

Nghiên cứu ứng dụng n-butylamin tái chế chất thải rắn thuộc da chứa crôm

Nguyễn Như Thanh*, Đào Tuấn Anh, Lê Thị Vân

Trung tâm Nghiên cứu ứng dụng và Chuyển giao công nghệ mới,
Viện Nghiên cứu Da - Giấy, Bộ Công Thương

Ngày nhận bài 29/7/2019; ngày chuyển phân biên 1/8/2019; ngày nhận phân biên 3/9/2019; ngày chấp nhận đăng 11/9/2019

Tóm tắt:

Chất thải rắn thuộc da chứa crôm tại Việt Nam từ trước đến nay được xử lý bằng cách chôn lấp hoặc đốt bỏ trong các lò đốt công nghiệp. Việc tái chế chất thải rắn từ các nhà máy thuộc da không chỉ có khả năng tạo ra các sản phẩm với giá trị cao mà còn giải quyết vấn đề ô nhiễm môi trường. Lợi nhuận kinh tế nằm ở việc sử dụng crôm thu hồi và protein thu được. Trong các nghiên cứu trước đây, các nhà khoa học đã sử dụng MgO trong quy trình thủy phân để duy trì pH dung dịch. Tuy nhiên, sản phẩm protein thu hồi của phương pháp này có hàm lượng tro (7-25%) và hàm lượng crôm (50-150 ppm). Nhóm nghiên cứu đã tiến hành thay thế một phần MgO bằng các bazơ hữu cơ dễ bay hơi, cụ thể là n-butylamin (99,5%) để thủy phân chất thải rắn thuộc da chứa crôm sử dụng xúc tác enzyme protease (Alcalase 2,5 UI/g) trong môi trường kiềm. Nhóm nghiên cứu đã đưa ra quy trình công nghệ tái chế chất thải rắn thuộc da chứa crôm một giai đoạn và xác định được các giá trị về nhiệt độ, độ pH, khối lượng enzyme và n-butylamin để phân giải hoàn toàn chất thải rắn thuộc da chứa crôm. Phương pháp này đã rút ngắn thời gian thủy phân xuống 3 giờ (phương pháp đã biết 6-8 giờ), làm giảm 20% giá thành sản phẩm thủy phân. Sản phẩm gelatin thu hồi (độ ẩm <15%, hàm lượng tro <2%, Pb <0,5 mg/kg, As <0,5 mg/kg, Pt <0,1 mg/kg, Cr <1 ppm) đáp ứng QCVN-4-21:2011/BYT, có thể sử dụng làm nguyên liệu cho các ngành công nghiệp khác và bùn lọc có hàm lượng crôm cao nên dễ dàng tái chế. Nghiên cứu này mở đường cho việc tái chế chất thải rắn thuộc da chứa crôm mà từ trước đến nay Việt Nam chưa có.

Từ khóa: chất thải rắn thuộc da chứa crôm, enzyme alcalase, n-butylamin, tái chế chất thải rắn thuộc da.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

Hiện nay, Việt Nam có khoảng 33 doanh nghiệp thuộc da (trong đó khoảng 95% số doanh nghiệp sử dụng chất thuộc crôm) đang hoạt động, cung cấp khoảng 40% nhu cầu da thành phẩm trong nước [1]. Tổng sản lượng da nguyên liệu cung ứng cho ngành công nghiệp thuộc da năm 2017 ước tính 450.000-500.000 tấn (800 triệu sqft), trong đó nhập khẩu 300.000-350.000 tấn (1 tấn da nguyên liệu cho 1.700-1.800 sqft da thành phẩm). Trong nước cung ứng khoảng 100.000-120.000 tấn da nguyên liệu (1 tấn cho 1.400-1.500 sqft). Thuộc da là quá trình biến đổi da sống động vật thành da thuộc nhờ tác động cơ học và các hóa chất khác nhau. Thông thường, thuộc 1.000 kg da sống động vật chỉ thu được 200 kg da thuộc, phần còn lại là chất thải rắn đã thuộc và chưa thuộc. Cụ thể là 250 kg chất thải chưa thuộc, 200 kg chất thải đã thuộc chứa 5 kg crôm và 50.000 kg nước thải chứa 3 kg crôm [2]. Lượng chất thải rắn chứa crôm công nghiệp thuộc da Việt Nam vào khoảng 125.000-150.000 tấn, tương đương với 3.750-4.800 tấn oxit crôm (Cr_2O_3) phải xử lý. Chất thải rắn thuộc da tại Việt Nam chủ yếu được chôn lấp hoặc đốt bỏ trong các lò đốt rác thải, việc chôn lấp chất thải rắn không chứa crôm và có crôm đều gây nên tình trạng ô nhiễm không chỉ với khu vực chôn lấp mà còn ảnh hưởng tới nguồn nước ngầm. Các nước trên thế giới, đặc biệt là EU đặt ra tiêu chuẩn rất nghiêm ngặt về an toàn sinh thái đối với sản phẩm da giấy nhập khẩu vào EU, điều đó buộc ngành công nghiệp thuộc da Việt Nam

