

# Nghiên cứu, chế tạo vật liệu mao quản trung bình chứa $\text{TiO}_2$ để hấp phụ, xử lý một số chất độc hại trong nước

Nguyễn Thị Thanh Dung

Trường Đại học khoa học Tự nhiên; Khoa Hóa học

Chuyên ngành: Hóa môi trường; Mã số: 60 44 41

Người hướng dẫn: TS. Nguyễn Thị Minh Thu

Năm bảo vệ: 2011

**Abstract.** Tổng quan về vật liệu mao quản trung bình chứa  $\text{TiO}_2$  để hấp phụ, xử lý một số chất độc hại trong nước; Khái quát về vật liệu mao quản trung bình chứa titan; Ô nhiễm chì trong môi trường nước và phương pháp xử lý; Ô nhiễm thuốc bảo vệ thực vật trong môi trường nước và phương pháp xử lý. Tiến hành thực nghiệm nghiên cứu: Hóa chất, dụng cụ; Tổng hợp vật liệu; Nghiên cứu khả năng hấp phụ xử lý các chất độc hại trong nước; Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu. Trình bày kết quả và thực nghiệm: Tổng hợp vật liệu và đặc trưng; Đánh giá khả năng hấp phụ  $\text{Pb}^{2+}$  của các vật liệu chế tạo được; Thử nghiệm khả năng xử lý thuốc trừ sâu của các vật liệu chế tạo.

**Keywords.** Hóa Môi trường; Xử lý chất thải; Vật liệu mao quản; Kim loại nặng; Môi trường nước

## Content.

### MỞ ĐẦU

Cùng với sự phát triển của nền công nghiệp hiện đại, môi trường sống của con người ngày càng bị ô nhiễm nặng nề. Các hoạt động sản xuất của con người đã thải ra môi trường một lượng lớn các chất hữu cơ và vô cơ độc hại rất bền vững và khó phân huỷ. Nguồn thải vô cơ chủ yếu là các kim loại nặng từ các khu công nghiệp đi vào không khí, nước, đất và thực phẩm rồi xâm nhập vào cơ thể con người qua đường ăn uống, hít thở dẫn đến sự nhiễm độc ngày càng nhiều. Trong đó, đặc biệt là nguồn thải chì, một nguyên tố kim loại có tính độc hại cao, khó bị đào thải đối với cơ thể người và sinh vật. Không khí, đất, nước và thực phẩm bị ô nhiễm chì đều rất nguy hiểm cho mọi người, nhất là trẻ em đang phát triển.

Bên cạnh đó, việc sử dụng các loại thuốc bảo vệ thực vật và phân bón hoá học trong nông nghiệp ngày càng tăng, thậm chí nhiều nơi còn lạm dụng chúng gây mất cân bằng sinh thái. Trong quá trình sử dụng thuốc bảo vệ thực vật và phân bón hoá học, một lượng đáng kể thuốc và phân không được cây trồng tiếp nhận. Chúng lan truyền và tích lũy trong đất, nước và các sản phẩm nông nghiệp dưới dạng dư lượng phân bón và thuốc bảo vệ thực vật. Tác động tiêu cực khác của sự ô nhiễm thuốc bảo vệ thực vật và phân bón là làm suy thoái chất lượng môi trường khu vực canh tác nông nghiệp.

Vì vậy, việc nghiên cứu và chế tạo ra loại vật liệu mới có tính ưu việt để sử dụng để xử lý các ion kim loại nặng và các hợp chất hữu cơ độc hại ra khỏi nước là việc làm hết sức cần thiết. Trong những năm gần đây việc sử dụng vật liệu chứa  $TiO_2$  như là vật liệu hấp phụ các ion độc hại: As,  $F^-$  ... và oxi hóa quang hóa đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi với mục đích xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy trong môi trường nước. Vật liệu chứa  $TiO_2$  có thể phân huỷ được các chất độc hại bền vững như điôxin, thuốc trừ sâu, benzen... có trong nước. Đó là lí do chúng tôi chọn đề tài: ***“Nghiên cứu chế tạo vật liệu mao quản trung bình chứa  $TiO_2$  để hấp phụ, xử lý một số chất độc hại trong nước”***.

## **Chương 1: TỔNG QUAN**

### **1.1. Khái quát về vật liệu mao quản trung bình chứa titan.**

#### **1.1.1. Vật liệu hấp phụ.**

Hấp phụ là sự tích lũy chất trên bề mặt phân cách pha. Đây là phương pháp nhiệt tách chất trong đó các cấu tử xác định từ hỗn hợp lỏng hoặc khí được hấp phụ trên bề mặt chất rắn xốp.

Tùy theo bản chất của lực tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ mà người ta chia ra hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.

Các chất độc gây ô nhiễm trong môi trường nước có thể được xử lý bằng phương pháp hấp phụ trên các chất có khả năng hấp phụ. Có rất nhiều loại chất hấp phụ, tồn tại ở nhiều dạng khác nhau với các cấu trúc khác nhau. Các chất hấp phụ thường có diện tích bề mặt riêng lớn, xốp, có nhiều khe trống... tạo điều kiện cho

hấp phụ tốt các chất gây ô nhiễm. Đây là phương pháp truyền thống dùng để xử lý một số chất độc gây ô nhiễm môi trường. Phương pháp này có ưu điểm công nghệ xử lý đơn giản, hiệu quả, tốc độ xử lý nhanh.

### **1.1.2. Giới thiệu chung về vật liệu silica**

#### **1.1.2.1 Đặc điểm của vật liệu silic dioxit $SiO_2$**

Silic oxit là một chất màu trắng có điểm nóng chảy  $1710^\circ$

Các dạng tinh thể của  $SiO_2$  gồm 3 dạng chính: Thạch anh, tridimit, cristobalit. Mỗi dạng chính như vậy còn tồn tại dưới nhiều dạng phụ:

+Các dạng ẩn tinh: cancedoan, mã não, jat(ngọc)

+Dạng vô định hình: Thủy tinh, thạch anh, opal.

Để mô tả cấu trúc của các dạng  $SiO_2$  thì người ta thường dùng phương pháp ghép các tứ diện với nhau qua đỉnh ôxy chung (hình 1.1).

#### **1.1.2.2. Tính chất của vật liệu silica**

Silica có cấu trúc xốp và có bề mặt riêng phát triển khoảng  $283m^2/g$  và có bán kính trung bình mao quản là  $50 \text{ \AA}$  (dạng MCM-41). Người ta sử dụng silica để làm chất hấp phụ, chất mang xúc tác và chất xúc tác. Silca được điều chế bằng nhiều phương pháp khác nhau như phản ứng giữa kiềm silicat với axit hay muối axit. Người ta thường điều chế silica từ thủy tinh lỏng và axit sunfuric. Oxit silic sử dụng làm chất nền là  $SiO_2$  vô định hình được tổng hợp theo phương pháp Sol-Gel do đó nó có diện tích bề mặt tương đối lớn. Đây là phương pháp đơn giản và rẻ tiền.

Người ta cho rằng đặc điểm nổi bật nhất của silica với tư cách là một chất hấp phụ là ở khả năng hấp phụ các ion kim loại ở vùng pH thấp (môi trường axit yếu) và độ chọn lọc hấp phụ cao của nó đối với các ion kim loại này. Các đặc tính hấp phụ trao đổi ion của silica đối với một loạt cation kim loại trong một vùng pH rộng đã được khảo sát trong nhiều công trình nghiên cứu [9].

#### **1.1.2.3. Vật liệu $SiO_2$ vô định hình.**

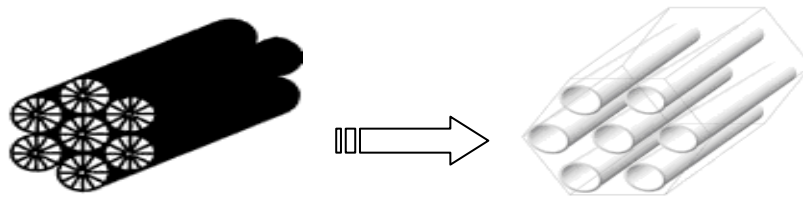
Xét một phần bề mặt tinh thể hai lớp  $SiO_2$  gồm cả những liên kết hấp phụ yếu với nước do hút ẩm, mô hình chúng chấp nhận sự thay thế  $Si^{4+}$  trong tinh thể bởi nguyên tử hydro trong nước và coi bề mặt được trung hoà và hidrat hoá hoàn toàn.

