

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

Đơn vị chủ trì: Trường Đại học Nguyễn Tất Thành

BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI NCKH
DÀNH CHO CÁN BỘ - GIẢNG VIÊN 2019

Tên đề tài: **NGHIÊN CỨU ĐÁNH GIÁ HIỆU QUẢ XÚC TÁC QUANG HÓA CỦA HỆ XÚC TÁC UV/S₂O₈/TiO₂ VÀ UV/H₂O₂/TiO₂ TRONG PHẢN ỨNG PHÂN HỦY CÁC CHẤT KHÁNG SINH**

Số hợp đồng: 2019.01.23/HĐKHCN

Chủ nhiệm đề tài: CN. Nguyễn Hữu Vinh

Đơn vị công tác: Viện Kỹ Thuật Công nghệ cao NTT

Thời gian thực hiện: 06 tháng (Từ tháng 01/2019 đến tháng 06/2019)

TP. Hồ Chí Minh, ngày tháng 07 năm 2019

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

Đơn vị chủ trì: Trường Đại học Nguyễn Tất Thành

BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI NCKH
DÀNH CHO CÁN BỘ - GIẢNG VIÊN 2019

Tên đề tài: **NGHIÊN CỨU ĐÁNH GIÁ HIỆU QUẢ XÚC TÁC**
QUANG HÓA CỦA HỆ XÚC TÁC UV/S₂O₈/TiO₂ VÀ
UV/H₂O₂/TiO₂ TRONG PHẢN ỨNG PHÂN HỦY CÁC
CHẤT KHÁNG SINH

Số hợp đồng : 2019.01.23/HĐKHCN

Chủ nhiệm đề tài: CN. Nguyễn Hữu Vinh

Đơn vị công tác: Viện Kỹ Thuật Công nghệ cao NTT

Thời gian thực hiện: 06 tháng (Từ tháng 01/2019 đến tháng 06/2019)

Các thành viên phối hợp và cộng tác:

STT	Họ và tên	Chuyên ngành	Cơ quan công tác	Ký tên
1	CN. Nguyễn Hữu Vinh	Vật liệu	ĐH NTT	
2	TS. Nguyễn Duy Trinh	Hóa học	ĐH NTT	
3	Th.S. Trần Văn Thuận	Hóa học	ĐH NTT	
4	Th.S. Nguyễn Thị Thương	Vật liệu	ĐH NTT	

MỤC LỤC

	Trang
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT.....	v
DANH MỤC CÁC BIỂU, SƠ ĐỒ, HÌNH ẢNH.....	vi
TÓM TẮT KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU.....	vii
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN.....	4
1.1. Vật liệu quang xúc tác TiO ₂	4
1.1.1 Giới thiệu.....	4
1.1.2 Nguyên lý quang xúc tác.....	5
1.2. Ứng dụng.....	5
1.3. Phương pháp tổng hợp.....	6
1.3.1. Phương pháp pha khí.....	6
1.3.2. Phương pháp pha lỏng.....	6
1.4. Các hướng nghiên cứu gần đây về sử dụng TiO ₂ để xử lý kháng sinh trong và ngoài nước.....	7
CHƯƠNG 2. MỤC TIÊU VÀ NỘI DUNG NGHIÊN CỨU.....	10
2.1. Mục tiêu nghiên cứu.....	10
2.2. Nội dung nghiên cứu.....	10
2.3. Hóa chất.....	10
2.4. Phương pháp tổng hợp vật liệu.....	10
2.5. Phương pháp đánh giá cấu trúc vật liệu.....	11
2.5.1. Kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope, SEM).....	12
2.5.2. Nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction, XRD).....	12
2.5.3. Phổ tử ngoại-khả kiến (Ultra Violet–Visible, UV-Vis).....	12
2.6. Phương pháp đánh giá hoạt tính quang hóa.....	13

2.7. Phương pháp đánh giá hiệu quả quang xúc tác dưới sự hiện diện của H_2O_2 và $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	14
2.8. Phương pháp đánh giá ảnh hưởng của các cation và anion đến hiệu quả quang xúc tác trên hệ $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ và $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$	14
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	15
3.1. Kết quả đặc trưng cấu trúc	15
3.1.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)	15
3.1.2. Ảnh SEM.....	16
3.2. Hoạt tính quang xúc tác.....	17
3.2.1. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy SMX trên các mẫu TiO_2 được tổng hợp ở điều kiện khác nhau	17
3.2.2. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy SMX trên mẫu TiO_2 -solvothermal trong sự hiện diện của H_2O_2 và $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	19
3.2.3. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy SMX trên mẫu TiO_2 -solvothermal trong sự hiện diện của $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ dưới ảnh hưởng của anion và cation khác nhau.....	21
CHƯƠNG 4: KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	24
4.1. Kết luận	24
4.2. Kiến nghị.....	24
PHỤ LỤC 2: ẢNH SẢN PHẨM	27
PHỤ LỤC 3: DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ	28
PHỤ LỤC 4: (HỢP ĐỒNG, THUYẾT MINH ĐỀ CƯƠNG).....	35

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Ký hiệu/chữ viết tắt	Chữ viết tắt đầy đủ/tiếng Anh	Ý nghĩa tương ứng
AR	Analytical reagent	Hóa chất cho phân tích
BET	Brunauer, Emmett, Teller	Brunauer, Emmett, Teller
BSE	Back-scattered electron	Điện tử tán xạ ngược
CB	Conduction band	Vùng dẫn
e^-_{cb}	Negative-electron in conduction band	Electron mang điện tích âm trên vùng dẫn
E_g	Energy band-gap	Năng lượng vùng cấm
EG	Ethylene glycol	Ethylene glycol
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy	Phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier
h^+_{vb}	Positive-hole in valence band	Lỗ trống mang điện tích dương trên vùng hóa trị
IR	Infrared spectroscopy	Phổ hồng ngoại
IUPAC	International Union of pure and applied chemistry	Liên minh quốc tế về hóa học thuần túy và hóa học ứng dụng
SE	Secondary electron	Điện tử thứ cấp
SEM	Scanning electron microscope	Kính hiển vi điện tử quét
SMX	Sulfamethoxazole	Sulfamethoxazole
TTIP	Titanium (IV) isopropoxide	Titanium (IV) isopropoxide
TiO ₂	Titanium dioxide	Titanium dioxide
UV	Ultraviolet	Tia cực tím
UV-Vis	Ultraviolet-Visible	Tử ngoại - khả kiến
VB	Valence band	Vùng hóa trị
XRD	X-ray diffraction	Nhiều xạ tia X

DANH MỤC CÁC BIỂU, SƠ ĐỒ, HÌNH ẢNH

Trang

Hình 1.1. Cấu trúc pha tinh thể dạng (a) rutile, (b) anatase và (c) brookite của TiO_2 (trái: Ti_3O building-block; phải: TiO_6 polyhera).[1].....	4
Hình 1.2. Nguyên lý xúc tác quang hóa của TiO_2 dưới tác dụng của ánh sáng.[2]	5
Hình 1.3. Sơ đồ minh họa cơ chế quang xúc tác phân hủy vi khuẩn E.coli khi sử dụng TiO_2 .[6]	6
Hình 3.1. Biểu đồ XRD của các mẫu TiO_2 với điều kiện tổng hợp khác nhau.	16
Hình 3.2. Ảnh SEM của các mẫu TiO_2 với điều kiện tổng hợp khác nhau: (a) solvothermal, (b) microwave, (c) sol-gel.	16
Hình 3.3. Hiệu quả loại bỏ SMX trên các mẫu TiO_2 : sự giảm nồng độ của SMX theo thời gian (A), đồ thị $\ln(C_0/C_t)$ theo t (B) và sự thay đổi trong phổ hấp thụ UV-vis của SMX theo thời gian chiếu sáng khi có sự hiện diện của TiO_2 -Solvothermal (C).....	18
Hình 3.4. Hiệu quả loại bỏ SMX trên các mẫu TiO_2 -solvothermal dưới sự hiện diện của H_2O_2 và $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$: sự giảm nồng độ của SMX theo thời gian (A), đồ thị $\ln(C_0/C_t)$ theo t (B) và sự thay đổi trong phổ hấp thụ UV-vis của SMX theo thời gian chiếu sáng khi có sự hiện diện của TiO_2 -Solvothermal/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (C).	20
Hình 3.5 Hiệu quả loại bỏ SMX trên các mẫu TiO_2 -solvothermal trong sự hiện diện của $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ dưới ảnh hưởng của anion khác nhau: sự giảm nồng độ của SMX theo thời gian (A), đồ thị $\ln(C_0/C_t)$ theo t (B) và sự thay đổi trong phổ hấp thụ UV-vis của SMX theo thời gian chiếu sáng khi có sự hiện diện của TiO_2 -Solvothermal/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Cl}^-$ (C).	22
Hình 3.6 Hiệu quả loại bỏ SMX trên các mẫu TiO_2 -solvothermal trong sự hiện diện của $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ dưới ảnh hưởng của cation khác nhau: sự giảm nồng độ của SMX theo thời gian (A), đồ thị $\ln(C_0/C_t)$ theo t (B) và sự thay đổi trong phổ hấp thụ UV-vis của SMX theo thời gian chiếu sáng khi có sự hiện diện của TiO_2 -Solvothermal/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Na}^+$ (C).....	23

TÓM TẮT KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

Sản phẩm thực đạt được

- Vật liệu TiO₂
- Quy trình tổng hợp vật liệu TiO₂
- Báo cáo đánh giá hoạt tính quang xúc tác phân hủy hợp chất hữu cơ độc hại của TiO₂.
- 1 bài báo tạp chí KH&CN NT

Sản phẩm đăng ký tại thuyết minh

- Vật liệu TiO₂
- Quy trình tổng hợp vật liệu TiO₂
- Báo cáo đánh giá hoạt tính quang xúc tác phân hủy chất kháng sinh của TiO₂.
- 1 bài báo trong hoặc ngoài nước

Thời gian đăng ký : từ ngày 01/2019 đến ngày 06/2019

Thời gian nộp báo cáo: ngày 31/07/2019

MỞ ĐẦU

Hiện nay, việc sử dụng các chất kháng sinh trở nên phổ biến và các kỹ thuật phân tích tiên tiến được phát triển thì sự tồn tại của các chất này trong môi trường sinh thái trở thành mối quan tâm của các nhà khoa học. Vì các chất kháng sinh là những hợp chất có độ bền và tính ổn định tương đối cao nên sự hiện diện của các chất kháng sinh trong môi trường nước gây ra nhiều mối đe dọa đối với môi trường. Do đó, việc loại bỏ các hợp chất này trong nước thải đạt đến tiêu chuẩn cho phép trước khi đi vào hệ thống thoát nước là cần thiết. Cho đến nay, có nhiều công nghệ được phát triển để loại bỏ chất kháng sinh trong môi trường nước như kỹ thuật điện phân, màng lọc, phương pháp kết tủa keo tụ, và phương pháp oxy hóa bậc cao (advanced oxidation processes, AOPs). Tuy nhiên việc áp dụng các công nghệ này bị hạn chế bởi một số trở ngại. Việc phát triển công nghệ loại bỏ các hợp chất kháng sinh trong môi trường nước đạt hiệu quả cao và phải có chi phí hợp lý cần được quan tâm nghiên cứu.