phải tìm kiếm giải pháp xử lý chất thải rắn đáp ứng các tiêu chuẩn an toàn sinh thái. Thủy phân chất thải rắn thuộc da chứa crôm trong môi trường kiềm với xúc tác enzyme đã chứng minh được khả năng trong giải quyết vấn đề này [3].

Da tươi chứa 65% nước, 33% protein và các chất béo. Trong số 33% protein, 3-5% là protein hình cầu và 96,5% protein sợi. Trong đó có 1% elastin, 1% keratin và 98% collagen [4-7]. Chất thải rắn thu được trong quá trình thuộc da có hàm lượng protein cao và chủ yếu là collagen [8-11]. Xuất phát từ những vấn đề nêu trên, chúng tôi sử dụng amin bay hơi thay thế một phần MgO trong quy trình thủy phân chất thải rắn thuộc da để thu hồi sản phẩm protein chất lượng cao với chi phí thấp và crôm dưới dạng sa lắng có thể tái sử dụng. Sản phẩm protein thu được từ phương pháp này có thể sử dụng làm nguyên liệu sản xuất phân bón, chất kết dính...

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu

Các mẫu chất thải rắn chứa crôm được ký hiệu từ M1 đến M9 thu thập từ Nhà máy Da Nguyên Hồng (M1), Công ty Cổ phần da Green Tech (M2), Công ty Thuộc da Samwoo (M3), Công ty Cổ phần Tong Hong Tannery Việt Nam (M4), Công ty TNHH huỳnh đệ thuộc da Hưng Thái (M5), Cơ sở Kim Thành (M6), Công ty Thuộc da Đặng

*Tác giả liên hệ: Email: atcenter01@gmail.com

Research into the application of n-butylamine to recycle solid waste of tannery containing

Nhu Thanh Nguyen*, Tuan Anh Dao, Thi Van Le

Center for Application Research and New Technology Transfer,
Leather and Shoes Research Institute,
Ministry of Industry and Trade

Received 29 July 2019; accepted 11 September 2019

Abstract:

Chromium-containing solid waste of tanneries in Vietnam has so far been treated by burial or incineration in industrial incinerators. Recycling solid waste from tanneries is capable of not only creating products with high values but also solving environmental pollution. Economic profits lie in the use of recovered chromium and the obtained protein. In previous studies, MgO was used in hydrolysis to maintain solution's pH. However, the ash and chromium content in protein recovered from this method were at high levels, 7-25% and 50-150 ppm, respectively. Researchers modified this technology by substituting part of MgO with volatile organic bases, namely n-butylamine (99.5%) to hydrolyse chromium-containing solid waste in alkaline environment with alcalase enzyme (Alcalase 2.5 UI/g). The researchers developed a one-stage process to recycle chromium-containing solid waste of tanneries and identified values of temperature, pH, enzyme, and n-butylamine mass for complete resolution of the waste. This method reduced the hydrolysis time from 6-8 hours to 3 hours, and reduced 20% of hydrolysis product cost. The recovered gelatin products (humidity <15%, ash content <2%, Pb<0.5 mg/kg, As<0.5 mg/kg, Pt<0.1 mg/kg, Cr<1 ppm) that meet the QCVN-4-21:2011/BYT standard can be used as material for other industries, and chromium sludge can be reused. This study paved the way for recycling of waste containing chromium from tanning, which is unprecedented in Vietnam.