Mỗi dạng silica đều có chứa các nhóm silanol trên bề mặt và chính đặc tính liên kết của những nhóm này cùng với cấu trúc vật lý của bề mặt silica quyết định khả năng hấp phụ của silica đối với các chất tan trong dung dịch. Trong số các dạng silica tự nhiên và nhân tạo thì silicagel là một loại vật liệu tổng hợp có ứng dụng rất phong phú và đa dạng..

Các nhóm silanol trên bề mặt silica về bản chất là có tính axit yếu, vì vậy trong môi trường nước sẽ xảy ra quá trình khử proton và trao đổi proton với các ion kim loại trong dung dịch:  $\equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \equiv\text{SiO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  (1.1)

### ***1.1.3. Vật liệu mao quản trung bình MCM-41 thuần Si.***

Trong thập niên cuối của thế kỷ 20, các nhà khoa học hãng Mobile-Oil đã phát minh ra vật liệu mao quản trung bình M41-S, sự ra đời của các vật liệu này đã tạo nên bước đột phá mạnh mẽ trong lĩnh vực khoa học vật liệu. Vật liệu MCM-41 là đại diện tiêu biểu của họ vật liệu mao quản trung bình, có nhiều ứng dụng trong nhiều quy trình công nghệ hoá học [1, 4,22]. MCM-41 có hệ mao quản đồng đều kích thước mao quản cỡ 2.5 - 5nm, hình lục lăng, một chiều, sắp xếp xít nhau tạo nên cấu trúc tổ ong, diện tích bề mặt lớn nên được áp dụng cho các quá trình chuyển hoá phân tử kích thước lớn thường gặp trong tổng hợp hữu cơ mà các vật liệu cấu trúc mao quản nhỏ như zeolit tỏ ra không phù hợp. Nhóm không gian của MCM-41 là P6mm, thành mao quản là vô định hình và tương đối mỏng (0.6-1.2 nm). Sự phân bố kích thước lỗ là rất hẹp chỉ ra sự trật tự cao của cấu trúc. Do mao quản chỉ bao gồm MQTB mà không có vi mao quản bên trong thành nên dẫn đến sự khuếch tán một chiều qua kênh mao quản. Chúng có diện tích bề mặt riêng lớn đến khoảng 1000-1200 m<sup>2</sup>/g. MCM-41 được hình thành bằng cách thủy nhiệt silicagel trong sự có mặt của chất hoạt động bề mặt, thường là các muối amoni bậc bốn. Hiện nay, chúng là vật liệu hứa hẹn khả năng áp dụng rộng rãi cho nhiều lĩnh vực: vật liệu xúc tác, chất hấp phụ... [17, 25]



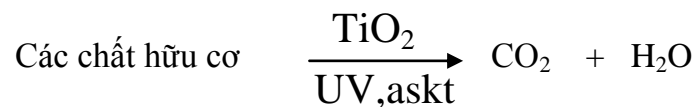
Hình 1.3: Vật liệu MCM-41

#### 1.1.4. Khái quát đặc điểm của $TiO_2$

Titandioxit có điểm nóng chảy :1830<sup>0C</sup>

Titan dioxit ( $TiO_2$ ) tồn tại ở 3 dạng tinh thể là rutil, anatas và broockite. Trong đó dạng anatas được ứng dụng nhiều bởi chúng có bề mặt riêng lớn (có thể làm chất nền) và nó có tính khử [ 28 ].

Tuy nhiên, ứng dụng thu hút nhất của  $TiO_2$  chính là khả năng quang hóa. Oxide này có hoạt tính quang hóa xúc tác đủ để khơi mào cho rất nhiều phản ứng oxy hóa các hợp chất hữu cơ dưới kích thích của ánh sáng cực tím.



$TiO_2$  gần đây được tập trung nghiên cứu vì xúc tác quang hóa  $TiO_2$  có khả năng hoạt động ở nhiệt độ phòng tận dụng trực tiếp ánh sáng mặt trời hoặc ánh sáng nhân tạo, không cần bất cứ tác nhân oxy hóa bên ngoài ( $O_3$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O_2$ )... Điều này tạo cho vật liệu nhiều ứng dụng phong phú, đa dạng.

#### 1.1.5. Ứng dụng của vật liệu mao quản trung bình chứa titan.

Nhờ đặc tính như diện tích bề mặt rộng, độ trật tự cao, hệ mao quản đồng đều nên vật liệu MCM-41 có ứng dụng như là vật liệu hấp phụ tốt hoặc là vật liệu nền để mang các loại xúc tác hoạt động khác cho quá trình chế biến dầu mỏ và tổng hợp hữu cơ: cracking, hidrocracking, đồng phân hóa, oxi hóa... để điều chế xăng có chỉ số octan cao vì chúng có hoạt tính xúc tác cao và rất chọn lọc về mặt hình thể. Chất lượng của các xúc tác được quyết định không bởi thành phần hóa học, bản chất bề mặt mà còn bởi cấu trúc mao quản (kích thước mao quản, sự phân bố kích thước mao quản) của vật liệu. Ngoài ra chúng còn được dùng làm chất hấp phụ quan trọng cho xử lý môi trường: ví dụ xử lý nước thải của phẩm nhuộm....

Trong khi đó, đặc biệt dạng nano  $TiO_2$  có thể phân huỷ được các chất độc hại bền vững như điôxin, thuốc trừ sâu, benzen... cũng như một số loại virus, vi khuẩn

gây bệnh với hiệu suất cao hơn so với các phương pháp khác. Dưới tác dụng của ánh sáng,  $\text{TiO}_2$  trở nên kỵ nước hay ái nước tùy thuộc vào công nghệ chế tạo. Khả năng này được ứng dụng để tạo ra các bề mặt tự tẩy rửa không cần hoá chất và tác động cơ học hoặc các thiết bị làm lạnh không cần điện. Khả năng quang xúc tác mạnh của  $\text{TiO}_2$  còn đang được nghiên cứu ứng dụng trong pin nhiên liệu và xử lý  $\text{CO}_2$  gây hiệu ứng nhà kính.  $\text{TiO}_2$  có thể sử dụng trực tiếp cho các quá trình quang hóa, tuy nhiên vật liệu nano thường kém bền lí hóa nên cách hiệu quả hơn là mang  $\text{TiO}_2$  lên nền bề mặt lớn như MCM-41 nhằm tạo lên hệ vật liệu vừa có ưu điểm về mặt hấp phụ, vừa có ưu điểm về mặt xử lý các chất độc đã hấp phụ. Gần đây đã có nhiều nghiên cứu sử dụng vật liệu silica MQTB để hấp phụ kim loại nặng.

## **1.2. Ô nhiễm chì trong môi trường nước và phương pháp xử lý**

### **1.2.1 Tính chất lý hóa học của chì [5,6]**

Chì là một trong bảy nguyên tố kim loại (Au; Ag; Cu; Fe; Sn; Pb; Hg) mà con người đã biết từ rất lâu. Trong bảng hệ thống tuần hoàn, chì là một nguyên tố thuộc phân nhóm chính nhóm IVA, chu kỳ 6, có cấu hình các lớp electron như sau:  $\text{Pb} (z = 82) [\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$

Về mặt lý học, chì thể hiện rõ tính chất kim loại. Nó chỉ tồn tại ở dạng kim loại với cách liên kết kiểu lập phương của các nguyên tử. Nó là kim loại màu xám thẫm, có tỷ khối là 11,34 chì rất mềm và dễ dát mỏng.

Chì không tác dụng với các axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  và  $\text{HCl}$  loãng, nhưng tan nhanh trong  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc nóng tạo thành muối tan  $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ . Chì dễ tan trong axit  $\text{HNO}_3$  loãng hơn trong axit  $\text{HNO}_3$  đặc và cũng tan khá dễ trong axit axetic có chứa nhiều oxi hòa tan. Tất cả các muối tan của chì đều rất độc. Chì cũng tan nhiều trong kiềm dư, sự hoà tan xảy ra mạnh hơn trong dung dịch kiềm loãng nóng tạo thành hidroxoplombit.