Quá trình oxy hóa bậc cao (AOPs) đang trở lên quan trọng như là phương pháp đầy hứa hẹn trong việc loại bỏ triệt để các chất kháng sinh trong môi trường nước do các ưu điểm trong xử lý các chất hữu cơ bền và không bị phân hủy sinh học. Về cơ bản, AOPs có thể được phân chia ra các quá trình như sau: ozone hóa, sóng siêu âm, oxi hóa đồng thể, UV, quá trình Fenton và xúc tác quang hóa sử dụng các vật liệu bán dẫn, phân hủy bằng phóng xạ, phương pháp điện và điện hóa. Trong số các kỹ thuật này, quá trình xúc tác quang hóa sử dụng các vật liệu bán dẫn được đánh giá cao do các ưu điểm như là xây dựng và vận hành dễ dàng ở nhiệt độ phòng. Ngoài ra nó còn được biết đến như là quá trình hiệu quả có thể khoáng hóa các chất kháng sinh thông qua việc hình thành các OH^* và các gốc tự do thành các hợp chất trung gian kém bền, CO_2 và H_2O . Về hướng nghiên cứu này thì vật liệu bán dẫn TiO_2 đã được biết đến rộng rãi có thể phân hủy các thuốc kháng sinh với độ bền cao và thân thiện với môi trường. TiO_2 sở hữu năng lượng vùng cấm lớn $E_g = 3.2 \text{ eV}$. Khi chiếu bức xạ UV lên bề mặt của TiO_2 , TiO_2 bị kích thích hình thành các cặp electron (e^-) và lỗ trống (h^+) cần thiết cho quá trình xúc tác quang hóa oxy hóa và khử. Electron (e^-) và lỗ trống (h^+) có thể phản ứng hiệu quả với các phân tử nước và oxy hấp phụ trên bề mặt TiO_2 để tạo ra các gốc tự do. Tuy nhiên, ngay lập tức trong quá trình này thì quá trình tái tổ hợp của electron (e^-) và lỗ trống (h^+) cũng

diễn ra, do đó hoạt tính quang hóa của quá trình bị hạn chế. Để ngăn chặn quá trình tái tổ hợp này, việc sử dụng các ion persulfate và phân tử H_2O_2 với vai trò như là các bẫy điện tử do đó có thể nâng cao hiệu quả xúc tác của TiO_2 trong phân hủy các hợp chất hữu cơ đặc biệt là các hợp chất kháng sinh. Về hướng nghiên cứu này, Emad S.Elmolla và Malay Chaudhuri chứng minh rằng việc thêm H_2O_2 vào hệ xúc tác UV/ TiO_2 cho kết quả là có thể phân hủy hoàn toàn amoxicillin, ampicillin, và cloxacillin trong 30 phút. DOC được loại bỏ, và nitrate (NO_3^-), ammonia (NH_3) và sulphate (SO_4^{2-}) được hình thành trong quá trình phân hủy chỉ ra rằng sự khoáng hóa các hợp chất hữu cơ chứa C, N và S. Do đó, hệ xúc tác UV/ H_2O_2 / TiO_2 được đánh giá là hiệu quả cho quá trình phân hủy amoxicillin, ampicillin, và cloxacillin trong môi trường nước. Bên cạnh đó, Mantzavinos và đồng nghiệp đã báo cáo hiệu quả xúc tác của TiO_2 pha tạp tungsten (W) cho phân hủy quang hóa sulfamethoxazole (SMX) với sự có mặt của persulfate dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng. Họ đã chỉ ra rằng quá trình phân hủy SMX trải qua quá trình hình thành hàng loạt các sản phẩm chuyển hóa sơ cấp và thứ cấp (transformation by-products, TBPs) được xác định bằng phân tích LC-TOF-MS. Ngoài ra, Ismail và cộng sự cũng đánh giá hiệu quả của persulfate trên các hệ phản ứng khác nhau (UV, solar light, electron, Fe(II)) trong phân hủy sulfaclozine cùng với sự ảnh hưởng cả nồng độ persulfate. Hệ UV/ TiO_2 / $K_2S_2O_8$ cho kết quả hoạt tính cao ở tất cả các nồng độ của persulfate kháng nhau. Do đó sự có mặt của các tâm hoạt động như là ion persulfate và phân tử H_2O_2 với vai trò là các tâm bắt electron có thể cải thiện tốc độ phân hủy và hiệu quả của quá trình.

Áp dụng phương pháp oxy hóa bậc cao gần đây cũng được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trong nước cho phân hủy các chất kháng sinh. Ví dụ, nhóm tác giả Lê Trường Giang (Viện hóa học, VAST) phát triển công nghệ phân hủy các chất kháng sinh sarafloxacin sử dụng hệ xúc tác UV/ H_2O_2 . Hệ xúc tác UV/HOCl/ ClO^- cũng thu hút được sự quan tâm nghiên cứu. Tuy nhiên cho đến nay, theo tìm hiểu của nhóm nghiên cứu, các nghiên cứu trước đó trong nước hầu hết chưa tập trung vào nghiên cứu đánh giá hiệu quả xúc tác quang hóa của hệ xúc tác UV/ S_2O_8 / TiO_2 và UV/ H_2O_2 / TiO_2 trong phản ứng phân hủy các chất kháng sinh. Do đó, trong nghiên cứu này, hiệu quả xúc tác quang hóa của hệ xúc tác UV/ S_2O_8 / TiO_2 và UV/ H_2O_2 / TiO_2 trong phản ứng phân hủy các chất kháng sinh được đánh giá dưới sự

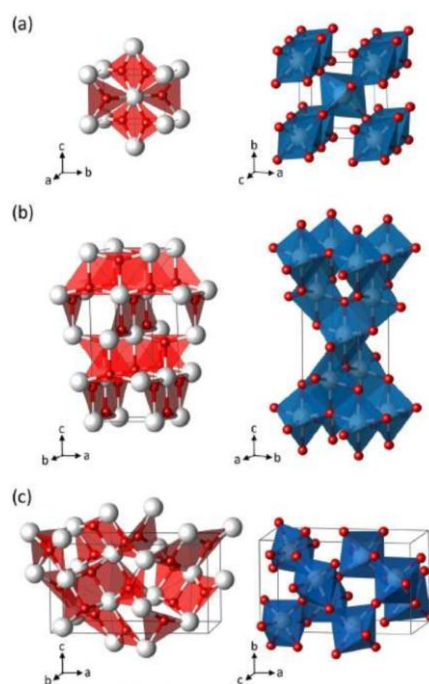
ảnh hưởng của các điều kiện khác nhau, bao gồm ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp TiO_2 và ảnh hưởng của cation Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} và các anion NO_3^- , Cl^- , and SO_4^{2-} .

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. Vật liệu quang xúc tác TiO_2

1.1.1 Giới thiệu

TiO_2 là một trong những chất xúc tác được sử dụng phổ biến trong lĩnh vực quang xúc tác và TiO_2 tồn tại dưới ba dạng tinh thể trong tự nhiên: rutile, anatase và brookite (Hình 1.1). Rutile là pha ổn định nhất ở áp suất và nhiệt độ môi trường ở kích thước macro, trong khi pha anatase ổn định tốt ở kích thước nano. Sự khác nhau về cấu trúc của rutile so với anatase gây ra sự khác biệt quan trọng về tính chất vật lý. Rutile có chỉ số khúc xạ cao hơn, trọng lượng riêng cao hơn và độ ổn định hóa học cao hơn anatase. Rutile tan chảy ở 1825°C trong khi anatase biến đổi không thuận nghịch thành rutile bắt đầu ở khoảng 500°C . Trong khi đó, brookite là dạng TiO_2 hiếm xuất hiện tự nhiên và khó sản xuất ở dạng tinh khiết. Brookite có màu sắc và độ bóng giống như rutile. Độ cứng và mật độ của nó gần giống như của rutile.

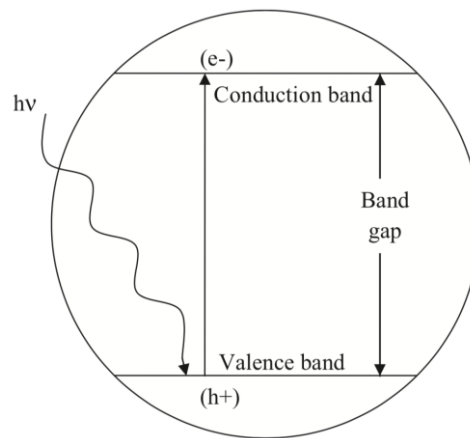


Hình 1.1. Cấu trúc pha tinh thể dạng (a) rutile, (b) anatase và (c) brookite của TiO_2 (trái: Ti_3O building-block; phải: TiO_6 polyhedra).[1]

Trong các cấu trúc pha của TiO_2 , chỉ có pha rutile và anatase cho hiệu quả quang xúc tác cao. Anatase sở hữu năng lượng vùng cấm là 3.2 eV với bờ hấp thụ ở bước sóng 386 nm nằm trong vùng UV gần. Trong khi đó, rutile có năng lượng vùng cấm hẹp hơn (3.02 eV) với bờ hấp thụ trong vùng ánh sáng nhìn thấy ở bước sóng 416 nm .

