

Nghiên cứu ứng dụng phức xúc tác giữa ion kim loại chuyển tiếp coban (II) và axit xitric để xử lý chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải dệt nhuộm

Nguyễn Đức Trung, Trần Thu Vân, Nguyễn Ngọc Huệ*

Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 19/9/2024; ngày chuyển phản biện 20/9/2024; ngày nhận phản biện 30/9/2024; ngày chấp nhận đăng 10/10/2024

Tóm tắt:

Trong những năm trở lại đây, hướng nghiên cứu về ứng dụng những ưu thế của phức xúc tác đồng thể trong xử lý môi trường đang được các nhà nghiên cứu quan tâm và phát triển. Bài báo thảo luận về phương pháp xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải dệt nhuộm sử dụng hydrogen peroxide (H_2O_2) dưới tác dụng của phức chất giữa ion kim loại chuyển tiếp coban (II) và axit xitric (H_4L). Nghiên cứu đã khảo sát các thông số ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý nhu cầu oxy hóa học (COD) để xác định các điều kiện phản ứng tối ưu theo thông số COD được quy định trong QCVN 13-MT:2015/BTNMT. Trong điều kiện tối ưu là pH 9,5, nồng độ ban đầu là $2,0 \cdot 10^{-6}$ M đối với cả $[Co^{2+}]_0$ và $[H_4L]_0$, cũng như nồng độ ban đầu là $2,0 \cdot 10^{-3}$ M đối với $[H_2O_2]_0$, hiệu quả xử lý COD là 87,1% (khoảng 65 mg/l) sau 150 phút. Tính khả thi của phương pháp góp phần đáng kể vào sự phát triển bền vững của các cơ sở sản xuất công nghiệp. Đây là cơ sở để đề xuất thêm các phương pháp bổ sung nhằm xử lý nước thải nhuộm dệt bằng cách sử dụng các phức chất xúc tác đồng thể ở nhiệt độ môi trường và áp suất khí quyển.

Từ khóa: Co^{2+} , H_2O_2 , H_4L , nước thải dệt nhuộm, phức chất đồng thể.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.4, 2.7

Research on the application of catalytic complex between transitional metal ion cobalt (II) and citric acid to treat organic pollutants contained in textile wastewater

Duc Trung Nguyen, Thu Van Tran, Ngoc Tue Nguyen*

School of Chemistry and Life Sciences, Hanoi University of Science and Technology,
1 Dai Co Viet Street, Bach Khoa Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

Received 19 September 2024; revised 30 September 2024; accepted 10 October 2024

Abstract:

In recent years, the research direction on the application of the advantages of homogeneous catalytic complexes in environmental treatment has gained significant interest and development. This article discusses the findings of a method for the treatment of organic pollutants in textile wastewater using hydrogen peroxide (H_2O_2) with the assistance of a homogeneous complex formed by the transition metal ion cobalt (II) and citric acid (H_4L). The parameters affecting the efficiency of chemical oxygen demand (COD) treatment were investigated to identify the optimal reaction conditions according to the COD standards specified in the technical regulation QCVN 13-MT:2015/BTNMT. Under the ideal conditions of pH 9.5 and initial concentrations of $2,0 \cdot 10^{-6}$ M for both $[Co^{2+}]_0$ and $[H_4L]_0$, as well as an initial concentration of $2,0 \cdot 10^{-3}$ M for $[H_2O_2]_0$, the treatment efficiency for COD was 87.1% (about 65 mg/l) after 150 minutes. The feasibility of the method significantly contributes to the sustainable development of industrial production facilities. This serves as a basis for proposing additional methods for the treatment of textile dyeing wastewater using homogeneous catalyst complexes at ambient temperature and atmospheric pressure.

Keywords: Co^{2+} , H_2O_2 , H_4L , homogeneous complex, textile wastewater.

