tới chỉ số DO và khả năng xử lý độ đục của vật liệu amoni tanin bậc 4 được thực hiện ở các mức pH là 3; 5; 7; 9 và 11, điều chỉnh pH của dung dịch bằng NaOH 0,1 N và HCl 0,1 N.

Các thông số kỹ thuật khác bao gồm: hàm lượng vật liệu amoni tanin bậc 4 là 1%, tiến hành trộn nhanh dung dịch xử lý ở tốc độ 200 vòng/phút, trong thời gian 2 phút, sau đó khuấy nhẹ với tốc độ 30 vòng/phút trong thời gian 30 phút để các hạt bông tụ tạo thành. Dùng khuấy và để dung dịch tự lắng, sau đó cẩn thận lấy phần nước trong ở trên bằng pipet để phân tích xác định chỉ số DO và độ đục, kết quả khảo sát được trình bày trên Hình 10a và 10b;

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến chỉ số DO và khả năng xử lý độ đục của vật liệu amoni tanin bậc 4 Hình 10a và 10b dễ dàng nhận thấy: vật liệu keo tụ tạo bông amoni tanin bậc 4 phát huy tác dụng ở khoảng pH từ 6-9. Tại khoảng giá trị pH này, chỉ số DO của nước có giá trị cao. Tại pH cao hơn 9 chỉ số DO có xu hướng giảm và khi pH cao hơn 11 đã không được tiến hành thử nghiệm vì tại khoảng pH này dung dịch huyền phù không ổn định. Cũng từ kết quả Hình 10b nhận thấy, chỉ số độ đục giảm khi tăng giá trị pH của dung dịch từ 3 lên 7, độ đục của nước thải giảm từ 15,3 NTU xuống còn 7,02 NTU. Khi tiếp tục tăng pH từ 7-11 độ đục tăng nhẹ từ 7,02 NTU lên 9,7 NTU. So sánh kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH với nghiên cứu của Grenda (2018) và Ozacar (2002) [9], pH tối ưu là từ 5-9, kết quả thu được là tương đồng và phù hợp với kết quả về sự thay đổi của chỉ số DO.



Hình 10. Ảnh hưởng pH đến chỉ tiêu DO (a) và độ đục (b) (Điều kiện khảo sát: hàm lượng amoni tanin 1%, thời gian lắng 30 phút, nhiệt độ phòng)



Hình 11. Ảnh hưởng hàm lượng amoni tanin bậc 4 (a) và pH (b) đến hiệu suất xử lý ion  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$ .

*d) Ảnh hưởng hàm lượng amoni tanin bậc 4 và pH đến khả năng xử lý ion  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$*

Thử nghiệm khả năng xử lý ion  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  được thực hiện tương tự như đối với chỉ tiêu DO và độ đục, đối với mẫu nước thải có bổ sung thêm ion  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  với nồng độ 50 ppm trên mô hình Jarrest được mô tả trong mục 2.4, kết quả thử nghiệm được trình bày trên Hình 11a và 11b;

Kết quả Hình 11a cho thấy sau khoảng thời gian 30 phút lắng keo tụ, tạo bông ứng với nồng độ ban đầu của ion  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  là 50 ppm hiệu suất xử lý ion  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  tăng khi tăng hàm

lượng amoni tanin bậc 4. Hiệu suất xử lý ion  $Pb^{2+}$  tăng từ 21,48% lên 92,73%, đối với ion  $Cd^{2+}$  hiệu suất xử lý tăng từ 11,3% lên 75,75%, khi hàm lượng amoni tanin bậc 4 tăng từ 0,5% lên 1%. So sánh với kết quả nghiên cứu của Lugo [12] cho hiệu suất xử lý đối với ion  $Cu^{2+}$  là 50,59%,  $Cr^{3+}$  là 69,5% và  $Hg^{2+}$  là 38,59% và kết quả nghiên cứu của Amuda [2] khi sử dụng polyaluminum clorit (PAC) làm chất keo tụ trong sự có mặt của bentonite cho hiệu suất xử lý loại bỏ tới 78% và 69% tương ứng đối với ion  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$ , kết quả thu được là khá tương đồng.

Đối với việc xử lý ion kim loại nặng pH là thông số quan trọng không chỉ ảnh hưởng tới sự tương tác của vật liệu với các ion kim loại mà còn ảnh hưởng đến độ hòa tan của chúng trong dung dịch. Hiện tượng tạo hydroxit, tạo phức do phản ứng oxy hóa khử, kết tủa đều chịu ảnh hưởng lớn bởi pH của môi trường. Khi pH thay đổi dẫn đến sự thay đổi phân bố các dạng tồn tại của ion kim loại và dẫn đến làm thay đổi bản chất, điện tích, kích thước của ion kim loại, có thể tạo phức, hấp phụ và tích tụ trên bề mặt vật liệu. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng xử lý của amoni tanin bậc 4 Hình 11b đối với ion  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  phụ thuộc vào pH. Tại khoảng giá trị pH từ 3-7, hiệu suất xử lý đạt giá trị cao đối với ion  $Pb^{2+}$  đạt hiệu suất trên 90% còn đối với ion  $Cd^{2+}$  hiệu suất đạt trên 70%. Ở khoảng pH từ 7-11, hiệu suất xử lý đối với ion  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  giảm mạnh xuống còn 19,5% và 15,8% lần lượt đối với  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$ . Nguyên nhân là do: đối với các quá trình hấp phụ trong đó tương tác tĩnh điện chiếm ưu thế thì pH ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất hấp phụ. Tại khoảng pH khi pH lớn hơn giá trị  $pH_{pzc} = 2,1$ , bề mặt chất hấp phụ mang điện tích âm, sẽ hấp phụ cation tốt hơn. Tuy nhiên, khi pH quá cao sẽ dẫn đến sự kết tủa một phần của các ion kim loại trong dung dịch đồng thời xảy ra trao đổi cạnh tranh của các ion điều chỉnh pH do vậy làm giảm hiệu suất hấp phụ xử lý đối với ion  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  của vật liệu.