1.1.2 Nguyên lý quang xúc tác

Nguyên lý xúc tác quang hóa của TiO_2 dưới tác dụng của ánh sáng tương tự như các chất quang xúc tác khác. Khi TiO_2 hấp thụ các photon ánh sáng với năng lượng bằng hoặc lớn hơn năng lượng vùng cấm (energy gap, E_g), electrons (e^-) từ VB sẽ bị kích thích và di chuyển sang CB, để lại các lỗ trống (h^+) ở VB (Hình 1.4). Sự hình thành các cặp e^- và h^+ là cần thiết cho quá trình oxy hóa và khử xúc tác quang hóa. Các cặp electron và lỗ trống quang sinh này tiếp tục tải qua các quá trình tiếp theo: di chuyển đến bề mặt của vật liệu xúc tác; sau đó, tại bề mặt xúc tác, các e^- và h^+ kết hợp với tác chất có trong môi trường tạo phản ứng oxy hóa và khử tương ứng. Bên cạnh đó, quá trình tái tổ hợp của các cặp e^- và h^+ cũng diễn ra và giải phóng năng lượng dưới dạng nhiệt hoặc photon.

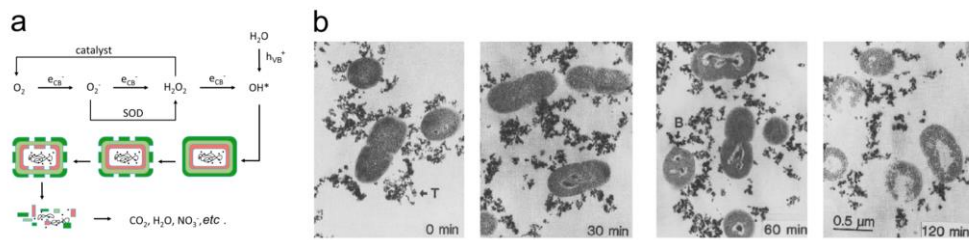


Hình 1.2. Nguyên lý xúc tác quang hóa của TiO_2 dưới tác dụng của ánh.[2]

Vật liệu TiO_2 có ưu điểm là có hoạt tính quang xúc tác cao. Tuy nhiên, do đặc tính chuyển điện tích kém và bề mặt hấp phụ kém nên dẫn đến quá trình tái tổ hợp của các electron và lỗ trống dư thừa chiếm ưu thế dẫn đến kết quả là hoạt tính quang hóa của TiO_2 bị hạn chế.

1.2. Ứng dụng

Vật liệu quang xúc tác nói chung và TiO_2 nói riêng nhận được nhiều sự quan tâm trong nhiều thập kỷ qua do tiềm năng ứng dụng rất lớn của chúng trong các lĩnh vực như môi trường và năng lượng. Đối với lĩnh vực môi trường, vật liệu xúc tác quang hóa có thể phân hủy hoàn toàn được lượng lớn các hợp chất hữu cơ độc hại khó phân hủy như MB[3], RhB[4], chất kháng sinh[5] và vi khuẩn thành sản phẩm cuối là CO_2 , H_2O , và các ion vô cơ ít độc hại. Đối với lĩnh vực năng lượng, vật liệu xúc tác quang hóa TiO_2 cho phép sử dụng ánh sáng mặt trời trực tiếp để sản xuất H_2 và O_2 từ nước mang lại những lợi ích về môi trường và kinh tế.



Hình 1.3. Sơ đồ minh họa cơ chế quang xúc tác phân hủy vi khuẩn E.coli khi sử dụng TiO₂. [6]

1.3. Phương pháp tổng hợp

Cấu trúc tinh thể, kích thước và hình dạng của các hạt nano TiO₂ có thể được kiểm soát tốt bằng cách kiểm soát các điều kiện thí nghiệm. Cho đến nay, TiO₂ đã được tổng hợp ở nhiều kích cỡ và hình dạng khác nhau, bao gồm ống nano [7], dây nano [8], và hạt nano [9] cũng như tấm nano [10]. Các vật liệu nano TiO₂ với một số hình thái nhất định đã cho thấy có thể tăng cường hoạt động xúc tác quang của vật liệu.

1.3.1. Phương pháp pha khí

Các phương pháp khí bao gồm phương pháp ngưng tụ, phương pháp phun xạ, phương pháp bay hơi và phương pháp plasma. Phương pháp pha khí thường được sử dụng để chuẩn bị màng mỏng TiO₂. Các chất xúc tác TiO₂ đã được điều chế bằng các quá trình lắng đọng hơi hóa học này bằng phản ứng hóa học hoặc phân hủy tiền chất, hoặc bằng các phương pháp lắng đọng hơi vật lý mà không có sự chuyển hóa hóa học từ tiền chất sang TiO₂.

1.3.2. Phương pháp pha lỏng

Phương pháp pha lỏng bao gồm phương pháp thủy nhiệt, phương pháp sol sol gel và phương pháp kết tủa.

Phương pháp dung nhiệt sử dụng các phản ứng hóa học trong dung dịch nước (phương pháp thủy nhiệt) hoặc môi trường hữu cơ (phương pháp dung nhiệt) dưới áp suất tự tạo ở nhiệt độ thấp (thường dưới 250 °C). Nói chung, nhưng không phải luôn luôn, một bước xử lý nhiệt tiếp theo là cần thiết để kết tinh tạo thành vật liệu cuối cùng. Phương pháp dung nhiệt có thể hữu ích để kiểm soát kích thước hạt, hình thái hạt, pha tinh thể và hóa học bề mặt của TiO₂ bằng cách điều chỉnh các thành phần dung dịch, nhiệt độ phản ứng, áp suất, tính chất dung môi, phụ gia và thời gian thủy nhiệt. Các ống nano [11] và dây nano [12] của TiO₂ với cấu trúc anatase đã được tổng hợp bằng phương pháp này.

Phương pháp gel-gel được sử dụng để tổng hợp màng mỏng TiO₂, bột và màng. Phương pháp này liên quan đến việc hình thành sol-gel TiO₂ hoặc kết tủa

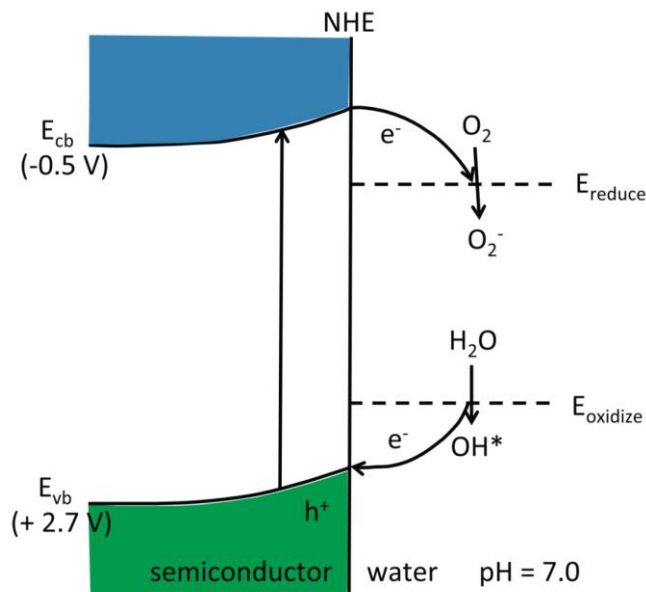
bằng cách thủy phân và ngưng tụ (với sự hình thành polymer) của titanium alkoxides[13]. Các tiền chất $Ti(O-E)$, $Ti(i-OP)_4$ và $Ti(O-nBu)_4$ được sử dụng phổ biến nhất làm nguồn titan.

Phương pháp kết tủa liên quan đến sự kết tủa của hydroxit trong dung dịch bazơ (như NaOH, NH_4OH và dung dịch urê). Các kết tủa ($TiCl_3$ hoặc $TiCl_4$) được nung nóng ở nhiệt độ cao để tạo thành các hạt nano TiO_2 . Kích thước hạt và phân bố kích thước của các hạt TiO_2 không được kiểm soát.

Các phương pháp khác: Các chất xúc tác quang TiO_2 cũng đã được tổng hợp thông qua quá trình anot hóa trong các dung dịch điện phân. Khi được anot hóa trong các dung dịch HF, các mảng ống nano TiO_2 được tạo thành[14]. Phun phủ nhiệt phân là phương pháp lắng đọng aerosol để phát triển hạt nano TiO_2 . [15]

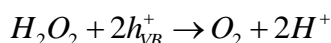
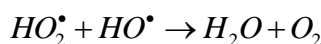
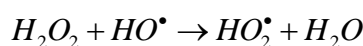
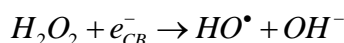
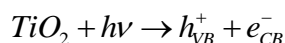
1.4. Các hướng nghiên cứu gần đây về sử dụng TiO_2 để xử lý kháng sinh trong và ngoài nước

TiO_2 , gần đây, đã được biết đến rộng rãi có thể phân hủy các thuốc kháng sinh với độ bền cao và thân thiện với môi trường. Quá trình quang xúc khi sử dụng vật liệu này chỉ diễn ra khi được chiếu xạ bởi ánh sáng UV, do TiO_2 sở hữu năng lượng vùng cấm lớn $E_g = 3.2$ eV. Khi chiếu bức xạ UV lên bề mặt của TiO_2 , TiO_2 bị kích thích hình thành các cặp electron (e^-) và lỗ trống (h^+) cần thiết cho quá trình xúc tác quang hóa oxy hóa và khử. Các e^- và h^+ có thể phản ứng hiệu quả với các phân tử nước và oxy hấp phụ trên bề mặt TiO_2 để tạo ra các gốc tự do (Hình).

