VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences
Journal homepage: https://js.vnu.edu.vn/EES

Original Article

Turbidity Removal Efficiency of Tannin Based Flocculants Derived from Different Agricultural Waste

Luu Minh Loan, Nguyen Van Hao, Dinh Thi Thuy, Le Thi Hoang Oanh*

Faculty of Environmental Sciences, VNU University of Science,
334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

Received 30 July 2024
Revised 13 September 2024; Accepted 23 October 2024

Abstract: Tannin-based flocculants have been investigated, produced, and commercialized as a promising product in water supply and wastewater treatment. This study compared turbidity removal efficiency of tannin-based flocculants produced from different agricultural waste. Tannin was extracted using ultrasonic method (ethanol 50%, 2 h, 500 kHz) and modified according to Mannich reaction using HCHO and NH_4Cl. The coagulation and flocculation efficiencies were determined using Jar-tests on artificial wastewater with initial turbidity of 200 NTU. The results showed that at pH 7 and alum dosage of 5 ppm, turbidity removal efficiency of flocculants derived from longan pericarp, mimosa bark, green tea waste, and green banana peel were 93%, 92.7%, 92%, and 89.8%, respectively; corresponding to flocculant dosages of 10 ppm, 12 ppm, 8 ppm and 8 ppm. Production efficiency for green tea waste (9.4%), mimosa bark (7.1%), longan pericarp (4.6%) were much higher than that for green banana peel (0.5%). Based on the turbidity removal and production efficiencies as well as the optimal dosages of tannin-based flocculants, green tea waste was found to be the most potential material of all four agricultural waste to produce tannin-based flocculants.

Keywords: Tannin based flocculant, turbidity removal, mimosa bark, green tea waste, banana peel, longan pericarp.

* Corresponding author.
E-mail address: hoangoanh.le@hus.edu.vn

https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.5205

Đánh giá hiệu quả xử lý độ đục của chất trợ keo tụ có nguồn gốc tanin chiết xuất từ một số phụ phẩm nông nghiệp

Lưu Minh Loan, Nguyễn Văn Hào, Đinh Thị Thuỷ, Lê Thị Hoàng Oanh*

Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 30 tháng 7 năm 2024
Chỉnh sửa ngày 13 tháng 9 năm 2024; Chấp nhận đăng ngày 23 tháng 10 năm 2024

Tóm tắt: Chất trợ keo tụ sinh học có nguồn gốc tanin đã được nghiên cứu, sản xuất và thương mại hoá như một sản phẩm triển vọng trong xử lý nước cấp và nước thải. Nghiên cứu này có mục đích so sánh hiệu quả xử lý độ đục của các chất trợ keo tụ nguồn gốc tanin từ một số phụ phẩm nông nghiệp. Tanin được tách chiết theo phương pháp siêu âm (dung môi cồn 50%, 2 giờ, ở 500 kHz) và biến tính theo phản ứng Mannich sử dụng HCHO và NH_4Cl. Quá trình kiểm tra hiệu quả keo tụ và trợ keo sử dụng thí nghiệm Jar-test trên mẫu nước nhân tạo với độ đục ban đầu là 200 NTU. Kết quả cho thấy, tại pH 7 và lượng chất keo tụ phèn nhôm là 5 ppm, hiệu quả xử lý độ đục của các chất trợ keo tụ sản xuất từ vỏ nhãn, vỏ cây mai dương, bã chè và vỏ chuối xanh lần lượt là 93%, 92,7%, 92%, và 89,8%; tương ứng với liều chất trợ keo tụ sử dụng là 10, 12 ppm, 8 ppm và 8 ppm. Hiệu suất tạo thành sản phẩm đối với bã chè (9,4%), vỏ cây mai dương (7,1%) và vỏ nhãn (4,6%) cao hơn hẳn so với vỏ chuối xanh (0,5%). Dựa trên hiệu quả loại bỏ độ đục, liều tối ưu và hiệu suất tạo thành sản phẩm, bã chè được kết luận là nguồn nguyên liệu có tiềm năng nhất trong 4 nguyên liệu nghiên cứu để sản xuất chất trợ keo tụ có nguồn gốc tanin.

Từ khóa: Chất trợ keo tụ có nguồn gốc tanin, xử lý độ đục, vỏ cây mai dương, bã chè, vỏ chuối, vỏ nhãn.