Keywords: alcalase enzyme, chromium-containing solid waste of tannery, n-butylamine, recycling of solid waste of tanneries.

Classification number: 2.4

Tư Ký (M7), Công ty TNHH Prime Asia (M8), Công ty TNHH Vina Rong Hsing (M9). Mùn bào da thuộc crôm bảo quản ở nhiệt độ 4°C có các kích thước sau: >4,8 mm 34,1%; >1,7<4,8 mm 34,9%; >1,2<1,7 mm 6,2%; <1,2 mm 24,8%; và thành phần: Cr₂O₃ 4,3% (tính theo trọng lượng chất khô); tổng nitơ 14,3% (tính theo trọng lượng chất khô); chất béo 0,8% (tính theo trọng lượng chất khô); tro 16,7% (tính theo trọng lượng chất khô).

Phương pháp nghiên cứu

Chất khô của các mẫu được xác định bằng cân khối lượng: làm khô mẫu đến khối lượng không đổi ở nhiệt độ 103°C theo ISO 662:1998 [12]; hàm lượng tro được xác định dựa trên tiêu chuẩn TCVN 8900-2:2012 [13]; tổng hàm lượng crôm và thành phần các nguyên tố của các mẫu được đo trên máy quang phổ XRF SPECTRO iQ II; hàm lượng nitơ được xác định theo phương pháp Dumas bằng máy phân tích Protein 2000 N/Protein; hàm lượng sunfua được xác định bằng cách tham khảo TCVN 12272:2018 [14]; hàm lượng crôm (VI) được xác định theo tiêu chuẩn ISO 17075-1:2017 [15]; hàm lượng titan được xác định dựa trên TCVN 9458:2012 [16]; độ pH của hỗn hợp phản ứng được đo bằng máy chuẩn độ tự động G20 trang bị điện cực SC-115.

Quy trình công nghệ tái chế chất thải rắn thuộc da chứa crôm đề xuất

Quy trình xử lý mùn bào da thuộc crôm có thể tóm tắt như sau: 13 g mùn bào da thuộc crôm có hàm lượng chất khô đã biết được đặt trong bình thí nghiệm và bổ sung nước (tổng 165 g), pH của hỗn hợp mùn bào da thuộc crôm/nước là 3,9. Hỗn hợp này được làm nóng dần dưới sự khuấy trộn liên tục và tăng nhiệt lên đến 65°C. Sau khi nhiệt độ đạt tới 65°C, magiê oxit (MgO) được bổ sung với lượng 0,4 g (dưới dạng huyền phù), làm tăng độ pH lên tới 8,5. Để giữ độ pH dao động xung quanh giá trị 8,2-8,5, n-butylamine dần được thêm vào hỗn hợp phản ứng. 30 phút sau khi thêm MgO, lấy 5 ml mẫu từ hỗn hợp thủy phân bằng ống hút. Mẫu được lọc và phân tích hàm lượng chất khô. Ngay sau khi lấy mẫu đầu tiên, enzyme alcalase được thêm vào trong hỗn hợp phản ứng với lượng enzyme được bổ sung từ từ mỗi 10 µl/lần. Các mẫu tiếp theo được lấy trong thời gian 30, 60 và 120 phút sau khi bổ sung enzyme alcalase và được xử lý theo cách tương tự như mẫu đầu tiên. Phản ứng kết thúc sau thời gian 180 phút, hỗn hợp phản ứng được lọc qua giấy lọc KA-1, dịch lọc và bùn lọc thu được đem cân và phân tích hàm lượng chất khô.

Kết quả và thảo luận

Phân tích thành phần chất thải rắn chứa crôm

Qua tổng hợp số liệu phân tích, chúng tôi đưa ra mẫu đại diện chất thải rắn chứa crôm cho các nhà máy thuộc da tại Việt Nam. Kết quả phân tích là trung bình cộng 3 mẫu thu được trên một nhà máy (các mẫu thu được theo phương pháp lấy mẫu chất thải rắn). Các chỉ số phân tích được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần chất thải rắn thuộc da chứa crôm.