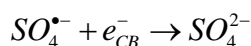
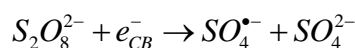


Hình 1.4. Phản ứng điện hóa liên quan đến quá trình quang xúc tác của TiO_2 . [16]

Tuy nhiên, ngay lập tức trong quá trình này thì quá trình tái tổ hợp của e^- và h^+ cũng diễn ra, do đó hoạt tính quang hóa của quá trình bị hạn chế. Để ngăn chặn quá trình tái tổ hợp này, việc sử dụng các ion persulfate và phân tử H_2O_2 với vai trò như là các bẫy điện tử do đó có thể nâng cao hiệu quả xúc tác của TiO_2 trong phân hủy các hợp chất kháng sinh. Về hướng nghiên cứu này, Emad S.Elmolla và Malay Chaudhuri chứng minh rằng việc thêm H_2O_2 vào hệ xúc tác UV/ TiO_2 cho kết quả là có thể phân hủy hoàn toàn amoxicillin, ampicillin, và cloxacillin trong 30 phút. DOC được loại bỏ, và nitrate (NO_3^-), ammonia (NH_3) và sulphate (SO_4^{2-}) được hình thành trong quá trình phân hủy chỉ ra rằng sự khoáng hóa các hợp chất hữu cơ chứa C, N và S. Do đó, hệ xúc tác UV/ H_2O_2 / TiO_2 được đánh giá là hiệu quả cho quá trình phân hủy amoxicillin, ampicillin, và cloxacillin trong môi trường nước.[17] Cơ chế xúc tác quang hóa với sự có mặt của H_2O_2 được diễn ra như sau:



Bên cạnh đó, Mantzavinos và đồng nghiệp đã báo cáo hiệu quả xúc tác của TiO_2 pha tạp tungsten (W) cho phân hủy quang hóa sulfamethoxazole (SMX) với sự có mặt của persulfate dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng. Họ đã chỉ ra rằng quá trình phân hủy SMX trải qua quá trình hình thành hàng loạt các sản phẩm chuyển hóa sơ cấp và thứ cấp (transformation by-products, TBPs) được xác định bằng phân tích LC-TOF-MS.[18] Cơ chế xúc tác quang hóa với sự có mặt của persulfate được diễn ra như sau:



Ngoài ra, Ismail và cộng sự cũng đánh giá hiệu quả của persulfate trên các hệ phản ứng khác nhau (UV, solar light, electron, Fe(II)) trong phân hủy sulfaclozine cùng với sự ảnh hưởng cả nồng độ persulfate. Hệ UV/ TiO_2 / $K_2S_2O_8$ cho kết quả hoạt

tính cao ở tất cả các nồng độ của persulfate kháng nhau. Do đó sự có mặt của các tâm hoạt động như là ion persulfate và phân tử H_2O_2 với vai trò là các tâm bắt electron có thể cải thiện tốc độ phân hủy và hiệu quả của quá trình.[19]

Áp dụng phương pháp oxy hóa bậc cao gần đây cũng được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trong nước cho phân hủy các chất kháng sinh. Ví dụ, nhóm tác giả Lê Trường Giang (Viện hóa học, VAST) phát triển công nghệ phân hủy các chất kháng sinh sarafloxacin sử dụng hệ xúc tác UV/ H_2O_2 . [20] Hệ xúc tác UV/HOCl/ ClO^- cũng thu hút được sự quan tâm nghiên cứu.

CHƯƠNG 2. MỤC TIÊU VÀ NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

2.1. Mục tiêu nghiên cứu

TiO₂ có thể phân hủy hiệu quả các thuốc kháng sinh có độ bền cao và thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, theo tìm hiểu của nhóm nghiên cứu, nghiên cứu ảnh hưởng của các cation Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ và các anion NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ đến hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ và UV/H₂O₂/TiO₂ vẫn còn hạn chế. Mặt khác, quá trình xúc tác quang hóa chỉ thể hiện hoạt tính quang hóa dưới vùng ánh sáng UV ($\lambda < 387$ nm) chiếm 3-5% trong ánh sáng mặt trời. Do đó cần thiết phải mở rộng khả năng hấp thụ vùng ánh sáng nhìn thấy (bước sóng trong khoảng 400–600nm) cho vật liệu TiO₂ để cho phép sử dụng ánh sáng mặt trời hoặc ánh sáng đèn trong nhà từ đó nâng cao khả năng ứng dụng cho vật liệu này. Do đó, nghiên cứu này cũng là cơ sở để so sánh với các nghiên cứu tiếp theo về phát triển loại vật liệu bán dẫn phù hợp có thể sử dụng ánh sáng nhìn thấy hoặc ánh sáng mặt trời ứng dụng trong việc xử lý hiệu quả các chất kháng sinh.

2.2. Nội dung nghiên cứu

Để đạt được mục tiêu nghiên cứu, nội dung nghiên cứu của đề tài bao gồm:

Nội dung 1: Nghiên cứu tổng hợp TiO₂ bằng phương pháp sol-gel, thủy nhiệt và vi sóng.

Nội dung 2: Đánh giá cấu trúc tinh thể và hình thái tinh thể của TiO₂ bằng các phương pháp XRD, Raman, UV-Vis DRS, FE-SEM, và TEM

Nội dung 3: Nghiên cứu khả năng phân hủy quang xúc tác của sulfamethoxazole trong môi trường nước sử dụng các hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ và UV/H₂O₂/TiO₂.

Nội dung 4: Nghiên cứu ảnh hưởng của các cation Na⁺, K⁺, Ca²⁺, and Mg²⁺ và các anion NO₃⁻, Cl⁻, and SO₄²⁻ đến hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ và UV/H₂O₂/TiO₂.

2.3. Hóa chất

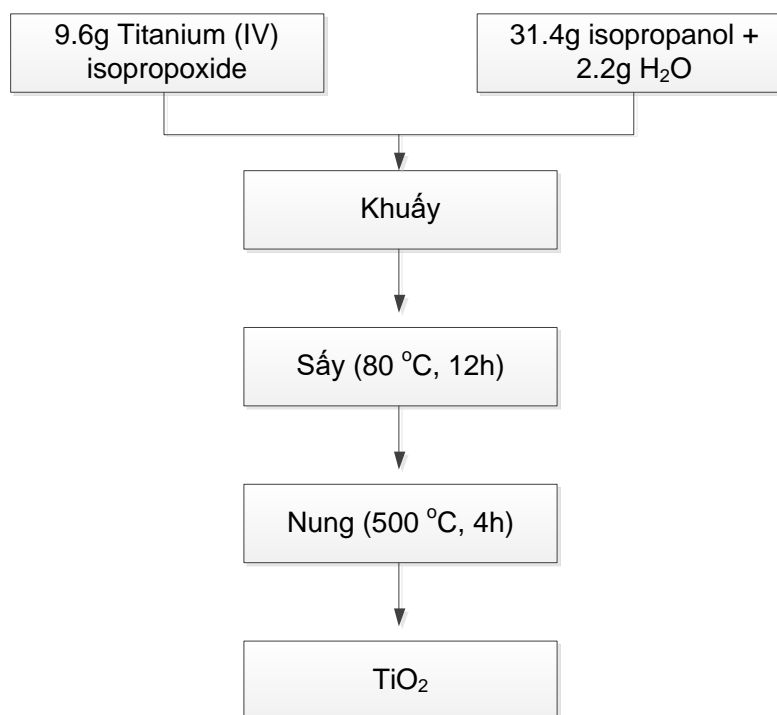
Titanium (IV) isopropoxide (TTIP, 97%, Sigma-Aldrich), Titanium(IV) oxide (TiO₂, anatase, 99.8%, Sigma-Aldrich), sulfamethoxazole (Sigma-Aldrich), sodium persulfate (Na₂S₂O₈, ≥98%, Sigma-Aldrich) hydrogen peroxide (H₂O₂, 30%, hóa chất cho phân tích (analytical reagent, AR), Xilong Chemical, Trung Quốc), nước cất (từ máy nước cất 2 lần của hãng Lasany, Ấn Độ).

2.4. Phương pháp tổng hợp vật liệu

TiO₂ được tổng hợp thông qua phương pháp sol-gel. Vật liệu sau khi tổng hợp được nung ở 500 °C trong 4h. Quy trình tổng hợp bao gồm 6 bước sau:

- Bước 1: Chuẩn bị dung dịch chứa tiền chất Ti: 9.6g TTIP được cho vào trong dung dịch chứa 31.4g Isopropanol và 2.2g H₂O.
- Bước 2: Hỗn hợp được khuấy liên tục bằng máy khuấy từ trong 2h để tạo thành hỗn hợp đồng nhất.
- Bước 3: 1 giọt HCl 3M được cho vào hỗn hợp trên và hỗn hợp được sấy ở 80 °C trong 12h.
- Bước 4: Chất bột thu được sau gia nhiệt được nung ở 500 °C trong 4h (nung trong môi trường khí O₂, tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút).

Các bước tổng hợp được cụ thể thông qua quy trình như sau:



Để đánh giá ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp đến hoạt tính quang xúc tác của TiO₂, chúng tôi tiến hành tổng hợp TiO₂ bằng phương pháp sol-gel dưới sự hỗ trợ của thủy nhiệt và vi sóng với các điều kiện tổng hợp như sau:

- ❖ Phương pháp sol-gel dưới sự hỗ trợ của thủy nhiệt: Hỗn hợp sau khi được khuấy liên tục bằng máy khuấy từ để tạo thành hỗn hợp đồng nhất (bước 2), tiếp theo sẽ được thêm 1 giọt HCl 3M và sau đó được chuyển vào bình thủy nhiệt và thủy nhiệt ở 200 °C trong 2h.
- ❖ Phương pháp sol-gel dưới sự hỗ trợ của vi sóng: Hỗn hợp sau khi được khuấy liên tục bằng máy khuấy từ để tạo thành hỗn hợp đồng nhất (bước 2), tiếp theo sẽ được thêm 1 giọt HCl 3M và sau đó được chuyển vào bình teflon và vi sóng ở 80 °C và 400W trong 15h.

2.5. Phương pháp đánh giá cấu trúc vật liệu

Cấu trúc của vật liệu được đánh giá thông qua các phương pháp phân tích hiện đại như XRD và FE-SEM.

2.5.1. Kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope, SEM)

Phương pháp này được sử dụng để nghiên cứu hình thái tinh thể và phân bố hạt của vật liệu.

Trong kỹ thuật SEM, ảnh của vật liệu được tạo ra bằng cách quét chùm điện tử trên bề mặt mẫu, đo các tín hiệu phát ra, từ đó xây dựng hình ảnh bề mặt mẫu. Các điện tử tương tác với các nguyên tử trong mẫu, tạo ra những tín hiệu khác nhau chứa đựng những thông tin về hình thái cũng như thành phần của mẫu.

Trong nghiên cứu này, mẫu được phân tích trên thiết bị JSM 7401F của hãng Jeol, tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 1 Mạc Đĩnh Chi, Quận 1, Tp. Hồ Chí Minh.

2.5.2. Nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction, XRD)

Phương pháp XRD được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc tinh thể, kích thước tinh thể và thành phần pha của vật liệu TiO_2 . Dựa trên kết quả phân tích XRD có thể xác định thành phần pha trong các mẫu TiO_2 sau khi tổng hợp.