1. Mở đầu

Keo tụ - tạo bông là quá trình cơ bản sử dụng trong xử lý nước cấp và nước thải. Tuy nhiên, việc sử dụng các chất keo tụ và trợ keo tụ thông thường là các muối nhôm, muối sắt và polymer tổng hợp thường đi kèm với các hậu quả môi trường như ảnh hưởng đến sức khoẻ và các quá trình xử lý sinh học tiếp theo của nước thải [1]; cũng như tạo ra một lượng bùn lớn đòi hỏi tiếp tục phải xử lý [2].

Chất keo tụ - tạo bông có nguồn gốc sinh học, bao gồm cả chất keo tụ, trợ keo tụ có nguồn gốc tanin có nhiều triển vọng thay thế hoặc giảm bớt các chất hoá học dùng trong keo tụ - tạo bông. Các chất này rất dễ phân huỷ, không độc, không gây ăn mòn, không làm thay đổi pH của nước đầu ra, dễ tìm kiếm từ các nguồn tài nguyên nông nghiệp tái tạo và không tạo ra chất ô nhiễm thứ cấp [3]. Thêm vào đó, lượng bùn thải tạo ra dễ dàng bị phân huỷ sinh học. Sử dụng chất chế tạo từ các nguồn nguyên liệu địa phương cũng sẽ kinh tế hơn so với phải nhập khẩu các hoá chất.

* Tác giả liên hệ.
Địa chỉ email: hoangoanh.le@hus.edu.vn

https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.5205

Chất trợ keo tụ sinh học có nguồn gốc tanin đã được nghiên cứu, sản xuất và thương mại hoá như một sản phẩm triển vọng trong xử lý nước cấp và nước thải. Chúng là sản phẩm biến tính từ tanin ngưng tụ thành dạng polymer tanin alkyl hóa sử dụng amin và formaldehyde [4]. Các sản phẩm thương mại có thể kể đến là Tanfloc, Acquapol, Silvafloc [5]. Chất trợ keo có nguồn gốc tannin được nghiên cứu xử lý độ đục của nhiều loại nước thải khác nhau như nước mặt, nước đục nhân tạo, nước thải chứa chất hoạt động bề mặt/màu nhuộm với hiệu suất đạt đến 97% ở giải nồng độ thấp 3-8 ppm [4-6].

Nghiên cứu chế tạo chất trợ keo có nguồn gốc tanin tại Việt Nam chưa được chú ý. Mặt khác, tận dụng các chất thải để làm nguyên liệu chế tạo các chất trợ keo tụ này là một giải pháp mang tính đa lợi ích. Lượng tanin dồi dào có thể được khai thác từ cây chè, chuối, mai dương và nhãn [7]. Các phụ phẩm từ quá trình sử dụng các thực vật này cũng có lượng tanin đáng kể [8-10]. Tanin là hợp chất polyphenol có trong thực vật, thường được tìm thấy ở vỏ cây, gỗ, lá, nụ hoa, thân cây, quả, hạt, rễ và cả mật hoa [7]. Do vậy, nghiên cứu này có mục đích chế tạo và đánh giá sản phẩm trợ keo tụ từ các nguồn nguyên liệu như vỏ nhãn, vỏ cây mai dương, vỏ chuối xanh, bã chè và đánh giá tiềm năng ứng dụng chúng trong xử lý độ đục của nước.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Nguyên liệu sử dụng trong nghiên cứu là các phụ phẩm nông nghiệp chứa nhiều tanin của 4 loại thực vật khác nhau: vỏ cây mai dương, vỏ chuối xanh, vỏ nhãn và bã chè.

Nước đục nhân tạo sử dụng trong các thí nghiệm đánh giá hiệu quả làm giảm độ đục được chế tạo từ hỗn hợp cao lanh với nước máy (1,33 g/L) sau khi để lắng 1 giờ và điều chỉnh độ đục về khoảng 200 NTU.

2.2. Phương pháp chế tạo chất trợ keo từ tanin thực vật

10 g nguyên liệu dạng khô nghiền nhỏ (kích thước 1 mm) được cho vào cốc cùng với 500 mL etanol 50% và đồng nhất bằng cách khuấy từ trong 2 giờ. Tiếp đó, mẫu được siêu âm trong vòng 2 giờ ở 500kHz và nhiệt độ 30 ^oC để tách tanin ra khỏi mô thực vật. Tanin được thu lại bằng cách lọc dịch chiết và sấy phần nước đến khối lượng không đổi.