### **1.2.2. Độc tính của chì đối với môi trường và sức khỏe con người**

Chì và các hợp chất của chì đều được xếp vào nhóm độc tố đối với cơ thể người. Khi cơ thể bị nhiễm độc chì sẽ gây ức chế một số enzym quan trọng của quá trình tổng hợp máu gây cản trở quá trình tạo hồng cầu.

Khi hàm lượng chì trong máu đạt khoảng 0,3 ppm thì nó ngăn cản quá trình sử dụng oxi để oxy hóa glucôzơ, tạo ra năng lượng cho quá trình sống, do đó

làm cho cơ thể mệt mỏi. Ở nồng độ cao hơn (>0,8ppm) có thể gây nên bệnh thiếu máu do thiếu các sắc tố hồng cầu. Hàm lượng chì trong máu nằm trong khoảng 0,5 – 0,8 ppm gây ra sự rối loạn chức năng của thận và phá hủy tế bào não [10].

### **1.2.3. Nguồn gốc phát sinh ô nhiễm chì trong môi trường.**

Có 2 nguồn gây ô nhiễm chì là tự nhiên và nhân tạo.

### **1.2.4. Hiện trạng ô nhiễm chì tại Việt Nam.**

Tại Việt Nam, nước thải của các nhà máy hóa chất và khu luyện kim hầu hết có hàm lượng chì rất cao, vượt quá giá trị tối đa cho phép của QCVN gấp nhiều lần (giá trị tối đa khoảng từ 0.1 – 0.5mg/L). Cụ thể, nước thải của nhà máy sản xuất Pb - Zn có hàm lượng chì khoảng 5.0 – 7.0 mg/l [2].

Ở các làng nghề tái chế kim loại khu vực Yên Phong (Bắc Ninh), hiện tượng ô nhiễm chì trong nước thải và khí thải rất nghiêm trọng, nồng độ chì trong khu vực đã vượt quá TCCP tới 87.2 lần [6].

Làng nghề tái chế chì Đông Mai (Hung Yên), hàm lượng chì thải ra trong nguồn nước với mức trung bình là 0.77mg/l, vượt quá tiêu chuẩn cho phép từ 7.7-15 lần. Ở nơi ao hồ đãi và đổ xỉ, hàm lượng là 3.278mg/l, vượt quá tiêu chuẩn cho phép từ 32-65 lần.

### **1.2.5. Các phương pháp xử lý ion chì trong môi trường nước**

Tùy thuộc vào từng loại nước và điều kiện kinh tế mà lựa chọn phương pháp phù hợp.

#### **1.2.5.1 Phương pháp kết tủa hidroxit**

Phương pháp này dựa trên cơ sở là độ tan của các hydroxit kim loại trong dung dịch phụ thuộc vào pH và hoạt độ của kim loại. Biểu thức định lượng của quá trình kết tủa:  $Me^{n+} + nOH^- \leftrightarrow Me(OH)_n \downarrow$

#### **1.2.5.2 Phương pháp đông tụ và keo tụ**

Cơ sở của phương pháp này là quá trình trung hòa điện tích (đông tụ) giữa các hạt keo mang điện và liên kết các hạt keo với nhau (keo tụ), để tạo thành các hạt bông lớn. Các khối kết tủa bông lớn dễ lắng, trong quá trình lắng kéo theo các hạt lơ lửng và các tạp chất.

#### *1.2.5.3 Phương pháp hấp phụ*

Hấp phụ là sự tích lũy chất trên bề mặt phân cách pha. Đây là phương pháp tách chất trong đó các cấu tử xác định từ hỗn hợp lỏng hoặc khí được hấp phụ trên bề mặt chất rắn xốp.

#### *1.2.5.4 Phương pháp trao đổi ion*

Phương pháp trao đổi ion được sử dụng rộng rãi trong các quá trình xử lý nước thải cũng như nước cấp. Trong xử lý nước cấp, phương pháp trao đổi ion thường được sử dụng để khử các muối, khử cứng, khử khoáng, khử nitrat, khử màu, khử kim loại và các ion kim loại nặng và các ion kim loại khác có trong nước.

### **1.3. Ô nhiễm thuốc bảo vệ thực vật trong môi trường nước và phương pháp xử lý.**

#### ***1.3.1. Khái quát về thuốc bảo vệ thực vật.***

Thuốc bảo vệ thực vật là các loại hoá chất do con người sản xuất ra để trừ sâu bệnh và cỏ dại có hại cho cây trồng. Thuốc bảo vệ thực vật được phân thành hai loại chính là thuốc trừ sâu và thuốc diệt cỏ. Các loại thuốc này có ưu điểm là diệt sâu bệnh, cỏ dại nhanh, sử dụng đơn giản, nên ngày càng được sử dụng rộng rãi trong nông nghiệp.

#### ***1.3.2. Tác hại của thuốc bảo vệ thực vật***

Các loại thuốc bảo vệ thực vật đều có tính độc cao. Đối với người, khi được sử dụng không đúng cách, thuốc bảo vệ thực vật sẽ gây nhiễm độc cấp tính: Bỏng mắt cấp tính, hủy hoại da, ảnh hưởng thần kinh, gan.

Đối với môi trường xung quanh, thuốc bảo vệ thực vật diệt cả những côn trùng và động vật hữu ích cho con người, có thể làm biến đổi thể cân bằng tự nhiên của hệ sinh thái gây ô nhiễm đất, nước, không khí. Các thuốc trừ sâu tồn dư lâu, không bị phân hủy ở trong đất và trong nước có thể làm cho động vật, cây trồng sống ở đó bị nhiễm thuốc lâu dài, con người ăn các sản phẩm trồng trọt và chăn nuôi bị nhiễm thuốc trừ sâu hằng ngày một cách gián tiếp, lâu ngày sẽ có hại cho sức khỏe.

#### ***1.3.3. Phân loại và cơ chế gây độc của thuốc bảo vệ thực vật***



Thuốc trừ sâu hiện nay có khoảng hơn vài ngàn chất khác nhau, theo quan điểm hóa học, người ta chia các thuốc trừ sâu thành 3 loại chính sau:

- Các hợp chất cơ halogen:

- Các hợp chất cơ photpho: Photphat hữu cơ:

- Các cacbamat (cacbaryl):

Khi cơ thể bị nhiễm thuốc trừ sâu thì có 2 giả thiết sau:

a) Do tác dụng của thuốc trừ sâu làm cho phản ứng (1) xảy ra nhanh (tốc độ phản ứng (1) tăng), do đó, lượng axetylcolin trong cơ thể sẽ thiếu, vì vậy có ảnh hưởng tới sự hoạt động của hệ thần kinh.

b) Một giả thiết khác cho rằng do ảnh hưởng của thuốc trừ sâu mà lượng axetylcolin trong cơ thể bị thừa. Theo giả thiết này thì khi bị nhiễm độc thuốc trừ sâu, enzym axetylcolinestaza (EOH) sẽ phản ứng với thuốc trừ sâu mà không phản ứng với axetylcolin

Thuốc trừ sâu xâm nhập vào cơ thể người qua đường hô hấp (khi không khí bị ô nhiễm hơi thuốc trừ sâu), nước uống (khi uống phải nước bị nhiễm độc thuốc trừ sâu) và thức ăn. Chu trình chuyển thuốc trừ sâu vào người qua đường thức ăn đó là do sự tích lũy thuốc trừ sâu trong cơ thể động thực vật [11].

#### ***1.3.4. Các phương pháp xử lý thuốc bảo vệ thực vật.***

Nước chứa thuốc trừ sâu rất độc hại, khó xử lý bởi thành phần chứa các hợp chất hữu cơ mạch vòng nhóm clo, nhóm Photpho khó phân hủy sinh học. Các phương pháp thường dùng:

- Phương pháp phân hủy sinh học.
- Phương pháp hóa học sử dụng các chất oxi hóa.
- Phương pháp hấp phụ bằng các sợi than hoạt tính hoặc các vật liệu xốp.
- Phương pháp dùng phản ứng quang hóa với vật liệu chứa  $TiO_2$  để phân hủy thuốc trừ sâu.