Trong nghiên cứu này, mẫu được đo trên máy Bruker D8 Advance tại Khoa Hóa, trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.5.3. Phổ tử ngoại-khả kiến (Ultra Violet–Visible, UV-Vis)

Phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại và khả kiến UV-Vis được sử dụng để xác định nồng độ của dung dịch chất hữu cơ độc hại trong quá trình thử nghiệm hoạt tính quang xúc tác của vật liệu.

Cơ sở của phương pháp này là dựa vào định luật Lambert-Beer, độ hấp thụ tỉ lệ thuận với nồng độ chất hấp thụ (C), chiều dày dung dịch chứa chất hấp thụ (l) và hệ số hấp thụ (ϵ). Khi một chùm tia đơn sắc, song song, có cường độ I_0 , chiếu thẳng góc lên bề dày l của một môi trường hấp thụ, sau khi đi qua lớp chất hấp thụ này, cường độ của nó giảm còn I . Thực nghiệm cho thấy rằng sự liên hệ giữa I_0 và I được biểu diễn bởi phương trình sau:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon l C \quad (4)$$

Đại lượng $\lg \frac{I_0}{I}$ được gọi là độ hấp thụ, ký hiệu là A ($A = \lg \frac{I_0}{I}$) hoặc được gọi là mật độ quang. l là chiều dày của lớp chất hấp thụ, tính bằng cm. C là nồng độ của chất hấp thụ, tính bằng mol.L^{-1} . ϵ là hệ số hấp thụ mol, đặc trưng cho cường độ hấp thụ của chất hấp thụ.

Cường độ hấp thụ của một chất thay đổi theo bước sóng của bức xạ chiếu vào nó. Đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ hấp thụ theo giá trị của bước sóng (hoặc tần số, hoặc số sóng) gọi là phổ hấp thụ.

Trong nghiên cứu này, phổ UV-Vis được ghi trên máy Evolution 60S UV-Visible Spectrophotometer của hãng Thermo, Mỹ, tại phòng thí nghiệm Khoa học vật liệu ứng dụng, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành.

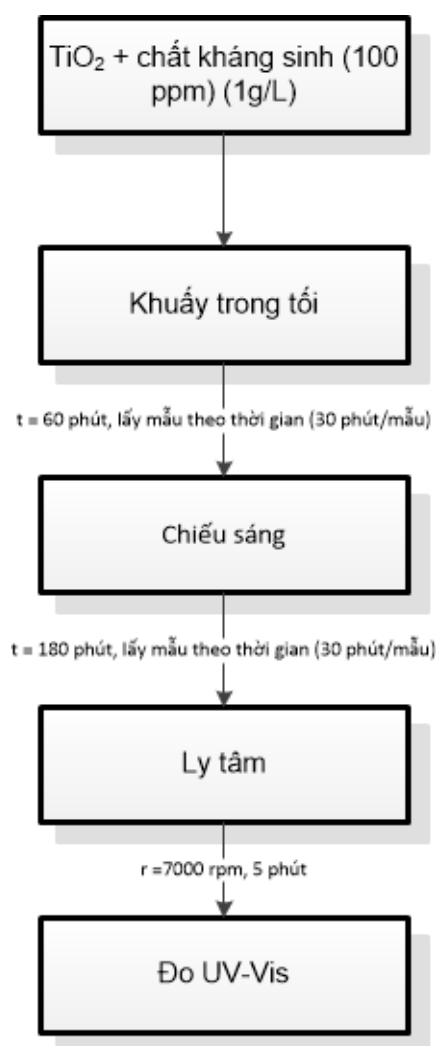
2.6. Phương pháp đánh giá hoạt tính quang hóa

Các mẫu TiO_2 đã tổng hợp được sử dụng trong nghiên cứu tiếp theo tiếp theo là khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy chất kháng sinh trong môi trường nước. Nguồn ánh sáng sử dụng là đèn UV. Chất kháng sinh được chọn điển hình như sulfamethoxazole. Quá trình đánh giá hoạt tính xúc tác quang hóa của TiO_2 gồm các bước sau:

Bước 1: Các mẫu xúc tác + chất màu (100 ppm) với nồng độ xúc tác là 1 g/L khuấy trong bóng tối 60 phút, lấy mẫu 0h.

Bước 2: Chiếu đèn và lấy mẫu ra theo thời gian (30 phút lấy mẫu một lần). Các mẫu sau khi lấy ra được ly tâm 7000 vòng/phút trong 5 phút để loại bỏ hoàn toàn các chất rắn.

Bước 3: Nồng độ của chất màu được đo trên máy UV-vis lỏng
Thí nghiệm được tiến hành theo sơ đồ sau:



2.7. Phương pháp đánh giá hiệu quả quang xúc tác dưới sự hiện diện của H₂O₂ và S₂O₈²⁻.

Quá trình thí nghiệm được tiến hành tương tự như thí nghiệm đánh giá hoạt tính quang hóa nêu ở trên nhưng thêm H₂O₂ và S₂O₈²⁻ vào dung dịch phản ứng.

2.8. Phương pháp đánh giá ảnh hưởng của các cation và anion đến hiệu quả quang xúc tác trên hệ UV/H₂O₂/TiO₂ và UV/S₂O₈²⁻/TiO₂.

Quá trình thí nghiệm được tiến hành tương tự như thí nghiệm đánh giá hoạt tính quang xúc tác dưới sự hiện diện của H₂O₂ và S₂O₈²⁻ nhưng thêm các cation và anion dung dịch phản ứng.

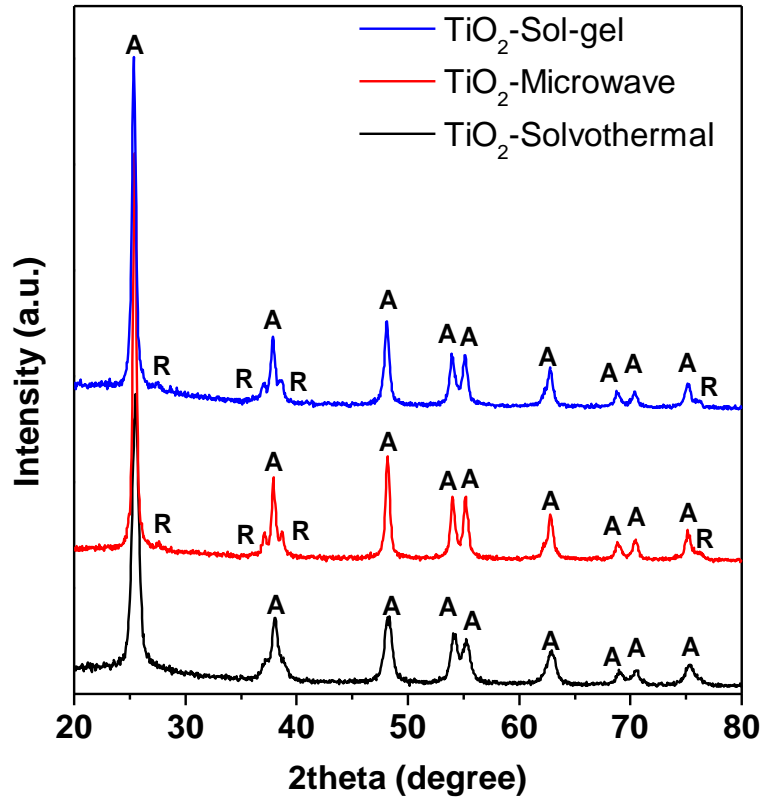
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả đặc trưng cấu trúc

3.1.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)

Cấu trúc tinh thể của TiO_2 được xác nhận thông qua phương pháp nhiễu xạ tia X. Hình 3.1 cho thấy giản đồ XRD của các mẫu TiO_2 tổng hợp ở điều kiện khác nhau. Có thể nhận thấy, cường độ nhiễu xạ cao và sự xuất hiện rõ nét của các pic ở các góc $2\theta \approx 25; 38; 48; 54; 62; 70$ được quy cho ứng với các mặt 101; 004; 200; 105; 204 của TiO_2 pha Anatase (JCPDS 21-1272 - thẻ phổ chuẩn TiO_2). Ngoài ra không nhận thấy sự xuất hiện của các pha tương ứng với các vật liệu khác. Khi TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp dung nhiệt không nhận thấy sự xuất hiện của các pha khác. Trong khi TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel và vi sóng, có thể nhận thấy, cường độ nhiễu xạ không cao nhưng vẫn nhận thấy sự xuất hiện rõ nét của các pic ở các góc $2\theta \approx 28; 36; 39; 54; 72$ được quy cho ứng với TiO_2 pha Rutile, tỷ lệ pha Rutile được tính từ dữ liệu XRD là 10.5% và 9.4% tương ứng trong mẫu TiO_2 tổng hợp bằng phương pháp sol-gel và vi sóng. Kết quả này chỉ ra rằng TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel và vi sóng tạo thành vật liệu TiO_2 với cấu trúc hỗn hợp của 2 pha gồm Anatase và Rutile. Theo kết quả XRD, TiO_2 tinh khiết với cấu trúc đơn pha Anatase được tạo thành khi tổng hợp bằng phương pháp dung nhiệt.

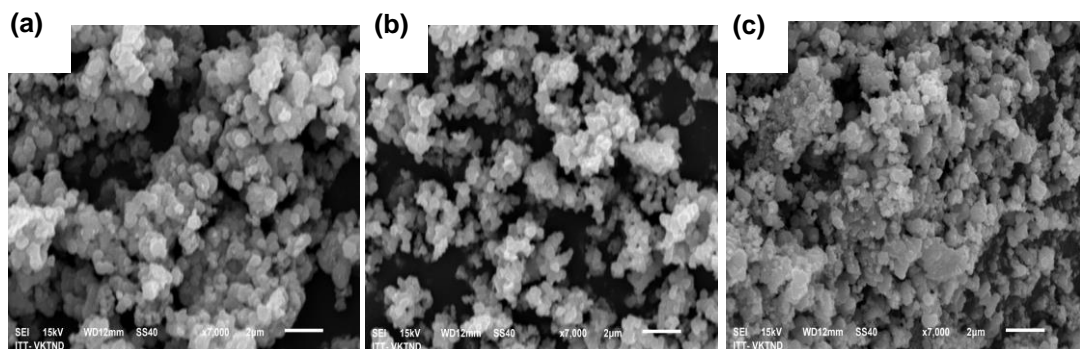
Kích thước hạt tinh thể có thể tính theo phương trình Debye-Scherrer: $D = 0,89\lambda/(\beta_{hkl} \cdot \cos\theta)$. Trong đó, D là kích thước tinh thể, nm; λ là bước sóng ánh sáng, nm; $k = 0,90$; θ là góc Bragg, radians và β_{hkl} là FWHM. Kích thước hạt tinh thể tính được khoảng $d \approx 10.82$ nm đối với TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp dung nhiệt, $d \approx 20.60$ nm đối với TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp vi sóng và $d \approx 17.08$ nm đối với TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. Trong các phương pháp tổng hợp khảo sát, kích thước hạt thay đổi nhiều chứng tỏ điều kiện tổng hợp có ảnh hưởng lớn đến hình thành và phát triển của các hạt.