Thông số	Đơn vị	Giá trị								
		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9
Chất khô	%	87,6	75,9	75,3	68,1	77,6	69,8	85,4	81,2	87,4
Tro	% DM	20,0	7,3	9,0	8,8	10,4	9,2	8,7	11,3	19,5

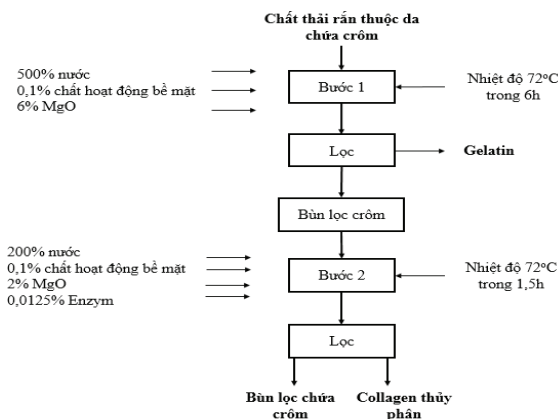
Nitơ	% DM	10,93	15,81	13,25	15,65	12,35	16,11	14,52	10,97	12,93
Crôm	% DM	3,95	3,52	3,84	1,97	2,52	3,34	3,49	1,92	3,65
Titan	% DM	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH
Sulfua	% DM	1,39	1,38	1,23	1,14	2,13	1,87	1,53	1,09	1,47
Crôm (VI)	mg/kg _{DM}	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3

*DM: khối lượng khô của mùn bào da thuộc chứa crôm.
 M1-9: ký hiệu mẫu mùn bào thuộc da chứa crôm được thu thập từ 9 cơ sở thuộc da trên cả nước.
 KPH: không phát hiện.

Từ số liệu phân tích, chúng tôi rút ra một số nhận xét sau: mẫu mùn bào từ 9 cơ sở thuộc da trong cả nước (đã nêu cụ thể ở mục “Vật liệu và phương pháp nghiên cứu”) đều có chứa crôm. Thành phần của chất thải rắn có sự khác nhau về chủng loại và phần trăm các chất, điều này phụ thuộc vào loại da thuộc, hóa chất sử dụng và phương pháp thuộc da. Ngoài crôm, chúng tôi còn phát hiện trong một mẫu chứa titan. Như vậy các doanh nghiệp thuộc da Việt Nam chủ yếu sản xuất từ da nguyên liệu nội địa và nhập ngoại nên hầu hết sử dụng muối phức của crôm để thuộc da. Các doanh nghiệp FDI, liên doanh sử dụng nguyên liệu từ da bán thành phẩm (wetblue) nhập ngoại từ các nguồn khác nhau nên trong thành phần xuất hiện oxit titan, đây cũng có thể do nhu cầu thay thế một phần crôm trong quá trình thuộc da để giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

Ảnh hưởng của n-butylamin tới sự thủy phân của mùn bào da thuộc chứa crôm

Quy trình công nghệ tái chế chất thải rắn thuộc da chứa crom đang được áp dụng trên thế giới được mô tả trong sơ đồ dưới đây:

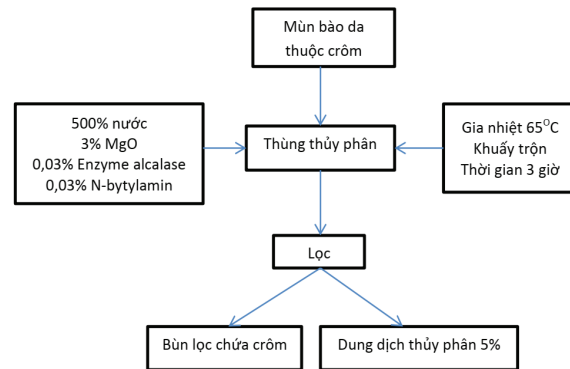


Hình 1. Quy trình công nghệ tái chế chất thải rắn chứa crôm hiện tại (% dựa trên khối lượng khô của chất thải rắn thuộc da chứa crôm).