Trên cơ sở tổng quan các tài liệu, trong đề tài này chúng tôi nghiên cứu, chế tạo và sử dụng hệ vật liệu  $TiO_2/SiO_2$ ,  $TiO_2/MCM-41$  điều chế được để hấp phụ và xử lý chì và hai loại thuốc trừ sâu: nhóm lân và nhóm clo có trong nước.

## Chương 2: THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hóa chất, dụng cụ

### 2.2. Tổng hợp vật liệu

#### 2.2.1. Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{SiO}_2$ xốp (M-1, M-2)

##### Quy trình 1 (M-1)

- Lấy 100ml thủy tinh lỏng có  $d=1,38$  g/ml, chứa 30% $\text{SiO}_2$ . Pha loãng 5 lần bằng nước cất và khuấy đều.
- Nhỏ từ từ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  5M vào dung dịch trên xuất hiện kết tủa trắng thành dạng màng. Lọc kết tủa và rửa đến  $\text{pH}=7$  trên máy hút chân không.
- Sấy mẫu ở  $100^\circ\text{C}$  trong 5 giờ thu được vật liệu  $\text{SiO}_2$  màu trắng, kí hiệu M-1.

##### Quy trình 2 (M-2)

- Lấy 100ml thủy tinh lỏng có  $d=1,38$  g/ml, chứa 30% $\text{SiO}_2$ . Pha loãng 5 lần bằng nước cất và khuấy đều.
- Nhỏ từ từ dung dịch thủy tinh lỏng vào dung dịch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  5M xuất hiện kết tủa trắng. Lọc kết tủa và rửa đến  $\text{pH}=7$  trên máy hút chân không.
- Sấy mẫu ở  $100^\circ\text{C}$  trong 5 giờ thu được vật liệu  $\text{SiO}_2$  màu trắng, kí hiệu M-2

#### 2.3.2. Tổng hợp MCM-41 thuần silic

##### Quy trình tổng hợp:

- Chất hoạt động bề mặt cetyltrimethylamonibromua (CTAB) được hoà tan vào nước, khuấy đều để tạo thành dung dịch trong suốt.
- TEOS được đưa vào etanol tinh khiết, khuấy đều và nhỏ từ từ dung dịch này vào dung dịch chất hoạt động bề mặt ở trên, đồng thời khuấy trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Khi đó quá trình hình thành gel sẽ bắt đầu. Khuấy mạnh trong 2h thu gel có màu trắng đục. Trong khi khuấy liên tục chỉnh bằng  $\text{NH}_4\text{OH}$  sao cho  $\text{pH}$  không đổi khoảng 10.
- Lọc rửa sản phẩm nhiều lần bằng nước cất đến khi  $\text{pH}=7$ . Làm khô sản phẩm ở nhiệt độ phòng trong 12 giờ.

- Nung dưới dòng không khí ở nhiệt độ 500°C trong 4 giờ để loại chất tạo cấu trúc để thu được bột mịn, xốp, màu trắng.

### **2.2.3. Quy trình tổng hợp vật liệu $TiO_2/SiO_2$**

- Pha Vml dung dịch  $TiCl_4$  3M, HCl 1M trong 20ml etanol (Merck) được dung dịch A. Cho 0,8g  $SiO_2$  thêm vào 80ml etanol, khuấy đều bằng máy khuấy từ. Thêm dung dịch  $NH_3$  chỉnh pH = 10. - Đưa dung dịch A vào buret, nhỏ từ từ dung dịch A vào hỗn hợp đang khuấy, thêm tiếp dung dịch  $NH_3$  giữ ổn định pH = 10. Nhỏ hết dung dịch A sau đó duy trì khuấy thêm 1h, ổn định pH = 10.

- Lọc kết tủa và rửa đến pH = 7 trên máy hút chân không đến khi hết clo (thử bằng dung dịch  $AgNO_3$ ). - Sấy mẫu ở 100°C, nung mẫu ở 500°C trong 5h thu được bột mịn, xốp, màu trắng.

Tương ứng với V = 2,5ml, 5ml, 7,5ml ta có T1, T2, T3.

### **2.2.4. Quy trình tổng hợp vật liệu $TiO_2/MCM-41$**

- Pha 5ml dung dịch  $TiCl_4$  3M, HCl 1M trong 20ml etanol (Merck) được dung dịch A. Cho 0,8g MCM-41 thêm vào 80ml etanol, khuấy đều bằng máy khuấy từ. Thêm dung dịch  $NH_3$  chỉnh pH = 10. Đưa dung dịch A vào buret, nhỏ từ từ dung dịch A vào hỗn hợp đang khuấy, thêm tiếp dung dịch  $NH_3$  giữ ổn định pH = 10. Nhỏ hết dung dịch A sau đó duy trì khuấy thêm 1h, ổn định pH = 10. Lọc kết tủa và rửa đến pH = 7 trên máy hút chân không đến khi hết clo (thử bằng dung dịch  $AgNO_3$ ). Sấy mẫu ở 100°C, nung mẫu ở 500°C trong 5h thu được bột mịn, xốp, màu trắng là 10%  $TiO_2/MCM-41$  kí hiệu TM.

Tương ứng với V = 2,5ml, 5ml, 7,5ml ta có TM1, TM2, TM3.

## **2.3. Nghiên cứu khả năng hấp phụ xử lý các chất độc hại trong nước**

### **2.4.1. Hấp phụ xử lý các chất vô cơ**

Lấy 0,2g vật liệu lắc với 100ml dung dịch  $Pb(NO_3)_2$  ( $C_o$ ) sau 2h ở pH = 3. Sau đó lấy mẫu ra lọc trên phễu và phân tích nồng độ  $Pb^{2+}$  còn lại trong dung dịch ( $C_t$ ) trên máy AAS.

#### **2.3.1.1 Phương pháp xác định nồng độ chì sử dụng trong thực nghiệm**

**Thực nghiệm:** Nồng độ ion  $Pb^{2+}$  được đo bằng máy đo AAS – phòng thí nghiệm hóa phân tích – Khoa Hóa học – Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội.

### *2.3.1.2. Phương pháp tính toán tải trọng hấp phụ cực đại*

*Thực nghiệm:* Tính tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu đã điều chế được.

### **2.3.2. Thử nghiệm xử lý các thuốc bảo vệ thực vật**

\* *Thực nghiệm xử lý thuốc trừ sâu.:*

- Lấy 0,2g vật liệu M2, T2, MCM-41, TM2 lắc với 50ml dung dịch thuốc bảo vệ thực vật sau 2h.

- Lấy 0,2g vật liệu có Titan T2, TM2 lắc với 50ml dung dịch thuốc bảo vệ thực vật sau 2h thực hiện dưới ánh sáng của đèn huỳnh quang. Sau đó lấy mẫu ra lọc trên phễu. Phân tích nồng độ bằng phương pháp COD dựa trên đường chuẩn kaliphtalat đã dựng được.

## **2.4. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu**

### **2.4.1. Nhiễu xạ Ronghen X (X-ray diffraction XRD)**

**Thực nghiệm:**

Phổ XRD được ghi trên máy VNU - SIMENS - 5005, với ống phát tia X bằng đồng với bước sóng  $K_{\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ , góc quét  $2\theta$  tương ứng với mỗi chất, tốc độ quét  $0,2^{\circ}/s$  tại khoa Hóa học - trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội.

### **2.4.2. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM).**

**Thực nghiệm**

Ảnh TEM của mẫu được chụp trên thiết bị Jeol 3010 ở hiệu điện thế 80 - 300 KV, độ phân giải với điểm ảnh là 0,17nm và đối với ảnh mạng tinh thể là 0,14nm, độ phóng đại ảnh từ 50000 đến 200000 lần tại phòng hiển vi điện tử. Thiết bị của Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương.

### **2.4.3. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp phụ**

**Thực nghiệm:** Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ–giải hấp  $N_2$  được ghi trên máy Micromeritics ASAP 2010.

## Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Tổng hợp vật liệu và đặc trưng

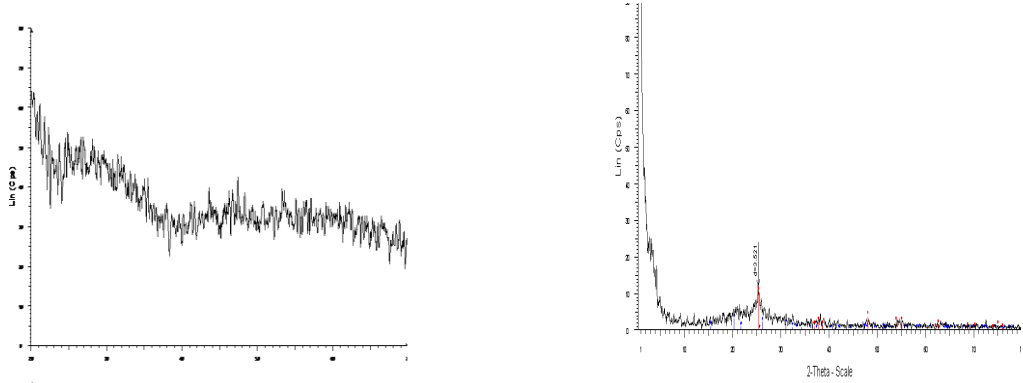
#### 3.1.1. Tổng hợp vật liệu

Bảng 3.1: Các mẫu vật liệu tổng hợp được

Ký hiệu mẫu	SiO <sub>2</sub> (% khối lượng)	TiO <sub>2</sub> (% khối lượng)
SiO <sub>2</sub> (quy trình 1_M1)	100	0
SiO <sub>2</sub> (quy trình 2_M2)	100	0
T1 (5% TiO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> )	100	5
T2 (10% TiO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> )	100	10
T3 (15% TiO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> )	100	15
(MCM-41)	100	0
TM1 (5% TiO <sub>2</sub> / MCM-41)	100	5
TM2 (10% TiO <sub>2</sub> / MCM-41)	100	10
TM3 (15% TiO <sub>2</sub> / MCM-41)	100	15

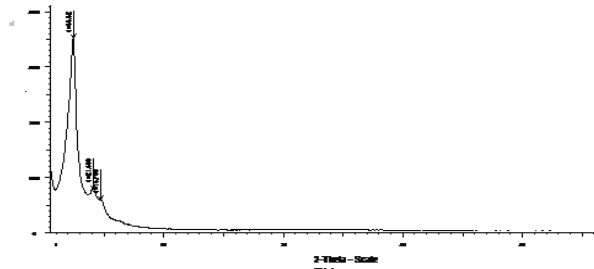
Các mẫu vật liệu này được đặc trưng bằng các kỹ thuật XRD, TEM, BET và đánh giá khả năng hấp phụ các chất độc hại trong nước theo các phương pháp đã trình bày ở phần thực nghiệm.

### 3.1.2. Nghiên cứu đặc trưng các mẫu vật liệu bằng kỹ thuật XRD



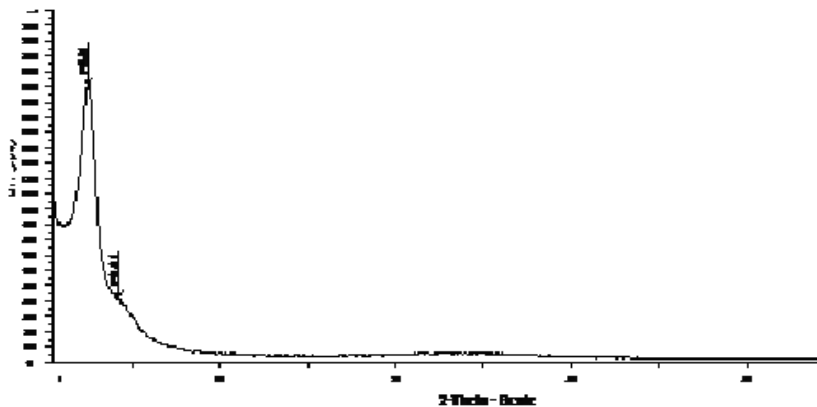
Hình 3.1: Giản đồ XRD của mẫu M2 ( $\text{SiO}_2$ ) T2, ( $10\% \text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ )

Từ giản đồ nhiễu xạ Rownghen, nhận thấy vật liệu  $\text{SiO}_2$  tổng hợp được ở dạng vô định hình [hình 3.1]. Khi mang  $\text{TiO}_2$  lên, với lượng mang 10%, hình 3.2 chỉ cho thấy đỉnh yếu đặc trưng cho dạng titan anatas,



Hình 3.3: Giản đồ XRD của mẫu MCM-41

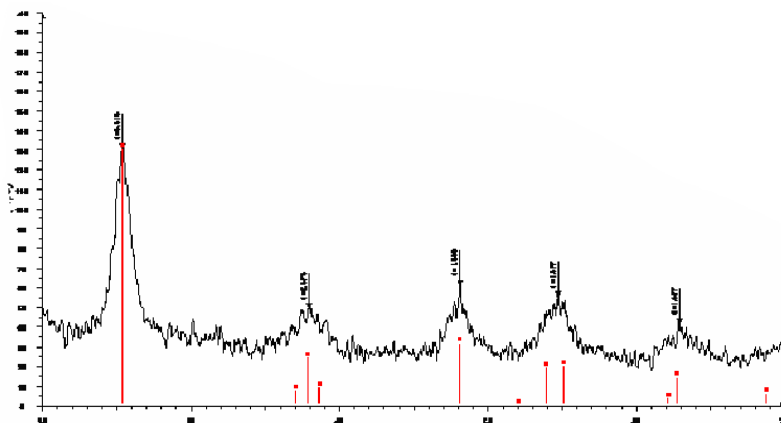
Trên giản đồ nhiễu xạ tia X [hình 3.3] thấy xuất hiện dấu hiệu đặc trưng mao quản trung bình và có cấu trúc lục lăng của vật liệu MCM-41.



Hình 3.5 : Giản đồ XRD của mẫu  $10\% \text{TiO}_2/\text{MCM-41}$

Việc đưa  $\text{TiO}_2$  với các hàm lượng 5, 10% lên MCM-41 về cơ bản không làm biến đổi cấu trúc của MCM-41. Tuy nhiên khả năng do các tinh thể  $\text{TiO}_2$  hình thành trong mao quản của vật liệu đã làm cho mao quản nên đã làm cho các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc hexagonal không còn rõ nét nữa.

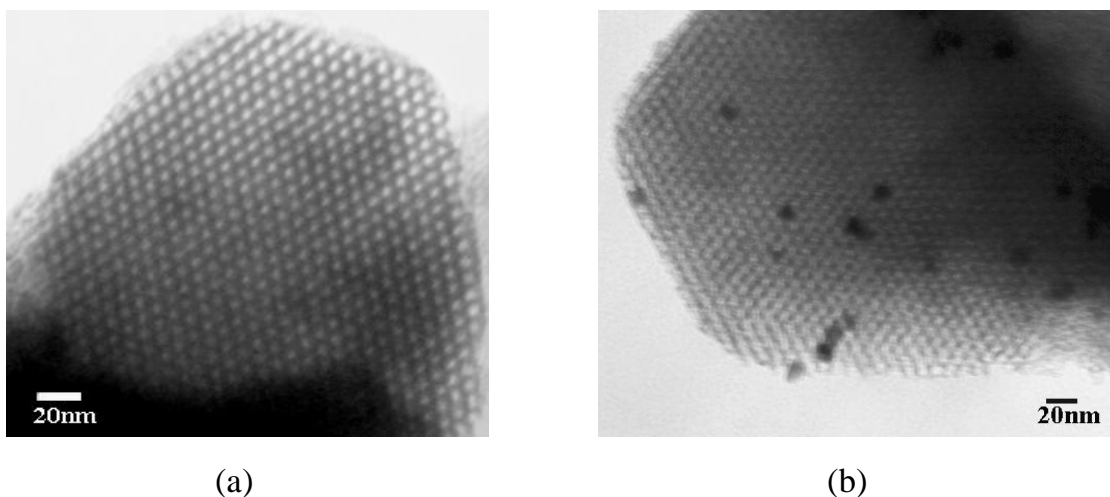
Ở hàm lượng mang  $\text{TiO}_2$  lớn hơn (15%), trật tự mao quản của MCM-41 có sự thay đổi mạnh [hình 3.6, 3.7]