Hình 3.1. Giải đồ XRD của các mẫu TiO_2 với điều kiện tổng hợp khác nhau.

3.1.2. Ảnh SEM

Hình dạng tinh thể, kích thước hạt và phân bố hạt của vật liệu được quan sát thông qua ảnh SEM. Ảnh SEM các mẫu được tổng hợp với điều kiện khác nhau được trình bày trong Hình 3.2, hình dạng và kích thước tinh thể của vật liệu thu được tương đối đồng nhất, các hạt co cụm thành khối và có kích thước dưới $1\mu\text{m}$ khi được tổng hợp ở điều kiện khác nhau.



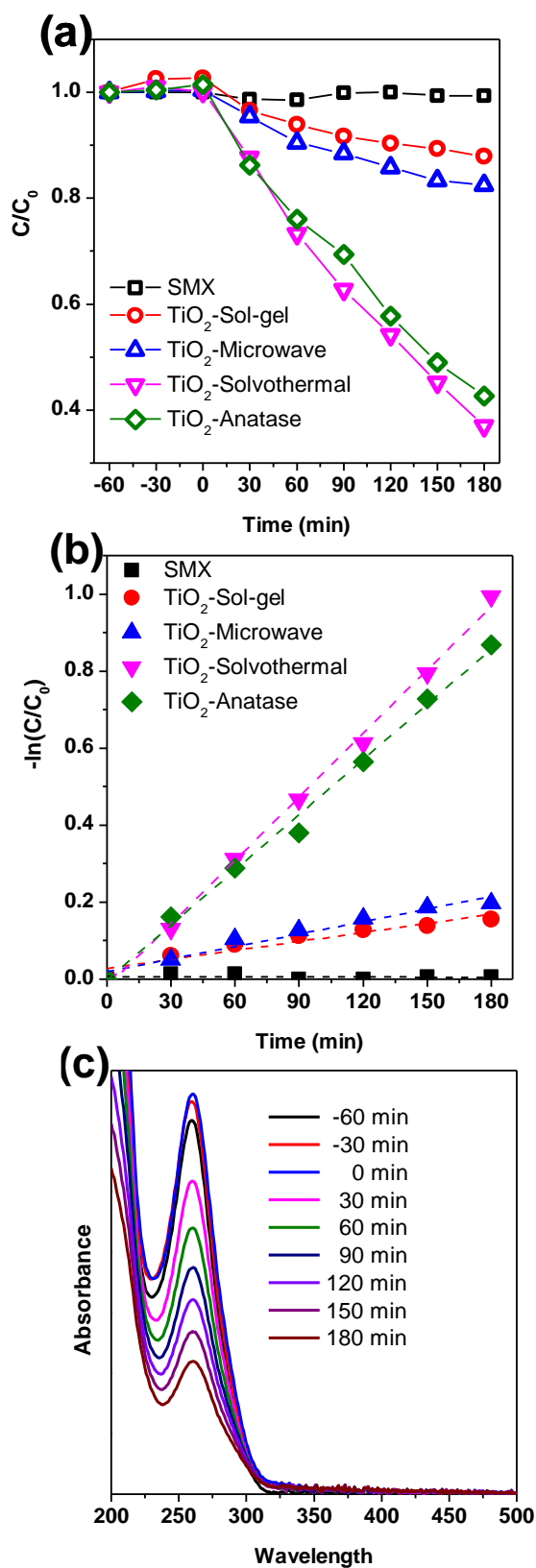
Hình 3.2. Ảnh SEM của các mẫu TiO_2 với điều kiện tổng hợp khác nhau: (a) solvothermal, (b) microwave, (c) sol-gel.

3.2. Hoạt tính quang xúc tác

3.2.1. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy SMX trên các mẫu TiO₂ được tổng hợp ở điều kiện khác nhau

Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu TiO₂ với điều kiện tổng hợp khác nhau được đánh giá thông qua phản ứng quang xúc tác phân hủy của SMX trong dung dịch nước dưới ánh sáng đèn UV (UV lamp (Shenzhen Yisi Technology Co., Ltd, Longhua New, Shenzhen, China) Wavelength range: 300 ~ 400nm Main wave for peak: 365nm Wattage: 20W). Theo kết quả đánh giá hoạt tính quang xúc tác được thể hiện trong Hình 3.3A, có thể thấy rõ rằng trên các mẫu TiO₂ tổng hợp sử dụng các phương pháp khác nhau, mẫu được tổng hợp bằng phương pháp dung nhiệt cho thấy hiệu suất quang xúc tác tốt hơn so với mẫu TiO₂ tổng hợp bằng phương pháp sol-gel và vi sóng. Sau 180 phút chiếu sáng, khoảng 63.34% SMX được loại bỏ đối với mẫu TiO₂ được tổng hợp bằng phương pháp dung nhiệt; tuy nhiên, hiệu quả loại bỏ SMX chỉ đạt 12.47% và 17.74% khi TiO₂ được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel và vi sóng, tương ứng. Kết quả cho thấy rằng phương pháp dung nhiệt có tổng hợp TiO₂ với hoạt tính quang xúc tác cao. Đối với mẫu TiO₂-Anatase từ thương mại, hoạt tính quang xúc tác SMX thấp hơn mẫu TiO₂-solvothermal, khoảng 57.46% SMX được loại bỏ.

Sự quang xúc tác phân hủy SMX theo thời gian tuân theo động học bậc nhất, như được xác nhận bởi đường tuyến tính của $\ln(C_0/C_t)$ theo t được biểu diễn trong Hình 3.3B. Kết quả chỉ ra rằng mẫu trắng cho thấy sự quang phân SXM không xảy ra khi không có chất xúc tác. Khi sử dụng xúc tác TiO₂, hoạt tính quang xúc tác trên các mẫu tăng theo thứ tự sau: TiO₂-sol-gel, TiO₂-Microwave, TiO₂-Anatase và TiO₂-solvothermal với hằng số tốc độ (k) tương ứng là 7.83×10^{-7} phút⁻¹, 1.09×10^{-3} phút⁻¹, 4.77×10^{-3} phút⁻¹ và 5.49×10^{-3} phút⁻¹.



Hình 3.3. Hiệu quả loại bỏ SMX trên các mẫu TiO₂: sự giảm nồng độ của SMX theo thời gian (A), đồ thị $\ln(C_0/C_t)$ theo t (B) và sự thay đổi trong phổ hấp thụ UV-vis của SMX theo thời gian chiếu sáng khi có sự hiện diện của TiO₂-Solvothermal (C).

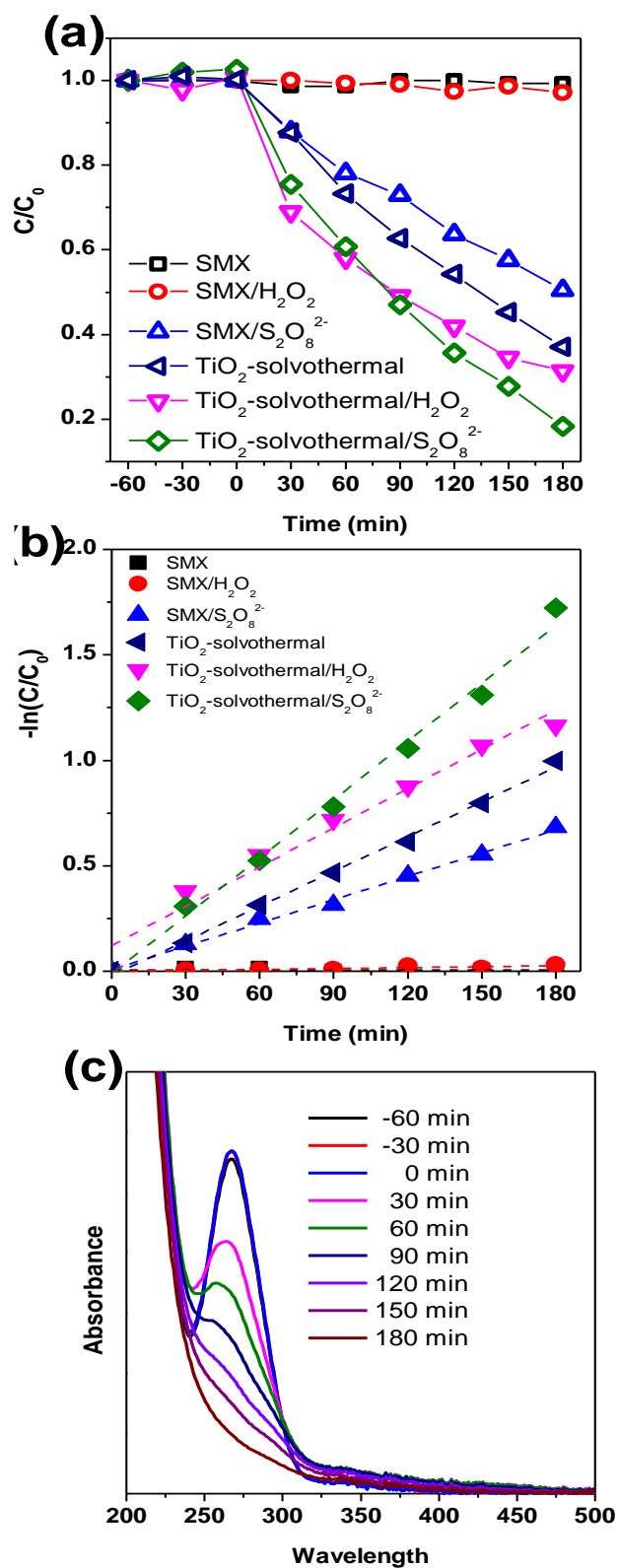
Hình 3.3C cho thấy sự thay đổi trong phổ hấp thụ UV-vis của SMX theo thời gian chiếu sáng khi có sự hiện diện của TiO₂-solvothermal. Khi tăng thời gian chiếu sáng, peak hấp thụ cực đại của SMX ở bước sóng 266 nm giảm dần. Hoạt tính quang xúc tác cao của TiO₂-solvothermal cho thấy nó có thể được sử dụng rộng rãi trong xử lý nước thải chứa chất kháng sinh.