Tiếp đó, hỗn hợp tanin được biến tính theo 2 quy trình [4, 11]:

- Quy trình dư hoá chất: Hoà tan 6 g NH_4Cl vào nước, thêm 10 mL HCHO 40% vào lắc đều rồi nâng nhiệt lên 80 ^oC ở trên máy khuấy từ gia nhiệt; tiếp tục cho toàn bộ dung dịch đã chuẩn bị vào cốc chứa tanin được sấy ở trên và khuấy với tốc độ 200 vòng/phút ở cùng nhiệt độ 80 ^oC trong vòng 4 giờ.
- Quy trình đủ hoá chất: lượng HCHO và lượng NH_4Cl được cho vào theo công thức như mô tả ở Bảng 1.

Mẫu sau biến tính được đem lọc qua giấy lọc (kích thước lỗ 8 µm), rửa bằng nước cất và sấy khô ở 105 ^oC và lưu trữ trong bình hút ẩm để dùng cho các thí nghiệm tiếp theo.

Bảng 1. Lượng hoá chất sử dụng trong công thức biến tính đủ hoá chất dựa trên lượng tanin lý thuyết của các thực vật sử dụng

Nguyên liệu		Lượng tanin lý thuyết			HCHO 40%	NH_4Cl
Loại	Lượng (g)	%	g	Tài liệu tham khảo	mL	g
Vỏ cây mai dương	10	9,14	0,914	[9]	3,6	2,2
Vỏ nhãn	10	5,32	0,532	[10]	2,1	1,3
Vỏ chuối xanh	10	4,90	0,49	[8]	2,0	1,2
Bã chè	10	2,10	0,21	[8]	0,8	0,5

2.3. Phương pháp đánh giá hiệu quả làm giảm độ đục của các chất trợ keo tụ tạo được

2.3.1. Khảo sát điều kiện keo tụ tối ưu của phèn nhôm

Nước đục nhân tạo được điều chỉnh pH ở các giá trị 4, 5, 6, 7, 8, 9 bằng NaOH/HCl. Máy đo M200 easy Mettler Toledo (điện cực pH Easysense pH 33, INPRO3030/120) được sử dụng để khảo sát pH tối ưu cho quá trình keo tụ sử dụng phèn nhôm $Al_2(SO_4)_3.18\ H_2O$ (liều 2,5 ppm). Chất keo tụ $Al_2(SO_4)_3.18\ H_2O$ dạng dung dịch được cho vào 500 mL nước đục nhân tạo, khuấy nhanh ở tốc độ 200 vòng/phút trong vòng 1 phút, sau đó giảm tốc độ khuấy về khoảng 30 vòng/phút trong vòng 10 phút và để lắng 20 phút. Độ đục của nước tại độ sâu 3 cm được đo bằng máy đo độ đục Hach 2100Q để xác định hiệu quả làm giảm độ đục và so sánh với các mẫu thí nghiệm khác để xác định pH tối ưu.

Liều tối ưu được xác định bằng phương pháp tương tự trên nước đục nhân tạo có pH tối ưu và giải liều $Al_2(SO_4)_3.18\ H_2O$ là 2,5; 5; 10; 20; 30; 35; 40 ppm.

2.3.2. Khảo sát hiệu quả làm giảm độ đục của chất trợ keo tụ tạo được

Hiệu quả làm giảm độ đục của chất trợ keo được tiến hành tương tự như thí nghiệm ở mục 2.3.1 nhưng $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ được sử dụng ở pH tối ưu và liều mang đến hiệu quả keo tụ khoảng 80%; chất trợ keo tụ được đưa vào cuối giai đoạn khuấy nhanh ở dạng dung dịch với liều lần lượt là 6, 8, 10, 12, 14 ppm ở các mẫu thử nghiệm khác nhau.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hiệu suất tạo thành sản phẩm trợ keo tụ tanin biến tính từ một số thực vật

Hiệu suất tạo thành sản phẩm chất trợ keo tụ có nguồn gốc tanin từ một số phụ phẩm nông nghiệp được thể hiện ở Bảng 2. Hiệu suất thu hồi sản phẩm chất trợ keo có nguồn gốc tanin có khác biệt khi sử dụng lượng hoá chất biến tính khác nhau. Khi lượng hoá chất được dùng dư (10 mL HCHO 40% và 6 g NH_4Cl) thì lượng sản phẩm thu được cao hơn (trừ trường hợp vỏ chuối xanh). Trong cả 2 công thức biến tính khác nhau (dư và vừa đủ hoá chất) thì lượng sản phẩm chất trợ keo tụ thu được thấp nhất đối với vỏ chuối.