Quy trình công nghệ tái chế chất thải rắn thuộc da chứa crôm sử dụng xúc tác enzyme đã biết thường sử dụng phương pháp thủy phân hai giai đoạn. Giai đoạn 1: sử dụng 500% nước so với khối lượng mùn bào da thuộc làm môi trường thủy phân được bổ sung MgO (tạo ra môi trường pH=8,0-9,0) thủy phân một phần protein không liên kết và liên kết yếu với crôm trong chất thải rắn. Thời gian để thực hiện công đoạn này khoảng 6 giờ và dung dịch sau thủy phân có chứa nồng độ protein 4,5-5,0% được lọc để thu hồi dung dịch protein và bùn lọc chứa crôm. Giai đoạn 2: bùn lọc chứa crôm được hòa loãng với 200% nước được bổ sung MgO tạo môi trường kiềm tiếp tục được thủy phân lần 2 với xúc tác enzyme để phân giải protein trong liên kết crôm -

collagen. Sau khoảng 1,5-2,0 giờ, tiến hành lọc hỗn hợp thủy phân để thu hồi dung dịch protein và bùn chứa crôm. Dung dịch protein từ hai giai đoạn được cô đặc đến hàm lượng protein nhất định (thông thường 30%) trước khi sử dụng trong các lĩnh vực khác, bùn lọc chứa crôm tiếp tục được xử lý để thu hồi Cr₂O₃ hoặc sử dụng trong các lĩnh vực khác. Phương pháp xử lý hai giai đoạn này sử dụng một lượng nước lớn (700% so với khối lượng mùn bào da thuộc chứa crôm) làm môi trường thủy phân nên tốn kém năng lượng trong khâu lọc và cô đặc dung dịch protein tới 30%. Phương pháp này đòi hỏi chất thải rắn chứa crôm có kích thước <4,8 mm mới cho kết quả tối ưu, do vậy tốn thêm chi phí xử lý cơ học chất thải rắn trước khi xử lý hóa học. Việc sử dụng MgO tạo môi trường kiềm khó kiểm soát pH<8,5 làm tan một lượng nhỏ Cr(OH)₃ vào dung dịch thủy phân và lượng muối tạo bởi MgO làm tăng hàm lượng muối vô cơ trong sản phẩm thu hồi nên làm giảm giá trị sử dụng. Hàm lượng crôm trong sản phẩm protein thu hồi ở mức cao >20 ppm, do vậy không thể dùng làm nguyên liệu cho các ngành công nghiệp khác.

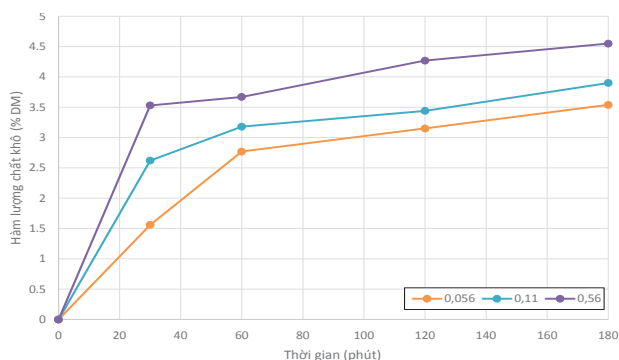
Để khắc phục nhược điểm của quy trình trên, cần xây dựng một quy trình tái chế với tiêu chí giảm lượng muối vô cơ để nâng cao chất lượng protein thu hồi, rút ngắn thời gian xử lý, giảm năng lượng tiêu thụ để giảm giá thành sản phẩm. Từ quan điểm này, chúng tôi đã xây dựng quy trình tái chế chất thải rắn thuộc da chứa crôm một giai đoạn như sau:



Hình 2. Quy trình công nghệ tái chế chất thải rắn chứa crôm đề xuất (% dựa trên khối lượng khô của chất thải rắn thuộc da chứa crôm).