3.2.2. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy SMX trên mẫu TiO₂-solvothermal trong sự hiện diện của H₂O₂ và S₂O₈²⁻

Theo kết quả đánh giá hoạt tính quang xúc tác được thể hiện trong Hình 3.4A, có thể thấy sự hiện diện của H₂O₂ và S₂O₈²⁻ có ảnh hưởng quan trọng đến hoạt tính quang xúc tác của TiO₂-solvothermal. SMX không bị quang phân khi không có mặt của TiO₂-solvothermal, cho thấy SMX bền dưới ánh sáng UV. Khi có sự hiện diện của TiO₂-solvothermal, hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂-solvothermal và UV/H₂O₂/TiO₂-solvothermal cho thấy hiệu quả quang xúc tác tốt hơn so với hệ xúc tác UV/TiO₂-solvothermal. Hiệu quả phân hủy SMX tăng từ 63.34% trên hệ UV/TiO₂-solvothermal lên 68.66% trên hệ UV/H₂O₂/TiO₂-solvothermal sau 180 phút chiếu sáng. Kết quả này là do khi H₂O₂ được sử dụng thì hiệu quả phân tách electron và lỗ trống của TiO₂ được cải thiện, từ đó nâng cao hoạt tính quang xúc tác của vật liệu. Ảnh hưởng của hiệu quả phân tách electron và lỗ trống lên hoạt tính quang xúc tác của TiO₂-solvothermal có thể quan sát rõ hơn ở hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂-solvothermal, trước khi S₂O₈ được sử dụng, khoảng 63.34% được loại bỏ trên hệ xúc tác UV/TiO₂-solvothermal, khả năng phân hủy SMX tăng đáng kể khi hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂-solvothermal được sử dụng (khoảng 82.36% SMX bị phân hủy sau 180 phút chiếu sáng).

Sự quang xúc tác phân hủy SMX theo thời gian tuân theo động học bậc nhất, như được xác nhận thông qua đường tuyến tính của $\ln(C_0/C_t)$ theo t được biểu diễn trong Hình 3.4B. Hoạt tính quang xúc tác tăng theo thứ tự các hệ xúc tác sau: UV/TiO₂-solvothermal < UV/H₂O₂/TiO₂-solvothermal < UV/S₂O₈/TiO₂-solvothermal với hằng số tốc độ (k) tương ứng là $5.49 \times 10^{-3} \text{ phút}^{-1}$, $6.20 \times 10^{-3} \text{ phút}^{-1}$, và $9.17 \times 10^{-3} \text{ phút}^{-1}$.

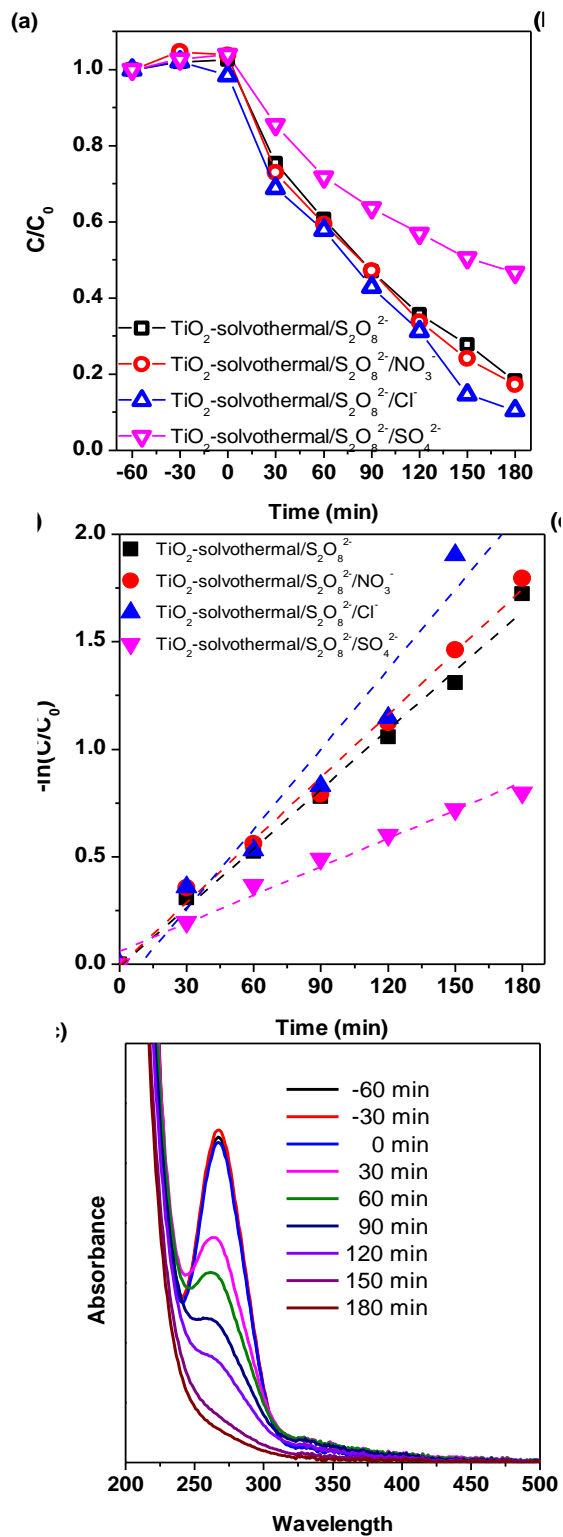
Hình 3.4C cho thấy sự thay đổi trong phổ hấp thụ UV-vis của SMX theo thời gian chiếu sáng khi hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂-solvothermal được sử dụng. Khi tăng thời gian chiếu sáng, peak hấp thụ cực đại của SMX ở bước sóng 266 nm giảm dần. Ngoài ra, không có sự xuất hiện của đỉnh hấp thụ trong vùng UV của SMX trong quá trình chiếu xạ, cho thấy phần lớn SMX đã bị phân hủy hoàn toàn mà không sinh ra hợp chất trung gian.



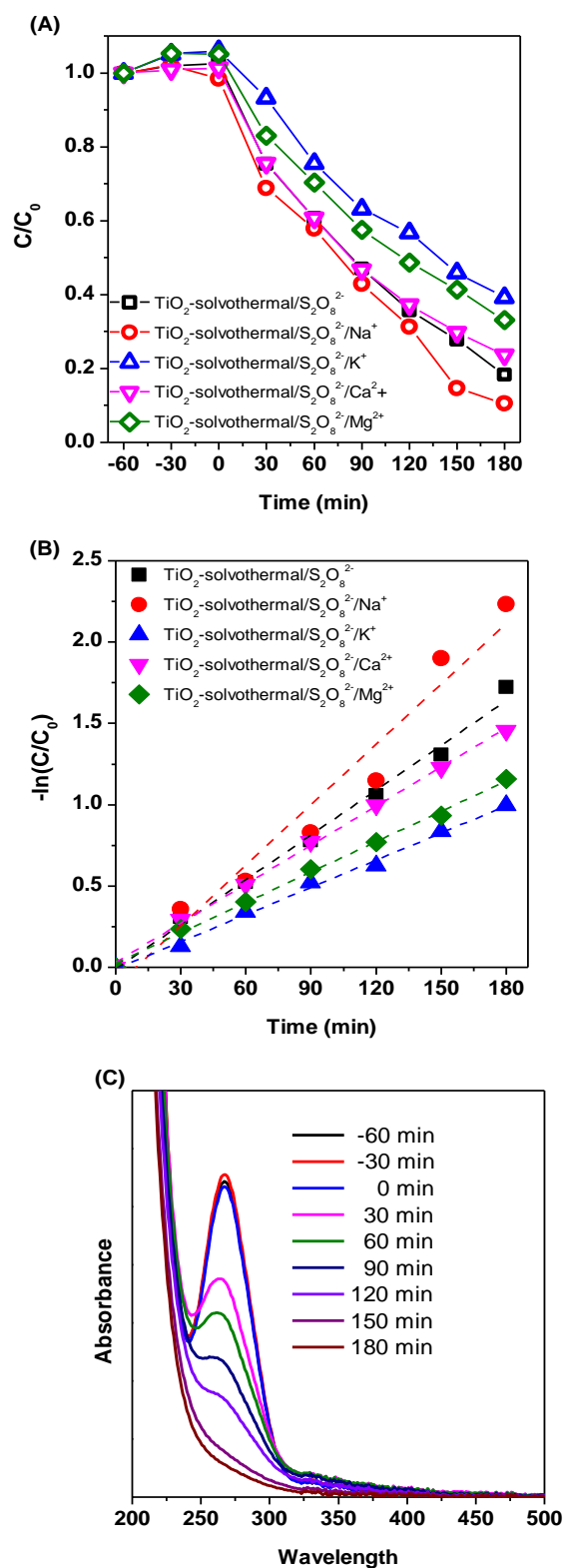
Hình 3.4. Hiệu quả loại bỏ SMX trên các mẫu TiO_2 -solvothermal dưới sự hiện diện của H_2O_2 và $S_2O_8^{2-}$: sự giảm nồng độ của SMX theo thời gian (A), đồ thị $\ln(C_0/C_t)$ theo t (B) và sự thay đổi trong phổ hấp thụ UV-vis của SMX theo thời gian chiếu sáng khi có sự hiện diện của TiO_2 -Solvothermal/ $S_2O_8^{2-}$ (C).