Tanin trong thực vật được phân thành 2 loại gồm tanin thuỷ phân và tanin ngưng tụ (không thuỷ phân) [11]. Quá trình tách chiết tanin bằng dung môi cồn chỉ tách được một phần của tanin thuỷ phân do một lượng tanin bị giữ lại ở quá trình lọc sau chiết tách và một phần chưa ra khỏi bã lọc [12]. Do vậy, khối lượng thu được sau gel hoá tanin bằng HCHO và biến tính bằng NH_4Cl nhỏ như thể hiện ở Bảng 2. Trong các loại thực vật sử dụng trong nghiên cứu, thì vỏ chuối ngoài tanin còn có thành phần pectin nên trong quá trình chiết, phức tanin và pectin được hình thành làm lượng tanin thu được rất nhỏ [13]. Hiệu suất tạo thành của mẫu biến tính trong điều kiện dư hóa chất cao hơn trong điều kiện đủ hóa chất được giải thích là do lượng NH_4Cl dư lẫn vào mẫu ở dạng rắn, làm tăng khối lượng thu được [11].

Bảng 2. Hiệu suất tạo thành các chất trợ keo tụ nguồn gốc tanin từ một số phụ phẩm nông nghiệp

Nguyên liệu	Khối lượng nguyên liệu (g)	Lượng hoá chất sử dụng biến tính		Khối lượng sản phẩm (g)	Hiệu suất (%)
		HCHO 40% (mL)	NH_4Cl (g)		
Vỏ cây mai dương	10	10	6	0,7089	7,089
Vỏ nhãn	10	10	6	0,4562	4,562
Vỏ chuối xanh	10	10	6	Lượng vết	Lượng vết
Bã chè	10	10	6	0,9414	9,410
Vỏ cây mai dương	10	3,6	2,2	0,1436	1,436
Vỏ nhãn	10	2,1	1,3	0,1190	1,190
Vỏ chuối xanh	10	2,0	1,2	0,0457	0,457
Bã chè	10	0,8	0,5	0,1071	1,071

3.2. Hiệu quả làm giảm độ đục của sản phẩm trợ keo tụ tanin biến tính có nguồn gốc từ phụ phẩm nông nghiệp

3.2.1. Điều kiện keo tụ tối ưu của $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$

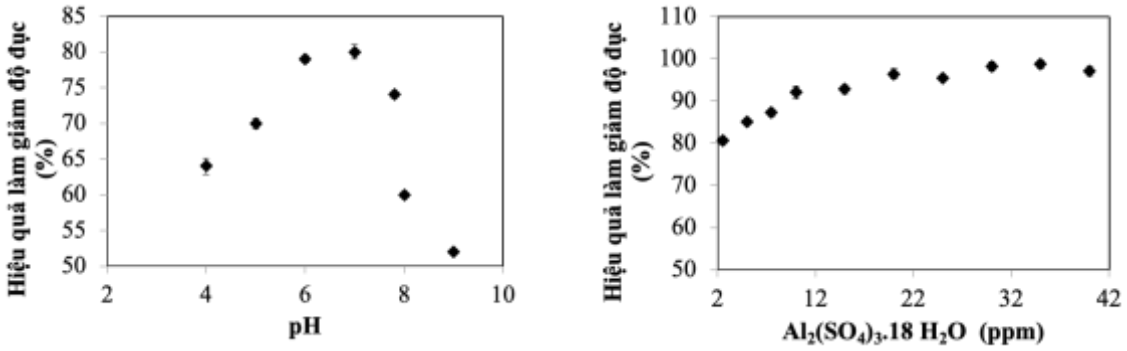
3.2.1.1. pH tối ưu

Hiệu quả làm giảm độ đục của $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ (liều 2,5 ppm) ở các pH khác nhau được thể hiện ở Hình 1a.