Hình 3.7 : Giản đồ XRD của mẫu 15%  $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  (Vùng góc rộng)

### 3.1.3. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

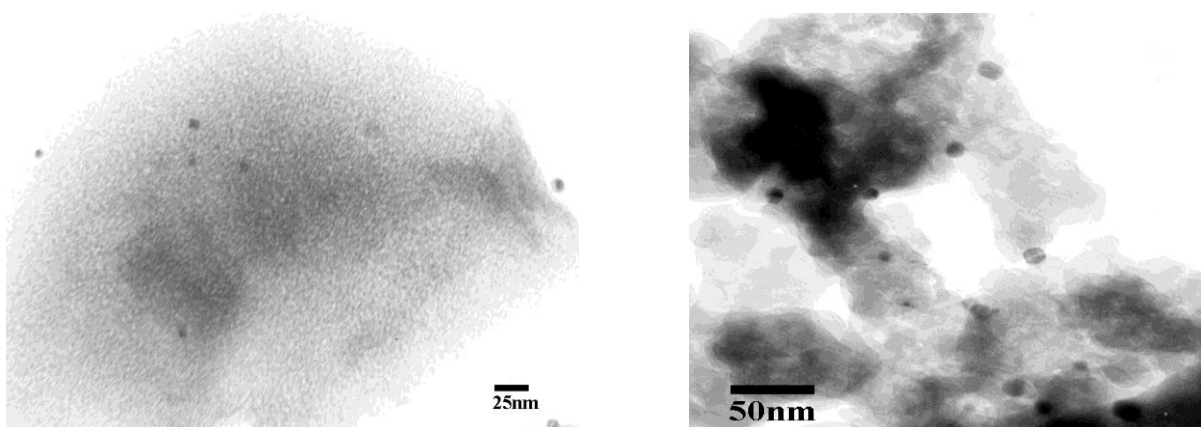
Quan sát trên ảnh TEM nhận thấy rõ đặc trưng mao quản của vật liệu MCM-41 tổng hợp được. Hệ thống mao quản lục lăng rất đồng đều với kích thước khoảng 5nm. Kết quả này cho thấy sự tổng hợp thành công vật liệu MQTB MCM-41.



Hình 3.9: Ảnh TEM của mẫu 10%  $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  (a) và 15%  $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  (b)

Đối với mẫu 10%  $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ , trên ảnh TEM chỉ quan sát thấy có các đám sẫm màu khả năng do  $\text{TiO}_2$  nhỏ hình thành trong mao quản. Tuy nhiên, khi lượng

mang TiO<sub>2</sub> lên đến 15% đã hình thành một số hạt TiO<sub>2</sub> kích thước khoảng 10nm ngoài mao quản.



Hình 3.10: Ảnh TEM của mẫu 5%TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(a) và 15%TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(b)

Hình 3.10 là ảnh TEM của các mẫu 5%TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(a) và 15%TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(b) được tổng hợp với các điều kiện tương tự tương hợp của MCM-41, do SiO<sub>2</sub> vô định hình nên việc quan sát các hạt TiO<sub>2</sub> hình thành dễ dàng hơn.

#### 3.1.4. Phương pháp hấp phụ và giải hấp N<sub>2</sub>

Các thông số về đường kính mao quản, diện tích bề mặt, thể tích lỗ,... của mẫu vật liệu MCM-41 và MCM-41 phân tán TiO<sub>2</sub> (10%) được đưa ra ở bảng 3.3.

Bảng 3.2: Các thông số vật lý của các mẫu vật liệu

Mẫu vật liệu	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)
MCM-41	730	0,99	5,4
10%TiO <sub>2</sub> /MCM-41	590	0,58	4,3
SiO <sub>2</sub> (M-1)	302		
SiO <sub>2</sub> (M-2)	340		

Theo các kết quả nhận được, mẫu vật liệu MCM-41 tổng hợp có diện tích bề mặt khá lớn (730m<sup>2</sup>/g). Sau khi phân tán TiO<sub>2</sub>, **tổng thể tích rỗng của vật liệu giảm từ 0,99 cm<sup>3</sup>/g xuống còn 0,58cm<sup>3</sup>/g chứng tỏ đã có sự chiếm chỗ của các hạt TiO<sub>2</sub> trong mao quản.**

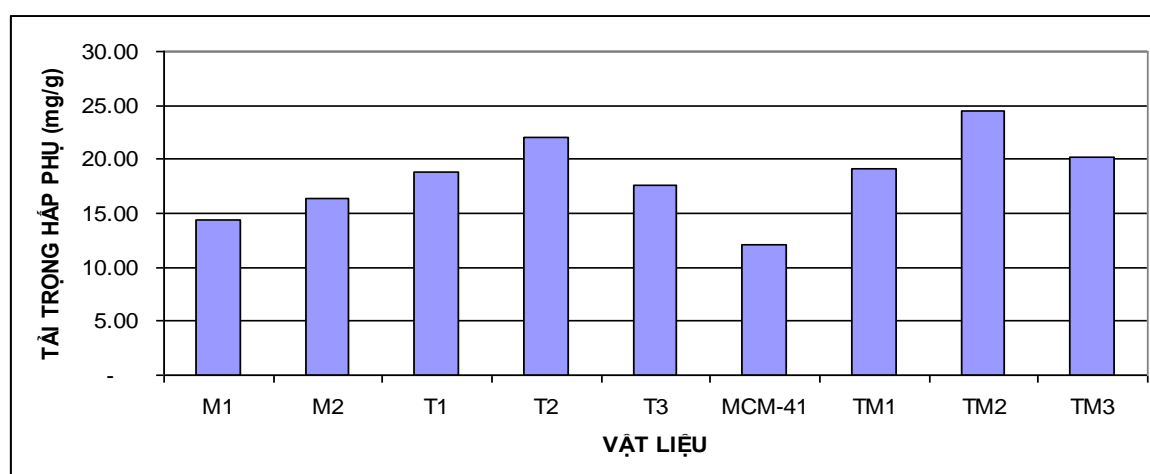


### 3.2. Đánh giá khả năng hấp phụ $Pb^{2+}$ của các vật liệu chế tạo được.

#### 3.2.1. Khảo sát tính chất hấp phụ $Pb^{2+}$

Bảng 3.3 : Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ  $Pb(NO_3)_2$  trên các vật liệu

Vật liệu	$C_o$ (ppm)	$C_t$ (ppm)	Q (mg/g)
M1	99.68	70.98	14.35
M2	99.68	66.88	16.40
T1	99.68	62.15	18.77
T2	99.68	55.61	22.04
T3	99.68	64.47	17.61
MCM41	99.68	75.52	12.08
TM1	99.68	61.45	19.12
TM2	99.68	50.81	24.44
TM3	99.68	59.39	20.15



Hình 3.14: Khả năng hấp phụ của các vật liệu

Từ kết quả thực nghiệm chúng tôi thấy: Các vật liệu đã tổng hợp được đều hấp phụ  $Pb(NO_3)_2$  khá tốt. Các kết quả trên hoàn toàn phù hợp với các đặc trưng vật liệu thu được từ các phương pháp XRD, TEM, BET.