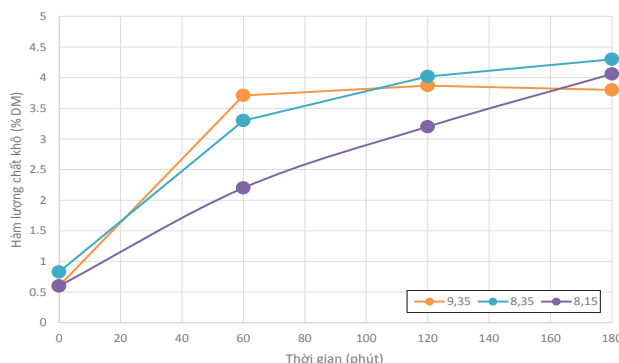
Quy trình được tóm tắt như sau: cấp chất thải rắn thuộc da chứa crôm vào thùng thủy phân; hòa MgO (độ tinh khiết 75-80%) với 500% lượng nước so với khối lượng chất thải rắn thuộc da chứa crôm, đồng thời khuấy trộn; bổ sung enzyme alcalase mỗi 10 µl/lần (Novo Nordich, 2,5 AU/g); điều chỉnh pH hỗn hợp trong khoảng 8,2-8,5 bằng n-butylamin; tiếp tục bổ sung enzyme alcalase tới khi quá trình thủy phân xảy ra hoàn toàn. Sau 2-4 giờ, bổ sung axit acetic để đưa độ pH dung dịch thủy phân trong giới hạn pH=6,0-6,5, đồng thời khuấy trộn trong khoảng thời gian 30 phút kết hợp duy trì nhiệt độ; tiến hành lọc hỗn hợp thủy phân bằng vải lọc có kích thước 0,25 µm. Sử dụng phương pháp lọc chân không để tăng vận tốc lọc; cô đặc dung dịch thủy phân và sấy khô thu hồi gelatin.

Quá trình thực hiện được lặp lại nhiều lần, xác định giá trị tối ưu về nồng độ n-butylamin, enzyme alcalase. Kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nồng độ enzyme và pH tới tốc độ thủy phân được thể hiện trên các hình 3 và 4.



Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ enzyme tới tốc độ thủy phân ở nhiệt độ 65°C, pH=8,2-8,5.

Nồng độ enzyme alcalase (2,5 AU/g) được bổ sung lần lượt là 0,056%; 0,11%; 0,56% (% chất khô của mùn bào).



Hình 4. Ảnh hưởng của pH tới tốc độ thủy phân tại nhiệt độ 65°C, nồng độ enzyme alcalase sử dụng 0,56%.

pH của dung dịch thủy phân lần lượt là pH=9,35; 8,35; 8,15.



Thủy phân mùn bào da thuộc trong phòng thí nghiệm.

Dung dịch thủy phân sau lọc được cô đặc tới 30% nồng độ chất khô trước khi gelatin hóa bằng nhiệt. Gelatin sấy khô được phân tích thành phần, kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Hàm lượng tro trong các sản phẩm thủy phân giảm đáng kể so với công nghệ đã biết (từ 25% ban đầu xuống 7% trong giai đoạn thủy phân đầu tiên và từ 15% xuống 3% trong giai đoạn thứ hai). Hàm lượng tro giảm cho sản phẩm chất lượng cao hơn. Bùn lọc chứa hàm lượng crôm cao, do đó tạo điều kiện cho quá trình tái chế crôm. Khi cô đặc các dung dịch thủy phân, có thể thu hồi bazơ hữu cơ bằng phương pháp ngưng tụ, tái sử dụng và làm giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

Bảng 2. Kết quả thử nghiệm gelatin.