Classification numbers: 1.4, 2.4, 2.7

*Tác giả liên hệ: Email: tue.nguyennhoc@hust.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Nước thải từ công đoạn dệt nhuộm đã và đang gây ra những ảnh hưởng không nhỏ đối với môi trường nước nói chung và sức khỏe con người bởi hàm lượng chất hữu cơ khó phân hủy, các chất màu, cũng như sự tồn dư chất hoạt động bề mặt. Bên cạnh các phương pháp phổ biến để xử lý nước thải dệt nhuộm như keo tụ, hấp phụ... thì việc ứng dụng phương pháp oxi hóa tiên tiến mang lại nhiều kết quả khả quan [1-4]. Phức xúc tác giữa ion kim loại chuyển tiếp (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ...) và các phối tử thích hợp (EDTA, Histidine, H_4L ...) được lựa chọn cho quá trình chuyển hóa H_2O_2 sinh ra các gốc tự do có khả năng oxi hóa các chất hữu cơ độc hại thành CO_2 , H_2O hoặc các hợp chất ít độc hại hơn [2-6]. Bên cạnh đó, một số loại phức chất có trong môi trường, tham gia vào phản ứng Fenton hóa, mở rộng vùng pH xử lý so với Fenton cổ điển, giảm được lượng lớn bùn thải so với hệ cổ điển do tiết kiệm được nồng độ ion kim loại cũng như H_2O_2 . Theo những nghiên cứu và báo cáo của N.N. Tue (2004) [3] và N.V. Duong (2004) [4] đã chứng minh sự hình thành phức giữa ion Co^{2+} , Ni^{2+} - H_4L có hoạt tính cao trong quá trình xúc tác hoạt hóa H_2O_2 tạo thành gốc tự do $\text{OH}^\bullet$ [7, 8]. Trong nghiên cứu này, khả năng ứng dụng phức xúc tác giữa ion Coban (II) và phối tử axit xitric (H_4L) trong xử lý chất hữu cơ độc hại và khó phân hủy sinh học có trong nước thải dệt nhuộm (trước khi đưa ra hệ thống xử lý) được thu thập từ Công ty TOP TEXTILES (Hà Nam) đã được phối hợp khảo sát nhằm nâng cao năng lực kiểm soát môi trường của Công ty. Chỉ số COD được sử dụng làm chỉ số đánh giá hiệu quả của quá trình xử lý. Mẫu nước thải có giá trị COD ban đầu là 525 mg/l, pH=7,8; độ màu 1026 Pt/Co và TSS là 116mg/l. Hệ phản ứng được tối ưu để mang lại hiệu suất cao nhất bằng cách khảo sát có điều kiện của môi trường phản ứng như pH, nồng độ ion Co^{2+} , $[\text{H}_4\text{L}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Hai hệ phản ứng sau sẽ được lựa chọn để khảo sát các sự thay đổi trên:

Nước thải- Co^{2+} - H_2O_2 (I)

Nước thải- H_4L - Co^{2+} - H_2O_2 (II)

2. Phương pháp thực nghiệm

Mẫu nước thải được thu thập từ Công ty TOP TEXTILES (Hà Nam) theo TCVN 6663-1:2011 (ISO 5667-1:2006). Chỉ số COD trước và sau khi xử lý được sử dụng để đánh giá hiệu quả của phương pháp được lựa chọn. Lần lượt mẫu nước thải, ligand H_4L , Co^{2+} và H_2O_2 được cho vào bình phản ứng 3 cổ, đặt trên máy khuấy từ gia nhiệt AREC.X Velp. Sau mỗi khoảng thời gian sẽ lấy mẫu đi phân tích COD theo TCVN 6491:1999 (ISO 6060:1989).

3. Kết quả và bàn luận

Thực tế cho thấy, việc nghiên cứu vai trò của phức xúc tác giữa ion Co^{2+} và phối tử thích hợp trong xử lý chất ô nhiễm hữu cơ dưới tác dụng của tác nhân oxi hoá là các gốc tự do là rất tiềm năng. Hệ (I) được lựa chọn để xác định khả năng xử lý khi không có phối tử (axit xitric- H_4L).