Hiệu quả làm giảm độ đục của phèn nhôm tăng khi pH tăng từ 4 đến 7 và đạt cao nhất trong khoảng pH từ 6 đến 7 (Hình 1a). Hiệu quả giảm dần khi pH tăng từ 7 đến 9 và thấp nhất tại pH = 9 với chỉ 51,9%. Nước đục nhân tạo có pH = 7,8 khá gần với điểm pH tối ưu, tuy nhiên hiệu quả làm giảm độ đục ở đó lại thấp hơn đáng kể (6,2%) so với điều kiện tối ưu. Do vậy, pH tối ưu được lựa chọn cho các khảo sát tiếp theo là 7.

pH xung quanh 6,5 cũng mang lại hiệu quả làm giảm độ đục tối ưu cho $Al_2(SO_4)_3$ khi được sử dụng để keo tụ nước đầm phá [14]. Ở pH 7, liều tối ưu của $Al_2(SO_4)_3$ để xử lý độ đục, TSS, COD của nước mặt cũng nằm trong khoảng giá trị 15-20 ppm [15]. Đối vơi nước thải giấy, pH tối ưu của quá trình keo tụ bởi $Al_2(SO_4)_3$ là 6 và liều tối ưu là 240 ppm [16].

Cơ chế keo tụ của $Al_2(SO_4)_3$ là trung hòa điện và quét phụ thuộc vào dạng thủy phân và polyme hoá của Al_3^+. $Al_2(SO_4)_3$ có khả năng keo tụ tối ưu ở pH 6-7 được giải thích do ở pH này dạng polyme điện tích dương và dạng $Al(OH)_3$ vô định hình được hình thành làm tăng cường khả năng trung hoà điện và hấp phụ đối với các hạt keo trong nước [17]. Ở pH < 4, Al_3^+ thuỷ phân thành dạng axit tự do. Ở pH lớn hơn 4 đến khoảng 6 thì các polyme nhôm mạch dài tồn tại và dần phân hủy trở thành dạng $Al(OH)_3$ vô định hình khiến cho khả năng trung hoà điện và quét cải thiện dần để đạt giá trị tối ưu. Khi pH ≥ 8,0, $Al(OH)_3$ lại bị hoà tan thành dạng $Al(OH)_4^-$, nên khả năng trung hòa lúc này giảm sút dẫn đến hiệu quả keo tụ thấp nhất.



(a) (b)

Hình 1. Hiệu quả làm giảm độ đục tại các pH (a) và liều (b) khác nhau của $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$.

3.2.1.2. Liều tối ưu

Hiệu quả làm giảm độ đục của $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ ở các liều khác nhau tại pH 7 được thể hiện ở Hình 1b. Hiệu quả làm giảm độ đục tăng mạnh khi liều $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ tăng từ 2,5 đến 20 ppm và tăng chậm khi liều này tăng từ 20 đến 35 ppm sau đó giảm dần. Liều $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ mang lại hiệu quả tối ưu (~95%) là 20 ppm dựa trên việc cân bằng yếu tố lượng hóa chất sử dụng và hiệu quả làm giảm độ đục mang lại. Do chất trợ keo tụ làm tăng cường hiệu quả làm giảm độ đục của chất keo tụ nên liều dưới tối ưu 5 ppm (tương ứng với hiệu quả làm giảm độ đục khoảng 80%) được lựa chọn để kết hợp với chất trợ keo tụ nguồn gốc tanin trong các nghiên cứu tiếp theo nhằm làm rõ tác dụng của chúng.

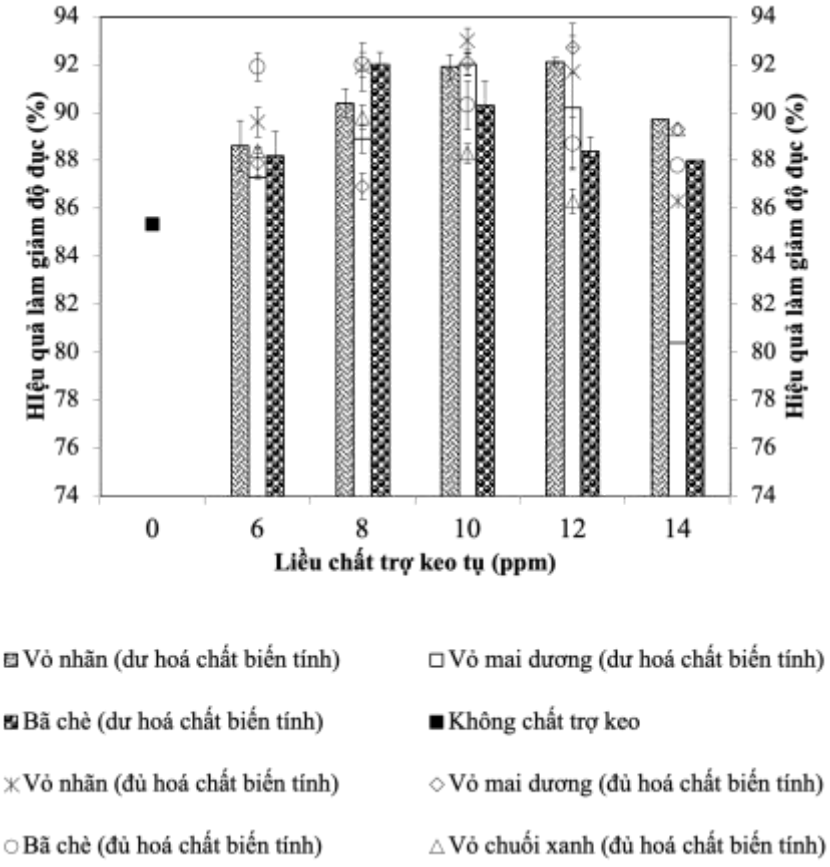
Hiện tượng hiệu quả keo tụ tăng khi liều chất trợ keo tụ tăng đến liều tối ưu và giảm khi liều quá tối ưu được quan sát thấy ở các quá trình keo