### 3.2.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ $Pb^{2+}$ của vật liệu

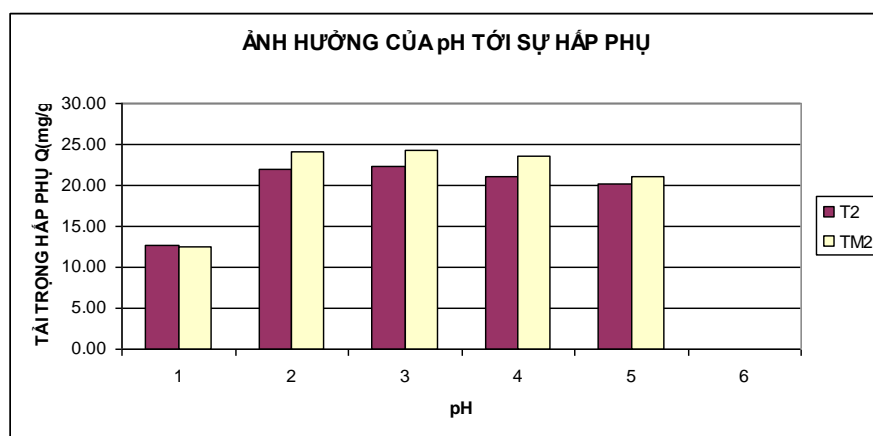
#### 3.2.2.1 Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ $Pb^{2+}$ của vật liệu

Bảng 3.4: Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ  $Pb(NO_3)_2$  trên vật liệu T2 theo thời gian

Thời gian t (phút)	$C_0$ (ppm)	$C_t$ (ppm)		Q (mg/g)	
		T2	TM2	T2	TM2
0	95.54	95.54	95.54	0	0
60	95.54	75.58	73.38	9.98	11.08
120	95.54	51.38	46.74	22.08	24.40
180	95.54	50.42	46.21	22.56	24.66
240	95.54	49.83	45.47	22.85	25.03

Từ kết quả trên cho thấy vật liệu T2 và TM2 đều đạt tới cân bằng hấp phụ sau khoảng 120 phút. Vì vậy trong quá trình thực nghiệm với vật liệu chúng tôi chọn hấp phụ trong khoảng thời gian 2 giờ.

#### 3.2.2.2. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ $Pb^{2+}$ của vật liệu



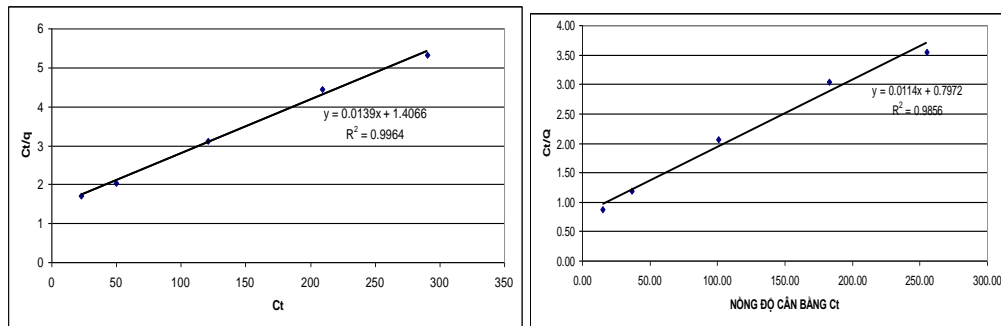
Hình 3.16: Khả năng hấp phụ  $Pb(NO_3)_2$  của vật liệu T2 và TM2 theo pH

Kết quả cho thấy vật liệu T2 và TM2 đều hấp phụ tốt ở pH từ 2 – 4.

### 3.2.3. Tải trọng hấp phụ cực đại $Pb^{2+}$

Bảng 3.6: Xác định tải trọng hấp phụ cực đại  $Pb^{2+}$  của vật liệu T2 và TM2

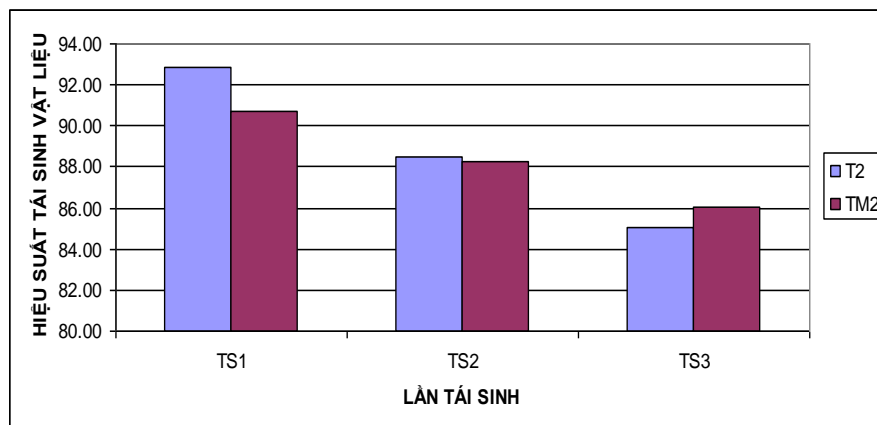
STT	$C_o$ (ppm)	$C_t$ (ppm)		$q$ (mg/g)		$C_t/q$	
		T2	TM2	T2	TM2	T2	TM2
1	49.58	22.85	15.02	13.37	17.28	1.71	0.87
2	98.72	49.60	36.65	22.43	24.54	2.04	1.18
3	198.23	120.77	100.77	38.73	48.73	3.12	2.07
4	303.54	209.35	183.15	47.10	60.20	4.45	3.04
5	399.23	290.27	255.23	54.48	72.00	5.33	3.54



Hình 3.18: Đường thẳng xác định các hệ số phương trình Langmuir của vật liệu T2, TM2

Từ đồ thị này ta thu được tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu T2 với  $Pb^{2+}$  là:  $1/0.0139 = 71.94$  mg/g, TM2 với  $Pb^{2+}$  là:  $1/0.0114 = 87.72$  mg/g.

### 3.2.4. Nghiên cứu khả năng giải hấp tái sinh vật liệu



Hình 3.21. Khả năng giải hấp tái sinh vật liệu T2 và TM2

Bằng phương pháp đơn giản, nguyên liệu NaCl rẻ tiền, sẵn có trong tự nhiên, có thể dễ dàng giải hấp phụ và tái sinh vật liệu T2, TM2. Mặt khác, sau ba lần tái sinh, hiệu quả hấp phụ của vật liệu giảm không đáng kể. Điều đó chứng tỏ T2, TM2 có triển vọng ứng dụng thực tế rất cao.

### 3.3. Thử nghiệm khả năng xử lý thuốc trừ sâu của các vật liệu chế tạo

#### 3.3.1. Thử nghiệm xử lý thuốc trừ sâu nhóm lân.

Bảng 3.8: Kết quả khảo sát xử lý thuốc trừ sâu nhóm lân trên các vật liệu

Vật liệu	C <sub>0</sub> (ppm)	COD <sub>0</sub>	ABS	COD <sub>t</sub>	H (%)
Mẫu trắng	0	0	0.033	0	
Mẫu chưa xử lý	20	235.667	0.106	235.667	0
M2	20	235.667	0.077	139.000	41.02
MCM-41	20	235.667	0.068	109.000	53.75
T2	20	235.667	0.065	99.000	56.00
TM2	20	235.667	0.058	75.667	67.89
T2 (quang hóa)	20	235.667	0.05	49.000	79.20
TM2 (quang hóa)	20	235.667	0.046	35.667	84.87

Từ kết quả thực nghiệm cho thấy: Các vật liệu đã tổng hợp được đều xử lý được thuốc trừ sâu nhóm lân khá tốt. Đặc biệt khi thực hiện xử lý thuốc trừ sâu nhóm lân dưới tác dụng của đèn huỳnh quang với vật liệu chứa TiO<sub>2</sub> là T2 và TM2 hiệu suất tăng lên đáng kể. Điều này được giải thích là do TiO<sub>2</sub> nano có tính chất quang hóa .

#### 3.3.2. Thử nghiệm xử lý thuốc trừ sâu nhóm clo.

Bảng 3.9 : Kết quả thử nghiệm xử lý thuốc trừ sâu nhóm clo trên các vật liệu

Vật liệu	C <sub>0</sub> (ppm)	COD <sub>0</sub>	ABS	COD <sub>t</sub>	H (%)
Mẫu chưa xử lý	20	199	0.095	199.000	0
M2	20	199	0.065	99.000	50.251

MCM-41	20	199	0.050	49.000	75.377
T2	20	199	0.062	89.000	55.276
TM2	20	199	0.060	82.333	58.626
T2 (quang hóa)	20	199	0.057	72.333	63.652
TM2 (quang hóa)	20	199	0.054	62.333	68.677

Khi thực hiện thí nghiệm tương tự như xử lý thuốc trừ sâu nhóm lân, các kết quả thực nghiệm cho thấy: Các vật liệu đã tổng hợp được đều có khả năng xử lý thuốc trừ sâu nhóm clo.