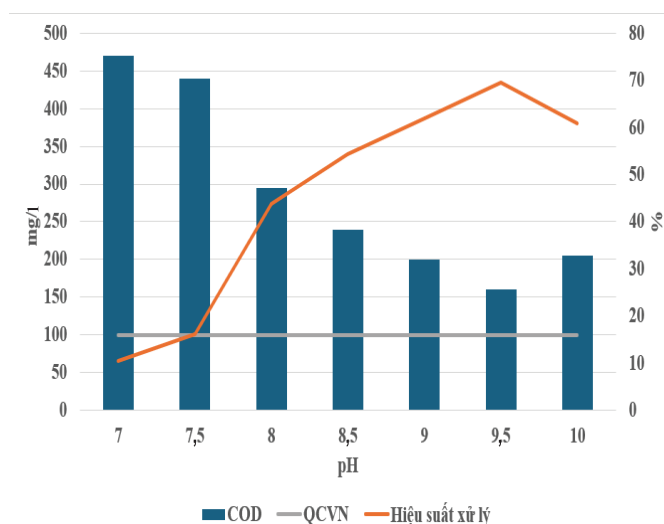
Nước thải- Co^{2+} - H_2O_2 (I)

Điều kiện phản ứng: $[\text{Co}^{2+}]_0 = 3 \cdot 10^{-6}$ M; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ M; $\text{COD}_{\text{in}} = 525$ mg/l; pH=9,0; t=120 phút. Giá trị COD (521 mg/l) sau xử lý không khác biệt đáng kể so với COD ban đầu (525 mg/l). Trong môi trường pH tương đối cao, với nồng độ lớn $[\text{Co}^{2+}]$ ($\sim 10^{-3}$ M), các ion Co^{2+} có thể bị thủy phân để tạo thành các hydroxit có nồng độ khác nhau, dẫn đến kết tủa khiến hệ trở nên đục, mất tính đồng thể và không có hoạt tính xúc tác [3, 4]. Nghiên cứu tiếp tục lựa chọn và khảo sát hệ (II):

Nước thải- H_4L - Co^{2+} - H_2O_2 (II)

3.1. Ảnh hưởng của điều kiện môi trường pH

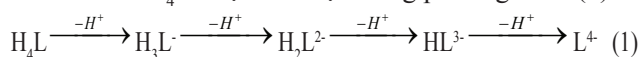
Trong số những tác nhân đã đề cập ở trên, điều kiện của môi trường phản ứng (pH) quyết định rất lớn đến hiệu quả của quá trình chuyển hóa H_2O_2 thành gốc tự do $\text{OH}^\bullet$ và điều kiện để tồn tại phức chất có hoạt tính xúc tác. Kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của môi trường đến hiệu suất của quá trình xử lý COD của nước thải được lấy từ nhà máy dệt nhuộm được trình bày trên hình 1 cho thấy hiệu quả xử lý tăng tỷ lệ thuận với pH (đạt cực đại tại pH=9,5). Các phản ứng được tiến hành ở các điều kiện sau: $[\text{Co}^{2+}]_0 = [\text{H}_4\text{L}]_0 = 3 \cdot 10^{-6}$ M, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ M, pH được khảo sát tại các giá trị 7,5; 8,0; 8,5; 9,0; 9,5; 10,0; 10,5.



Hình 1. Ảnh hưởng của môi trường pH đến quá trình xử lý COD.

Thực nghiệm quá trình xử lý nước thải cho thấy hiệu quả của quá trình xử lý là rất thấp khi hệ phản ứng có $\text{pH} \leq 7$, và khi tăng giá trị pH của môi trường lên $\text{pH} = 9,5$ thì hiệu suất của quá trình phản ứng cũng tăng tỷ lệ thuận. Kết quả thực nghiệm chứng minh rằng, ở môi trường pH thấp thì nồng độ ion L^{4-} sinh ra không đáng kể, trong hệ phản ứng thì H_4L tồn tại chủ yếu ở dạng axit [9, 10]. Do đó, hoạt tính của xúc tác tạo thành trong hệ phản ứng là không cao, nồng độ phức chất hoạt động thấp.