tụ. Trên mẫu nước mặt tại nhà máy xử lý Sembron Barat, Johor, Malaysia, hiệu quả làm giảm độ đục của $Al_2(SO_4)_3$ tăng dần đến giá trị cao nhất khi tăng liều từ 5 ppm đến 15 ppm và sau đó hiệu quả này giảm nhẹ dần khi tiếp tục tăng liều đến 30 mg/L [15]. Đối với mẫu nước thải nhà máy giấy, khi tăng liều $Al_2(SO_4)_3$ từ 400 ppm đến 800 ppm hiệu quả làm giảm độ đục cũng tăng đến giá trị tối đa và sau đó nó giảm đi khi tiếp tục tăng liều đến 2000 ppm [18].

Hiện tượng tăng giảm hiệu quả này là do quá trình trung hòa điện tích giữa các hạt keo và chất keo tụ gây ra [1, 3]. Trong nước đục nhân tạo có nhiều hạt keo anion được trung hoà điện tích bởi lượng lớn cation cung cấp bởi $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ làm phá vỡ lực đẩy tĩnh điện và thay vào đó là lực hút Van der Waals làm các hạt này bị hút lại gần nhau hơn. Quá trình thêm tác nhân cation khiến chúng trở lên bão hòa và quá trình trung hòa điện tích lại bị phá vỡ. Các hạt cation dư lại đẩy nhau do lực đẩy tĩnh điện giữa 2 hạt cùng điện tích và hiệu quả làm giảm độ đục giảm xuống.

3.2.2. Hiệu quả trợ keo tụ của sản phẩm biến tính từ tanin thực vật

Hiệu quả làm giảm độ đục của các sản phẩm biến tính tại pH của nước đục nhân tạo bằng 7, liều $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ bằng 5 ppm và liều khác nhau của chất trợ keo tụ nguồn gốc tanin chế tạo trong 2 điều kiện biến tính dư hoá chất và đủ hoá chất được thể hiện trong Hình 1.



Hình 1. Hiệu quả làm giảm độ đục của chất trợ keo tụ có nguồn gốc tanin chế tạo từ các cây nguyên liệu khác nhau.