## KẾT LUẬN

Sau quá trình thực hiện đề tài luận văn chúng tôi thu được một số kết quả chính sau:

1. Đã tổng hợp thành công vật liệu mao quản trung bình MCM-41 và  $\text{TiO}_2/\text{MCM}41$  với các chất  $\text{SiO}_2$  (theo 2 quy trình),  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  với hàm lượng 5%, 10%, 15%  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  với hàm lượng 5%, 10%, 15%  $\text{TiO}_2$ .
2. Đã phân tán nano  $\text{TiO}_2$  với các hàm lượng khác nhau (5%, 10%, 15%) trên các vật liệu nền là MCM-41 và  $\text{SiO}_2$  xốp.
3. Đã sử dụng các phương pháp vật lý hiện đại như: XRD, TEM, BET để xác định đặc trưng vật liệu tổng hợp được.
4. Đã đánh giá được khả năng hấp phụ chì trong dung dịch nước của các loại vật liệu. Từ đó khẳng định vật liệu có khả năng hấp phụ chì tương đối tốt. Đã nghiên cứu và tìm ra điều kiện tối ưu để thực hiện hấp phụ chì. Với các vật liệu trên thời gian cân bằng hấp phụ là 2h, pH thích hợp là từ 2- 4.
5. Đã thử nghiệm khả năng hấp phụ và xử lý quang hóa thuốc trừ sâu nhóm lân của vật liệu. Các vật liệu  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  có khả năng xử lý thuốc trừ sâu nhóm lân trong nước tương đối tốt do hoạt tính quang hóa của  $\text{TiO}_2$ .

6. Đã thử nghiệm khả năng hấp phụ và xử lý quang hóa thuốc trừ sâu nhóm clo của vật liệu. Khả năng xử lý tương đối tốt trên các vật liệu MCM- 41, 10%TiO<sub>2</sub>/MCM-41.

Trong các gian đoạn tiếp sau của luận văn này, chúng tôi sẽ tiến hành nghiên cứu kỹ hơn khả năng xử lý các hợp chất chì hữu cơ và các ion kim loại nặng khác có trong nước. Đồng thời chúng tôi cũng sẽ nghiên cứu kỹ hơn về khả năng xử lý và các yếu tố ảnh hưởng khi dùng các vật liệu trên xử lý thuốc trừ sâu nhóm clo, thuốc trừ sâu nhóm lân và một số hợp chất hữu cơ độc hại khác có trong nước.

## References.

### Tiếng Việt

1. Nguyễn Đình Bảng. *Giáo trình các phương pháp xử lý nước, nước thải* Trường ĐHKHTN, ĐHQG HN, 2004.
2. Nguyễn Thanh Bình. Oxi hóa hoàn toàn clobenzen trên xúc tác perovskite LaCo<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> có bổ sung paladium. *Journal of Chemistry* T48 (4C) 6872, 2010.
3. Bùi Duy Cam (2008), Nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ biến tính ứng dụng để tách một số ion độc hại trong nước ngầm một số khu vực trên địa bàn Hà Nội, Đề tài khoa học công nghệ cấp thành phố Hà Nội, Mã số: ĐL/01 – 2006 – 2.
4. TS. Nguyễn Thị Bích Lộc, *Nghiên cứu chế tạo TiO<sub>2</sub> trên vật liệu mang*, Đề tài khoa học mã số QG.07.10, Trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên, 2009
5. Hoàng Nhâm, *Hóa học vô cơ*. Tập một. Nhà xuất bản giáo dục, 2002.
6. Hoàng Nhâm, *Hóa học vô cơ*. Tập hai. Nhà xuất bản giáo dục, 2002.
7. Hoàng Nhâm, *Hóa học vô cơ*. Tập ba. Nhà xuất bản giáo dục, 2002.
8. Nguyễn Hữu Phú (1999), *Vật liệu vô cơ mao quản trong hấp phụ và xúc tác*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
9. Nguyễn Văn Ri, *Thực tập phân tích hóa học*. Đại học khoa học tự nhiên, 2006.
10. Nguyễn Đình Triệu (2001), *Các phương pháp phân tích vật lý và hoá lý*, T.1, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội

11. Phạm Hùng Việt, Trần Tứ Hiếu, Nguyễn Văn Nội, *Hóa học môi trường cơ sở*, Trường ĐHKHTN, ĐHQG HN, 1999

**Tài liệu tiếng Anh:**

12. Andrei Y. Khodakov, Vladimir L. Zholobenko, Rafeh Bechara, Dominique Durand, (2005), “Impact of aqueous impregnation on the long-range ordering and mesoporous structure of cobalt containing MCM-41 and SBA-15 materials”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 79, pp. 29–39
13. Brian Wilson, Report “*Control of Process and Fugitive Emissions in the Plant and the Community*”, International Lead Management Center, May 2008.
14. BlackSmith Institute, Report: “*Rudnaya River Valley Lead Exposure Mitigation*”, 2010.
15. D. Dvoranov´a, V. Brezov´a, M. Maz ´, and M. A. Malati, “Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 37, no. 2, 91–105, 2002.
16. E. Bae, W. Choi, “Highly Enhanced Photoreductive Degradation of Perchlorinated Compounds on Dye-Sensitized Metal/TiO<sub>2</sub> under Visible Light” *Environ. Sci. Technol.*, Vol.37 p.147-152, 2003.
17. E. Stathatos, T. Petrova, and P. Lianos, “Study of the efficiency of visible-light photocatalytic degradation of basic blue adsorbed on pure and doped mesoporous titania films,” *Langmuir*, vol. 17, no. 16, pp. 5025–5030, 2001
18. H. Kozuka, G. Zhao, T. Yoko, “Sol-gel preparation and photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> films containing Au and Ag metal particles”, *Thin Solid Films*, Vol. 277, Issues 1-2, 147-154, 1996.
19. I. Ilisz, A. Dombi, “Investigation of the photodecomposition of phenol in near-UV-irradiated aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. II. Effect of charge-trapping species on product distribution”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 180, Issues 1-2, 35-45, 1999.
20. Jiri Rathouky, Maketa Zukalova (1998), “Homogeneous precipitation of siliceous MCM-41 and Bimodal silica”, *Collect. Crech. Chem. Commum*, Vol. 63, p.1893-1906.
21. K Srinivasa Rao et al, “Treatment of wastewater containing Pb and Fe using ion-exchange techniques”, *Journal of Chemical Technology and*

*Biotechnology*, 80:892 - 898 (2005)].

22. Muhamad S.Vohra and allen P. Davis, Report: “*TiO<sub>2</sub>- assisted photocatalysis of lead-EDTA*“, *Wat. Res.* Vol. 34, No. 3, pp. 952±964, 2000.
23. M. Muneer , D. Bahnemann , M. Qamar , M.A. Tariq , M. Faisal (2005),Photocatalysed reaction of few selected organic systems in presence of titanium dioxide, *Applied Catalysis A: General* 289 ,224–230
24. N H M Kamel et al, Report “*Removal of Lead, Cobalt and Manganese from Aqueous Solutions using a new Modified Synthetic Ion Exchanger*”, *Archives of Applied Science Research*, 2011, 3 (2):448-464].
25. R.L. Sawhney, Report: “*Solar photocatalytic removal of Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Pb(II): speciation modeling of metal – citric acid complexes* “, *Journal of hazardous materials* 115 (2008) 424-432.
26. R. Venckatesh, Report: “*Uptake of Pb(II) ion from queous solution using sikl cotton hull carbon: an agricultural waste biomass*”, *E – Journal of chemistry*, Octorber 2006.
27. Sun-Jae Kima, Hee-Gyoun Lee, Seon-Jin Kim, Jong-Kuk Lee , Eun Gu Lee, Report: “*Photoredox properties of ultrafine rutile TiO<sub>2</sub> acicular powder in aqueous 4-chlorophenol, Cu–EDTA and Pb–EDTA solutions*”, *Applied Catalysis A: General* 242 (2003) 89–99.
28. YAN Yongsheng, Report: “*Synthesis, characterization and adsorption performance of Pb(II) – impronted polymer in nano – TiO<sub>2</sub> matrix*”, *Journal of environmental sciences*, May 2009. .
29. Yugui Tao, Report: “*Removal of Pb(II) from qqueous solution on chitasan/TiO<sub>2</sub> hybrid film*”, *Joural of hazardous materials*, 161 (2009), 718-722.