Khảo sát giá trị pH trong khoảng $7,5 \div 9,5$ thấy rằng, quá trình xử lý cho hiệu suất tăng dần và đạt cực đại tại $\text{pH} = 9,5$. Ở khoảng pH này, nồng độ phức chất hoạt động tạo thành có hoạt tính xúc tác cho quá trình chuyển hóa H_2O_2 tăng lên theo chiều tăng của giá trị pH do khi pH tăng thì nồng độ ion H^+ giảm, chiều của phản ứng phân ly của H_4L (1) sẽ dịch chuyển về phía phải, phía tạo nhiều ion L^{4-} , phức xúc tác được tạo thành nhiều hơn và hệ có hoạt tính rõ rệt. Quá trình proton hóa của H_4L được thể hiện trong phương trình (1):

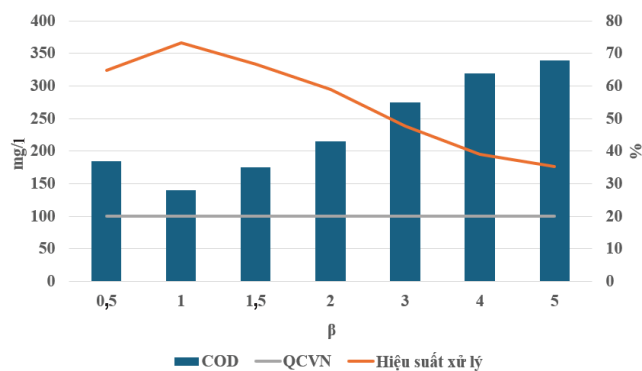


Khi tăng giá trị pH lên trên 9,5, hệ có hiện tượng vẩn đục, nguyên nhân có thể do có một lượng lớn ion Co^{2+} bị thủy phân tạo thành phức hydroxo không có hoạt tính xúc tác hoặc chuyển thành hydroxit, nồng độ phức chất hoạt động giảm. Mặt khác, H_2O_2 kém bền ở những giá trị pH cao, dễ bị phân hủy thành O_2 và H_2O [6, 7]. Giá trị $\text{pH} = 9,5$ được nghiên cứu lựa chọn để thực hiện những khảo sát tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ nồng độ $[\text{H}_4\text{L}]$ và $[\text{Co}^{2+}]$

Tỷ lệ giữa $[\text{H}_4\text{L}]$ và $[\text{Co}^{2+}]$ được biểu diễn bởi hệ số β . Điều kiện quá trình khảo sát được diễn ra như sau: $\beta = [\text{H}_4\text{L}]_0/[\text{Co}^{2+}]_0$; $[\text{Co}^{2+}]_0 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $\text{pH} = 9,5$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Sự thay đổi nồng độ H_4L được khảo sát thông qua giá trị β với các giá trị được khảo sát là 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 và 3,0. Hiệu suất của quá trình xử lý COD được trình bày trong hình 2.

Với giá trị $\beta = 0$, phức chất gần như không được tạo thành, hệ chỉ gồm có ion Co^{2+} tại giá trị $\text{pH} = 9,5$, COD của mẫu thu được có giá trị xấp xỉ với mẫu thải ban đầu. Hệ nghiên cứu (II) trở thành (Nước thải - Co^{2+} - H_2O_2). Trong hệ khi không có sự tham gia của ligand (H_4L), khi tiến hành ở điều kiện môi trường có giá trị pH lớn (khoảng 9,5), ion Co^{2+} ở trong điều kiện này bị thủy phân tạo thành kết tủa có hoạt tính xúc tác rất thấp làm cho dung dịch nghiên cứu mất tính đồng thể [4].



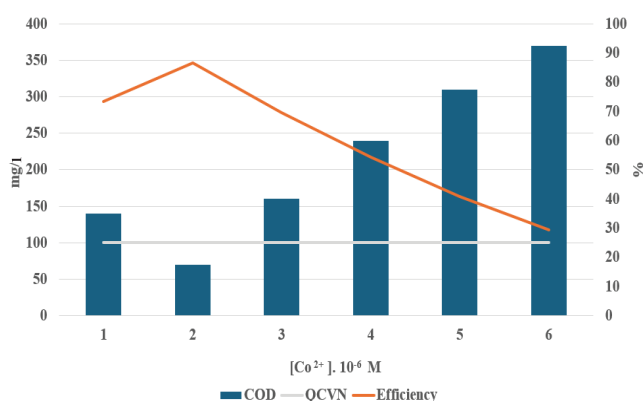
Hình 2. Ảnh hưởng của tỷ lệ nồng độ $[\text{H}_4\text{L}]$ và $[\text{Co}^{2+}]$.