Ở hầu hết các liều chất trợ keo tụ nghiên cứu thì hiệu quả làm giảm độ đục tăng lên trong khoảng 0,4-7,3%. Khi tăng liều chất trợ keo tụ lên 14 ppm, đã có sự giảm hiệu quả làm giảm độ đục ở tất cả các mẫu chất trợ keo tụ được chế tạo từ vỏ nhãn, vỏ cây mai dương, bã chè, vỏ chuối xanh ở cả hai điều kiện biến tính đủ và dư hoá chất. Đối với các sản phẩm được biến tính dư hoá chất thì hiệu quả làm giảm độ đục của 3 sản phẩm trợ keo tụ từ vỏ nhãn, vỏ cây mai dương và bã chè đạt đến 92%; trong đó, lượng chất trợ keo tụ từ bã chè cần sử dụng thấp nhất chỉ 8 ppm; trong khi hai mẫu còn lại là 10 ppm. Với các sản phẩm được biến tính đủ hoá chất thì hiệu quả làm giảm độ đục của sản phẩm trợ keo tụ từ bã chè, vỏ nhãn, vỏ cây mai dương đạt đến 92-93% và lượng chất trợ keo cần sử dụng từ bã chè là thấp nhất (6 ppm), thấp hơn vỏ nhãn (8-10 ppm) và vỏ cây mai dương (10-12 ppm). Có thể kết luận rằng, liều tối ưu đối với chất trợ keo tụ chế tạo từ vỏ nhãn, vỏ cây mai dương, bã chè và vỏ chuối xanh lần lượt là 8-10 ppm, 10-12 ppm, 6-8 ppm và 8 ppm, tương ứng với hiệu quả làm giảm độ đục đạt được là 92,1-93%, 92-92,7%, 92% và 89,8%. Nhìn chung, hiệu quả làm giảm độ đục không có sự khác biệt rõ rệt khi nguyên liệu được biến tính trong điều kiện đủ hay dư hoá chất. Để đạt được cùng một hiệu quả làm giảm độ đục, việc sử dụng chất trợ keo tụ chế tạo từ tanin từ vỏ nhãn, vỏ cây mai dương và bã chè đã giảm việc sử dụng $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ đến 2/3 lần (giảm 10 ppm). So sánh trong các vật liệu được sử dụng để tạo chất trợ keo tụ thì vỏ chuối xanh có hiệu quả thấp hơn cả, chỉ làm giảm việc sử dụng $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ khoảng 1/2 lần.

Cơ chế keo tụ - tạo bông của sản phẩm biến tính có nguồn gốc tanin liên quan đến ổn định điện tích và hấp phụ pha rắn [11, 17]. Sự tương tác của ổn định điện tích và hấp phụ pha rắn đặc biệt phù hợp khi pH 6-7, là điều kiện xảy ra sự phân huỷ và mất điện tích polyme [17]. Tanin có gốc phenolic nên có bản chất âm điện nhưng quá trình gel hoá bằng HCHO và biến tính bằng NH_4Cl đã hình thành sản phẩm không tan với gốc hydroxyl được thay thế bằng gốc amin làm cải thiện điện tích của vật liệu và tăng giá trị của điểm đẳng điện từ khoảng 2 lên trên 7 [11]. Ở điều kiện pH 6-7, chất trợ keo tụ có nguồn gốc tanin cũng có trạng thái ít âm điện nhất, thuận lợi cho cơ chế keo tụ - tạo bông. Cũng giống như trường hợp của $Al_2(SO_4)_3$, sự tăng liều chất trợ keo tụ nguồn gốc tanin làm tăng hiệu quả xử lý và hiệu quả này giảm xuống khi liều sử dụng vượt quá mức tối ưu.

4. Kết luận

Các sản phẩm biến tính chế tạo từ hỗn hợp tanin chiết xuất từ các cây nguyên liệu nghiên cứu đã thể hiện khả năng trợ keo tụ khi kết hợp với $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$. Biến tính trong điều kiện dư hoá chất mang lại hiệu suất tạo thành sản phẩm cao hơn nhưng hiệu quả làm giảm độ đục không khác biệt rõ rệt so với biến tính trong điều kiện đủ hoá chất. Hiệu quả làm giảm độ đục cao nhất khoảng 92-93% đối với sản phẩm tanin biến tính từ vỏ nhãn, vỏ cây mai dương và bã chè; Hiệu quả này là dưới 90% đối với sản phẩm tanin biến tính từ vỏ chuối. Dựa trên hiệu suất tạo thành sản phẩm, hiệu quả làm giảm độ đục và hàm lượng sử dụng tối ưu có thể thấy rằng bã chè là nguồn nguyên liệu có lợi thế nhất trong các nguyên liệu nghiên cứu.

Tài liệu tham khảo

[1] A. P. Sincero, G. A. Sincero, Physical Chemical Treatment of Water and Wastewater, UK: IWA Publishing, 2003.

[2] G. Vijayaraghavan, T. Sivakumar, A. V. Kumar, Application of Plant-based Coagulants for Wastewater Treatment, Int. J. Adv. Eng. Res. Stud, Vol. 1, No. 1, 2011, pp. 88-92, https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822933-0.00012-7.

[3] B. Bolto, J. Gregory, Organic Polyelectrolytes in Water Treatment, Water. Res., Vol. 41, 2007, pp. 2301-2324, https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.012.

[4] J. S. Martín, M. G. Velasco, J. B. Heredia, Acacia Mearnsii De Wild Tannin-Based Flocculant in Surface Water Treatment, J. Wood. Chem. Technol., Vol. 29, 2009, pp. 119-135, https://doi.org/10.1080/02773810902796146.