#### 4. Kết luận

Nghiên cứu đã tách loại và thu hồi được tanin tổng số từ nước thải nhà máy giấy và tổng hợp thành công mẫu vật liệu amoni tanin bậc 4 từ tanin tổng số thu hồi thông qua phản ứng Mannich. Amoni tanin bậc 4 thu được có cấu trúc hình thái mao quản xốp, có tính bền nhiệt, điểm điện tích không  $pH_{pzc}$  là 2,1. Khả năng keo tụ, tạo bông xử lý nước thải của amoni tanin bậc 4 cho hiệu quả xử lý độ đục tốt đạt 79,4% và chỉ số DO tăng 75,1%, sau khoảng thời gian xử lý là 30 phút tại nhiệt độ phòng ứng với hàm lượng sử dụng là 1%. Hiệu suất xử lý ion  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  tăng khi tăng hàm lượng amoni tanin bậc 4, hiệu suất xử lý ion  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  lần lượt đạt 92% và 75%,

tại khoảng pH từ 5-7, với nồng độ các ion ban đầu là 50 ppm. Kết quả thu được mở ra triển vọng tách loại, thu hồi và ứng dụng tanin làm vật liệu keo tụ, tạo bông nhằm thay thế cho các loại vật liệu keo tụ, tạo bông tổng hợp khó phân hủy hiện nay, ảnh hưởng tới sức khỏe con người và môi trường.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] J. Bratby, Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment, 2<sup>nd</sup> ed. IWA Publishing, London, 2006.
- [2] O. S. Amuda, I. A. Amoo, K. O. Ipinmoroti, O. O. Ajayi, Coagulation/Flocculation Process in the Removal of Tracer Metal Present in Industrial Wastewater, Journal of Applied Sciences and Environmental Management, Vol. 10, No. 3, 2006, pp. 159-162.
- [3] K. Grenda et al., Tanin-Based Coagulants from Laboratory to Pilot Plant Scales for Coloured Wastewater Treatment, Bioresources, Vol. 13, No. 2, 2018, pp. 2727-2747, <https://doi.org/10.15376/biores.13.2.2727-2747>.
- [4] C. S. Lee, J. Robinson, M. F. A. Chong, A Review on Application of Flocculants in Wastewater Treatment, Process Safety and Environmental Protection, No. 92, 2014, pp. 489-508, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>.
- [5] K. Grenda, J. A. F. Arnold, M. G. Rasteiro, Environmentally Friendly Cellulose-Based Polyelectrolytes in Wastewater Treatment, Water Sciences & Technology, Vol. 76, No. 6, 2017, pp. 1490-1499, <https://doi.org/10.2166/wst.2017.299>.
- [6] C. P. Huang, Y. Chen, Coagulation of Colloidal Particles in Water by Chitosan, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 66, 1996, pp. 227-232.
- [7] D. T. Ha, Research on Technology to Separate Catechins From Green Tea (Camellia Sinesis L.), Convert to O-acetyl Catechin Derivatives and Investigate Their Free Radical Scavenging Activity, PhD Thesis in Chemistry - Ministry of Education and Training Created, 2017, pp. 40-55 (in Vietnamese).
- [8] H. L. Luiz, G.D. Otavio, Manufacturing Process for Quaternary Ammonium Tannate, A Vegetable Coagulating/Flocculating Agent, United States Patent US 6.478.986 B1. Nov. 12, 2002.

- [9] M. Ozacar, I. A. Sengil, The Use of Tanins from Turkish Acorns (Valonia) in Water Treatment as a Coagulant and Coagulant Aid, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, No. 26, 2002, pp. 255-263, <https://doi.org/10.1.1.544.4938&rep=rep1&type=pdf>.
- [10] Y. T. Hameed, A. Idris, S. A. Hussain, N. Abdullah, Amin-Based Agent for Coagulation and Flocculation of Municipal Wastewater: Chemical Composition, Performance Assessment Compared to Polyaluminum Chloride, and Application in A Pilot Plant, *Journal Environment Management*, No. 184, 2016, pp. 494-503, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.033>.
- [11] E. C. Lopes, E. C. Santos, S. C. R. Pintor, A. M. A. Boaventura, R. A. R. Botelho, Evaluation of A Tanin-Based Coagulant on the Decolorization of Synthetic Effluents, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 7, 2019, pp. 103-125, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103125>.
- [12] L. Lugo, A. A. Martín, J. J. Diaz, P. A. Flórez, C. Celi, Implementation of Modified Acacia Tanin by Mannich Reaction for Removal of Heavy Metals (Cu,Cr and Hg), *Water*, Vol. 12, No. 352, 2020, pp. 1-11, <https://doi.org/10.3390/w12020352>.
- [13] T. S. Kukhareva, V. A. Krasnova, M. P. Koroteev, G. Z. Kaziev, Electrophilic Substitution in the Dihydroquercetin System, Amoniomethylation, *Russian Journal of Organic Chemistry*, Vol. 40, No. 8, 2004, pp. 1190-1193, <https://doi.org/10.1023/B:Rujo.0000045904.63368.06>.