Khi $\beta > 0$, sự có mặt của ligand (phối tử) H_4L , tương tác phối trí được hình thành giữa ligand và ion Co^{2+} . Mặc dù ở giá trị pH cao, nhưng nồng độ ion kim loại Co^{2+} giảm xuống đáng kể, dẫn đến quá trình hình thành phức chất hydroxo và hydroxit bị cản trở, nồng độ phức chất có hoạt tính xúc tác tăng lên. Kết quả cho thấy, hiệu quả xử lý COD cao nhất đạt 71,67% tại giá trị $\beta = 1$ ($[\text{Co}^{2+}]_0 : [\text{H}_4\text{L}]_0 = 1:1$). Kết hợp với kết quả khảo sát pH có thể thấy rằng, phức chất được tạo thành là phức đa nhân $[\text{Co}_2\text{L}_2]^{4-}$, đây là phức chất kim loại chuyển tiếp có hoạt tính cao đối với quá trình xúc tác để chuyển hóa H_2O_2 và sinh ra gốc tự do có khả năng oxi hóa cao - gốc tự do HO [2-4]. Tại $\beta = 1$, gần như toàn bộ lượng L^{4-} đã tham gia tạo phức với Co^{2+} trong hệ (II) và phức xúc tác đạt giá trị cực đại, tăng tốc độ quá trình phân hủy H_2O_2 , tạo gốc tự do $\cdot\text{OH}$, tăng hiệu quả xử lý COD.

Khi $\beta > 1$, ngoài quá trình oxi hóa các chất hữu cơ, phẩm nhuộm có sẵn trong mẫu nước thải, thì khi dư một lượng lớn H_4L cũng gây cản trở cho quá trình phản ứng, do đây cũng là tác nhân phản ứng với gốc tự do $\cdot\text{OH}$ được sinh ra, do đó làm giảm nồng độ gốc tự do trong hệ, dẫn đến làm giảm khả năng COD các chất ô nhiễm khác (hiệu suất xử lý COD giảm). Giá trị $\beta = 1$ được chọn là giá trị tối ưu cùng với pH (9,5) cho các khảo sát tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ $[\text{Co}^{2+}]$

Nhiều nghiên cứu cho thấy, ion Co^{2+} độc lập không có hoặc có hoạt tính rất thấp khi tham gia các phản ứng hóa học, nhưng khi ion này tương tác, hình thành liên kết với các ligand (phối tử) thích hợp thì lại cho thấy hoạt tính xúc tác rất rõ ràng. Trong nghiên cứu này, điều kiện của phản ứng được giữ nguyên với các giá trị $\beta = 1$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $\text{pH} = 9,5$; thời gian phản ứng 120 phút, khoảng nồng độ Co^{2+} khảo sát từ $1 \cdot 10^{-6}$ tới $6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.



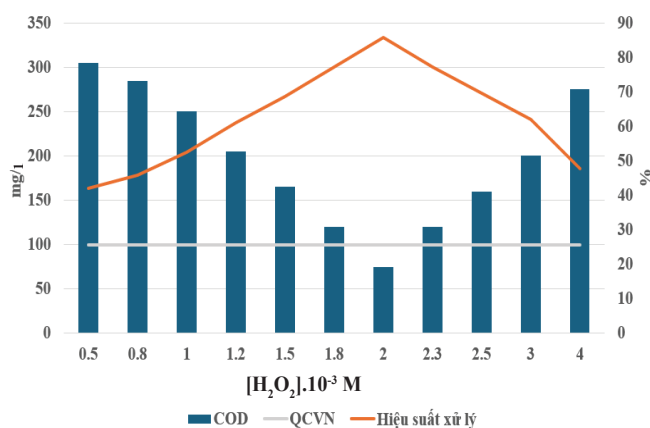
Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ Co²⁺.