[5] J. S. Martín, J. B. Heredia, M. A. D. Acedo, Optimum Coagulant from *Acacia Mearnsii* De Wild for Wastewater Treatment, Chem. Eng. Technol., Vol. 12, 2011, pp. 2069-2076, https://doi.org/10.1002/ceat.201100330.

[6] J. B. Heredia, J. S. Martín, M. A. D. Acedo, Optimization of the Synthesis of a New Coagulant from A Tannin Extract, J. Hazard Mater., Vol. 186, 2011, pp. 1704-1712, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.075.

[7] K. Sharma, V. Kumar, J. Kaur, A. Kumar, Health Effects, Sources, Utilization and Safety of Tannins: A Critical Review, Toxin Rev., Vol. 40, No. 3, 2019, pp. 1-13, http://doi.org/10.1080/15569543.2019.1662813.

[8] M. Kondo, A. Jayanegara, Y. Uyeno, H. Matsui, Variation of Tannin Contents in Selected Agro-Industrial By- products and Their Biological Activity in Precipitating Protein, Adv. Anim. Vet., Vol. 4, No. 2, 2016, pp. 66-70, http://dx.doi.org/10.14737/journal.aavs/2016/4.2.66.70.

[9] H. T. T. Nguyen, K. N. Duong, The Effect of *Mimosa Pigra* L. in Fodder on Growth of Goat, CTU J. Sci., Vol. 48(b), 2017, pp. 58-65, http://doi.org/10.22144/ctu.jvn.2017.617 (in Vietnamese).

[10] X. Wang, K. L. Xu, H. L. Feng, Condensed Tannins from Longan Bark as Inhibitor of Tyrosinase: Structure, Activity, and Mechanism, J. Agric. Food Chem., Vol. 66, No. 4, 2018, pp. 908-917, https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b05481.

[11] H. A. M. Bacelo, S. C. R. Santos, C. M. S. Botelho, Tannin-based Biosorbents for Environmental Applications – A Review, Chem. Eng. J., Vol. 303, 2016, pp. 575-587, https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.044.

[12] T. H. Terrill, A. M. Rowan, G. B. Douglasb, T. N. Barry, Determination of Extractable and Bound Condensed Tannin Concentrations in Forage Plants, Protein Concentrate Meals and Cereal Grains, Sci. Food. Apic., Vol. 58, 1992, pp. 321-329, https://doi.org/10.1002/jsfa.2740580306.

[13] W. Kyamuhangire, T. Krekling, E. Reed, R. Pehrson, The Microstructure and Tannin Content of Banana Fruit and Their Likely Influence on Juice Extraction, J. Sci. Food. Agr., Vol. 86, 2006, pp. 1908-1915, https://doi.org/10.1002/jsfa.2553.

[14] R. A. A. Juboori, V. Aravinthan, T. Yusaf, L. Bowtell, Assessing the Application and Downstream Effects of Pulsed Mode Ultrasound as a Pre-Treatment for Alum Coagulation, Ultrason Sonochem, Vol. 31, 2016, pp. 7-19, https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.11.028.

[15] S. M. Asharuddin, N. Othman, Q. A. Maqtari, W. A. H. A. Towayti, S. N. H. Arifin, The Assessment of Coagulation and Flocculation Performance and Interpretation of Mechanistic Behavior of Suspended Particles Aggregation by Alum Assisted by Tapioca Peel Starch, Environ. Technol. Inno., Vol. 32, 2023, pp. e103414, https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103414.

[16] W. Subramonian, T. Y. Wu, S. P. Chai, An Application of Response Surface Methodology for Optimizing Coagulation Process of Raw Industrial Effluent Using *Cassia Obtusifolia* Seed Gum Together with Alum, Ind. Crop. Prod., Vol. 70, 2015, pp. 107-115, https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.02.026.

[17] N. Graham, F. Gang, G. Fowlera, M. Watts, Characterisation and Coagulation Performance of a Tannin-based Cationic Polymer: A Preliminary Assessment, Colloids Surf A: Physicochem, Eng. Aspectsl, Vol. 327, 2008, pp. 9-16, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.05.045.

[18] A. L. Ahmad, S. S. Wong, T. T. Teng, A. Zuhairi, Improvement of Alum and Pacl Coagulation by Polyacrylamides (PAMs) for the Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater, J. Chem. Eng, Vol. 137, No. 3, 2008, pp. 510-537, https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.088.