TT	Tên chỉ tiêu	Phương pháp thử	Kết quả	Ghi chú
1	Độ ẩm (%)	TCVN 8900-2:2012	13,91	
2	Hàm lượng tro tổng số (%)	TCVN 8900-2:2012	0,04	
3	Hàm lượng chì (Pb, mg/kg)	AOAC 2015.01	Không phát hiện (LOD=0,03)	Đã được Trung tâm Quatest1 kiểm định
4	Hàm lượng asen (As, mg/kg)	AOAC 2015.01	0,09	
5	Hàm lượng cadimi (Cd, mg/kg)	AOAC 2015.01	Không phát hiện (LOD=0,01)	
6	Hàm lượng thủy ngân (Hg, mg/kg)	AOAC 2015.01	0,05	
7	Hàm lượng crôm (Cr, mg/kg)	AOAC 2015.01	0,56	
8	Hàm lượng SO ₂ (mg/kg)	TCVN 12272:2018	0,0	

Kết luận

Qua nghiên cứu chúng tôi rút ra một số kết luận sau: sử dụng n-butylamin thay thế một phần MgO trong quy trình công nghệ một giai đoạn sẽ rút ngắn thời gian thủy phân xuống dưới 3 giờ (phương pháp thủy phân hai giai đoạn là 6-8 giờ), làm giảm 20% giá thành sản phẩm thủy phân; gelatin thu hồi (độ ẩm <15%; hàm lượng tro <2%; Pb <0,5 mg/kg; As <0,5 mg/kg; Pt <0,1 mg/kg; Cr <1 ppm) đạt QCVN-4-21:2011/BYT nên có thể sử dụng làm nguyên liệu cho các ngành công nghiệp khác như sản xuất phân bón, chất kết dính... Nghiên cứu này mở đường cho việc tái chế chất thải rắn thuộc da chứa crôm mà từ trước đến nay Việt Nam chưa có.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Hiệp hội Da giày - Túi xách Việt Nam (2017), *Sổ liệu ngành năm 2017*.
- [2] Vũ Ngọc Giang (2014), *Cẩm nang kỹ thuật chuyên ngành thuộc da*, Viện Nghiên cứu Da - Giày, Bộ Công Thương.
- [3] M.M. Taylor, E.J. Diefendorf, W.N. Marmen (1991), "Efficiency of enzymic solubilization of chrome shavings as influenced by choice of alkalinity - inducing agents", *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **86**, pp.199-208.
- [4] T. Imai, H. Okamura (1991), "Studies on Incineration of Chrome Leather Waste", *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **86**, pp.281-294.
- [5] W.F. Happich (1972), "Recovery of Proteins from Lime Sulphide Unhairing Effluents", *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **67**, pp.229-231.
- [6] K. Kolomaznik, M. Ladek, F. Langmaier, D. Janacova, M. Taylor (1999), "Experience in industrial practice of enzymatic dechromation of chrome shavings", *Jalca*, **94**, pp.55-63.
- [7] Karel Kolomaznik (2001), *UNIDO Consultant & M. Viswanathan, National Expert, Enzymatic digestion of chrome shavings*, United Nations Industrial Development Organization.
- [8] C.M. Kietly, I. Hopkinson, M.E. Grant Molecular (1993), *Genetic and Medical Aspects*, New York: Wiley Liss Inc, pp.103-147.
- [9] Pavel Kocurek, Hana Vaskova, Karel Kolomaznik, Michaela Barinova (2014), *Determination of hexavalent chromium in products of leather industry*.
- [10] M. Sivaparvathi, K. Suseela, S.C. Nanda (1986), *Purification and Properties of Pseudomonas Aeruginosa Protease Causing Hydrolysis of Chrome Shaving Leather Sci.*
- [11] B. Steinmann, P.M. Royce, A. Furga, S. Molecular (1993), *Genetic and Medical Aspects*, New York: Wiley-Liss Inc, pp.351-407.
- [12] Internationa Standart, ISO 662:1998.
- [13] Tiêu chuẩn quốc gia, TCVN 8900-2:2012, Phụ gia thực phẩm - xác định các thành phần vô cơ - phần 2: hao hụt khối lượng khi sấy, hàm lượng tro, chất không tan trong nước và chất tan trong axit.
- [14] Tiêu chuẩn quốc gia, TCVN 12272:2018.
- [15] Internationa Standart, ISO17075-1:2017, Leather - Chemical determination of chromium(VI) content in leather (ISO 17075-1:2017).
- [16] Tiêu chuẩn quốc gia, TCVN 9458:2012, ASTM D4503-08, Chất thải rắn - phương pháp hòa tan bằng Lithi metaborat nóng chảy.