Hiệu quả của quá trình xử lý COD tăng dần và đạt giá trị cao nhất khi nồng độ của ion trong hệ $[Co^{2+}]_0 = 2.10^{-6} M$. Điều này thể hiện trên hình 3. Có thể tại giá trị nồng độ này sự hình thành phức chất đa nhân có hoạt tính, xúc tác cho quá trình xử lý là thuận lợi.

3.4. Ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂

Quá trình khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂ tới hiệu suất của quá trình xử lý COD được xét trong khoảng từ 0,5 đến 4 mM, các yếu tố khác được giữ cố định $[Co^{2+}]$ là $2.10^{-6} M$, $\beta=1$, pH=9,5 trong 120 phút.

Khi thay đổi nồng độ H₂O₂ từ $0,5.10^{-3}$ lên $4.10^{-3} M$ (hình 4) cho thấy, hiệu suất của quá trình xử lý nồng độ COD với mẫu nước thải dệt nhuộm trên có xu hướng tăng từ 41,9 lên 85,7% (đạt cực đại tại giá trị nồng độ H₂O₂ là $2.10^{-3} M$). Khi hàm lượng H₂O₂ tăng cũng thúc đẩy làm tăng nhanh tốc độ phản ứng, do quá trình này thúc đẩy một lượng lớn gốc HO[•] được sinh ra tấn công vào một các phân tử chất ô nhiễm hữu cơ, chuyển thành các chất vô cơ như CO₂ và H₂O, làm giảm thiểu giá trị COD của mẫu nước thải dệt nhuộm.

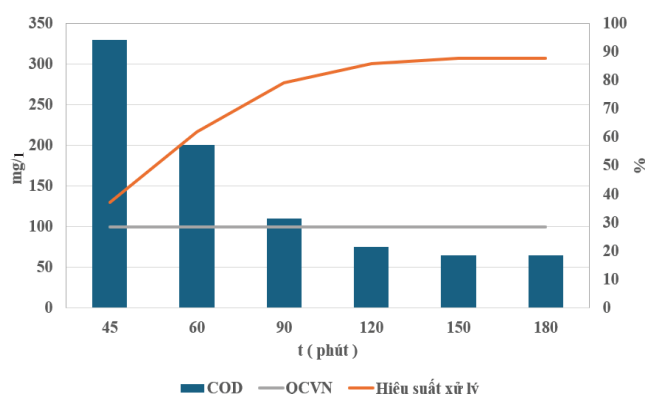


Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂.

Tuy nhiên, khi nồng độ H₂O₂ trong hệ tăng lên trên ngưỡng phản ứng thì hiệu quả có xu hướng giảm đối với quá trình xử lý COD. Mặt khác, ở điều kiện pH cao, lượng H₂O₂ dư trong hệ phản ứng sẽ làm tăng giá trị COD do được cao hơn so với thực tế, thêm một lượng H₂O₂ dư này có khả năng phân huỷ sinh ra H₂O và O₂, đồng thời có khả năng oxy hóa H₄L dẫn đến hiệu quả xử lý có thể bị giảm ở vùng nồng độ H₂O₂ lớn.

3.5. Ảnh hưởng của thời gian hệ phản ứng

Với các thông số được tối ưu hóa như pH, β , $[Co^{2+}]$, $[H_2O_2]$, nghiên cứu tiến hành khảo sát khi thay đổi thời gian phản ứng của hệ tới quá trình xử lý COD của nước thải dệt nhuộm (hình 5).



Hình 5. Ảnh hưởng thời gian hệ phản ứng.

Qua kết quả thu được cho thấy, khi thời gian phản ứng của hệ tăng lên thì hiệu suất quá trình xử lý COD tăng từ 37,1 lên 87,61% (65mg/l), độ màu đạt 32 Pt/Co sau 150 phút. Điều này được lý giải là do khi thời gian phản ứng nhỏ hơn 150 phút thì lượng chất ô nhiễm chưa bị phân hủy hoàn toàn, hệ vẫn tồn dư một lượng lớn H₂O₂ dẫn đến hiệu suất quá trình xử lý thấp. Khi tăng thời gian phản ứng, thời gian tương tác giữa chất oxy hóa và chất ô nhiễm cũng tăng lên, hệ dần ổn định, dẫn đến hiệu suất của quá trình xử lý COD cũng như độ màu của mẫu nghiên cứu tăng lên (hình 6).



Hình 6. Mẫu nước thải trước và sau quá trình xử lý bằng phức xúc tác.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã được thực hiện và xác định được bộ thông số tối ưu cho quá trình xử lý đạt hiệu quả cao nhất tại giá trị pH=9,5, nồng độ phức chất là 2.10^{-6} M, giá trị $\beta=1$, $[H_2O_2] = 2.0.10^{-3}$ M, thời gian phản ứng là 150 phút, nhiệt độ khảo sát ở 30°C. Giá trị COD của mẫu nghiên cứu thực tế sau quá trình xử lý là 65 mg/l (giảm 87,61% so với mẫu ban đầu (525 mg/l)), độ màu 32 Pt/Co, đạt cột (A) QCVN 13-MT:2015/BTNMT. Tiềm năng của phức chất xúc tác [11] trong xử lý môi trường, được hình thành giữa ion kim loại chuyển tiếp Co (II) và ligan H_4L đã được nghiên cứu và chứng minh có ứng dụng cao, góp phần tăng cường giải pháp xử lý nước thải quá trình dệt nhuộm của Công ty TOP TEXTILES (Hà Nam).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J. Karam, J.A. Nicell (1997), “Potential applications of enzymes in waste treatment”, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **69**(2), pp.141-153, DOI: 10.1002/(SICI)1097-4660(199706)69:2<141::AID-JCTB694>3.0.CO;2-U.
- [2] V.X. Nguyen (1994), *Homogeneous Oxidation-Reduction Catalysis Using Mononuclear and Dinuclear Complexes of Some Transition Metal Ions*, PhD Thesis in Chemistry, Hanoi University of Science and Technology (in Vietnamese).
- [3] N.N. Tue (2004), *Catalase Properties of Ni(II) Complex and Citric Acid*, Master's Thesis in Chemistry, Hanoi University of Science and Technology (in Vietnamese).
- [4] N.V. Duong (2004), *Peroxidase Properties of The System: $H_2O-CO_2-H_4L$ -Indigocamine- H_2O_2* , Master's Thesis in Chemistry, Hanoi University of Science and Technology (in Vietnamese).
- [5] S. Biswas, S. Bose, J. Debgupta, et al. (2020), “Redox-active ligand assisted electrocatalytic water oxidation by a mononuclear cobalt complex”, *Dalton Transactions*, **49**(21), pp.7155-7165, DOI: 10.1039/D0DT00838A.
- [6] M. Nasrollahzadeh, Z. Nezafat, N. Bidgoli, et al. (2020), “Recent progresses in polymer supported cobalt complexes/nanoparticles for sustainable and selective oxidation reactions”, *Molecular Catalysis*, **484**, DOI: 10.1016/j.mcat.2020.110942.
- [7] N.N. Tue, N.D. Trung (2021), “Degradation of organic pollutant in restaurant wastewater using the homogenous catalysis with Mn (II) and EDTA”, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, **10**(4), pp.50-55, DOI: 10.51316/jca.2021.067.
- [8] T.N. Ngoc, N.N. Trong, T.N. Thi, et al. (2020), “Study on printing wastewater treatment by decomposition reaction H_2O_2 catalyzed of complex between ion Ni^{2+} and citric acid”, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, **9**(4), pp.106-110, DOI: 10.51316/jca.2020.078.
- [9] M.D. Ingram, G.G. Lewis, J.A. Duffy (1972), “Ionic-covalent interactions and glass formation in molten acetates. Cobalt (II) as a spectroscopic probe”, *The Journal of Physical Chemistry*, **76**(7), pp.1035-1040, DOI: 10.1021/j100651a016.
- [10] T.V. Nhan, N.T. Nga (2006), *Technology Curriculum for Wastewater Treatment*, Science and Technics Publishing House, 331pp (in Vietnamese).
- [11] T.Q. Khan, M.M.A.E. Martell (1974), *Homogeneous Catalysis by Metal Complexes*, Academic Press, New York and London, 415pp.