3.2.3. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy SMX trên mẫu TiO₂-solvothermal trong sự hiện diện của S₂O₈²⁻ dưới ảnh hưởng của anion và cation khác nhau

Ảnh hưởng của anion và cation đến hiệu quả phân hủy SMX trên hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂-solvothermal cũng được nghiên cứu. Hình 3.5 cho thấy hiệu quả phân hủy SMX giảm đáng kể dưới sự hiện diện của anion SO₄²⁻ (giảm từ 82.36% xuống 53.70%), tuy nhiên hiệu quả phân hủy SMX tăng nhẹ dưới sự hiện diện của anion Cl⁻ (tăng từ 82.36% lên 89.78%). Trong khi đó sự hiện diện của anion NO₃⁻ không ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả phân hủy SMX. Bên cạnh đó, sự hiện diện của cation cũng cho thấy ảnh hưởng đáng kể đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy SMX trên hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂-solvothermal. Hình 3.5 cho thấy hiệu quả phân hủy SMX tăng nhẹ dưới sự hiện diện của cation Na⁺ (tăng từ 82.36% xuống 89.78%), hiệu quả phân hủy SMX giảm nhẹ dưới sự hiện diện của cation Ca²⁺ và Mg²⁺ và giảm mạnh dưới sự hiện diện của cation K⁺ (giảm từ 82.36% xuống 60.73%). Dưới sự hiện diện của anion và cation, sự quang xúc tác phân hủy SMX theo thời gian trên hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂-solvothermal vẫn tuân theo động học bậc nhất, như được xác nhận thông qua đường tuyến tính của ln(C₀/C_t) theo t được biểu diễn trong Hình 3.5B và 3.6B.



Hình 3.5 Hiệu quả loại bỏ SMX trên các mẫu TiO_2 -solvothermal trong sự hiện diện của $S_2O_8^{2-}$ dưới ảnh hưởng của anion khác nhau: sự giảm nồng độ của SMX theo thời gian (A), đồ thị $\ln(C_0/C_t)$ theo t (B) và sự thay đổi trong phổ hấp thụ UV-vis của SMX theo thời gian chiếu sáng khi có sự hiện diện của TiO_2 -Solvothermal/ $S_2O_8^{2-}/Cl^-$ (C).



Hình 3.6 Hiệu quả loại bỏ SMX trên các mẫu TiO₂-solvothermal trong sự hiện diện của S₂O₈²⁻ dưới ảnh hưởng của cation khác nhau: sự giảm nồng độ của SMX theo thời gian (A), đồ thị $\ln(C_0/C_t)$ theo t (B) và sự thay đổi trong phổ hấp thụ UV-vis của SMX theo thời gian chiếu sáng khi có sự hiện diện của TiO₂-Solvothermal/S₂O₈²⁻/Na⁺ (C).

CHƯƠNG 4: KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

4.1. Kết luận

Chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu TiO_2 bằng các phương pháp sol-gel, dung nhiệt và vi sóng. Bên cạnh đó, ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp đến sự hình thành cấu trúc tinh thể của vật liệu cũng được chúng tôi nghiên cứu. Kết quả chỉ ra rằng, mẫu được tổng hợp tinh thể có dạng hạt, kích thước dưới $1\mu\text{m}$; khi tổng hợp bằng phương pháp dung nhiệt vật liệu tạo thành với đơn pha anatase và cho hoạt tính quang xúc tác cao nhất, khoảng 63.34% SMX được loại bỏ sau 180 phút chiếu sáng. Ngoài ra, chúng tôi đã nghiên cứu hiệu quả quang xúc tác phân hủy hợp chất kháng sinh sulfamethoxazole (SMX) sử dụng hệ xúc tác UV/ $\text{S}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2$ và UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ dưới ảnh hưởng của các điều kiện khác nhau, bao gồm ảnh hưởng của các cation Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} và các anion NO_3^- , Cl^- , and SO_4^{2-} . Kết quả quang xúc tác chỉ ra rằng, hiệu quả phân hủy SMX sử dụng hệ xúc tác UV/ $\text{S}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2$ cao hơn UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$. Sự hiện của anion Cl^- và cation Na^+ làm tăng hoạt tính quang xúc tác phân hủy SMX trên hệ xúc tác UV/ $\text{S}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2$. Trong khi đó, sự hiện của anion SO_4^{2-} và cation K^+ làm giảm đáng kể hoạt tính quang xúc tác phân hủy SMX. Nghiên cứu này mở ra tiềm năng ứng dụng lớn của TiO_2 trong lĩnh vực xử lý chất kháng sinh gây ô nhiễm môi trường.

4.2. Kiến nghị

Vật liệu TiO_2 có hoạt tính quang xúc tác phân hủy kháng sinh cao, nên có tiềm năng ứng dụng rất lớn trong lĩnh vực quang xúc tác phân hủy các hợp chất kháng sinh. Do đó, hướng nghiên cứu tiếp theo của chúng tôi sẽ ứng dụng vật liệu này để biến tính các vật liệu khác như BiVO_4 và ứng dụng trong phân hủy các thuốc kháng sinh dưới ánh sáng nhìn thấy.

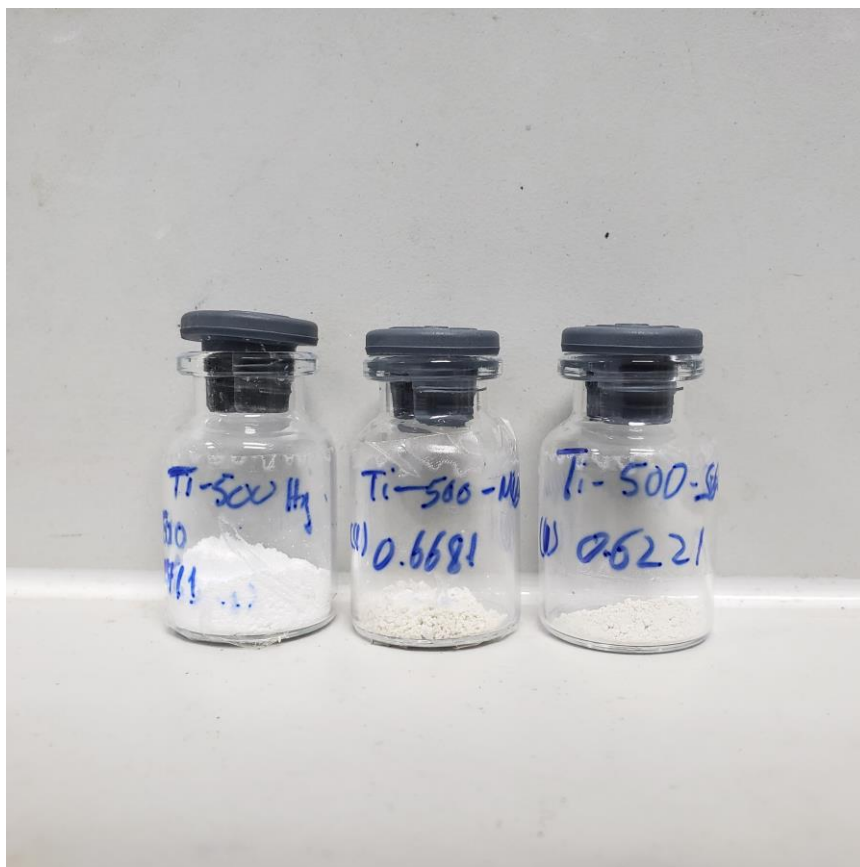
Chủ nhiệm đề tài

(Ký và ghi rõ họ tên)

- [1] N. Rahimi, R.A. Pax, E.M. Gray, Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications, *Prog. Solid State Chem.* 44 (2016) 86–105. doi:<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2016.07.002>.
- [2] Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren, Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications, *Nano Energy.* 2 (2013) 1031–1045. doi:<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.04.002>.
- [3] R.S. Dariani, A. Esmaeili, A. Mortezaali, S. Dehghanpour, Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles, *Optik (Stuttg).* 127 (2016) 7143–7154. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.04.026>.
- [4] H. Huang, X. Gu, J. Zhou, K. Ji, H. Liu, Y. Feng, Photocatalytic degradation of Rhodamine B on TiO₂ nanoparticles modified with porphyrin and iron-porphyrin, *Catal. Commun.* 11 (2009) 58–61. doi:<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.08.012>.
- [5] W. Wang, X. Liu, J. Fang, C. Lu, TiO₂@g-C₃N₄ heterojunction with directional charge migration behavior for photodegradation of tetracycline antibiotics, *Mater. Lett.* 236 (2019) 622–624. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.025>.
- [6] T. Saito, T. Iwase, J. Horie, T. Morioka, Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO₂ on mutans streptococci, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 14 (1992) 369–379. doi:[https://doi.org/10.1016/1011-1344\(92\)85115-B](https://doi.org/10.1016/1011-1344(92)85115-B).
- [7] Y.Q. Wang, G.Q. Hu, X.F. Duan, H.L. Sun, Q.K. Xue, Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 365 (2002) 427–431. doi:[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01502-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01502-6).
- [8] B. Poudel, W.Z. Wang, C. Dames, J.Y. Huang, S. Kunwar, D.Z. Wang, D. Banerjee, G. Chen, Z.F. Ren, Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires, *Nanotechnology.* 16 (2005) 1935–1940. doi:10.1088/0957-4484/16/9/086.
- [9] B.T. Holland, C.F. Blanford, T. Do, A. Stein, Synthesis of Highly Ordered, Three-Dimensional, Macroporous Structures of Amorphous or Crystalline Inorganic Oxides, Phosphates, and Hybrid Composites, *Chem. Mater.* 11 (1999) 795–805. doi:10.1021/cm980666g.
- [10] F. Li, J. Xu, L. Chen, B. Ni, X. Li, Z. Fu, Y. Lu, Nanosheet array assembled by TiO₂ nanocrystallites with {116} facets parallel to the nanosheet surface, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 225–228. doi:10.1039/C2TA00283C.
- [11] G. Mogilevsky, Q. Chen, A. Kleinhammes, Y. Wu, The structure of multilayered titania nanotubes based on delaminated anatase, *Chem. Phys. Lett.* 460 (2008) 517–520. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.06.063>.
- [12] G. Armstrong, A.R. Armstrong, J. Canales, P.G. Bruce, Nanotubes with the TiO₂-B structure, *Chem. Commun.* (2005) 2454–2456. doi:10.1039/B501883H.
- [13] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33–177. doi:<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>.
- [14] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *J.*

- Mater. Res. 16 (2001) 3331–3334. doi:DOI: 10.1557/JMR.2001.0457.
- [15] X. Chen, S.S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, Chem. Rev. 107 (2007) 2891–2959. doi:10.1021/cr0500535.
- [16] M.R. Prairie, L.R. Evans, B.M. Stange, S.L. Martinez, An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, Environ. Sci. Technol. 27 (1993) 1776–1782. doi:10.1021/es00046a003.
- [17] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis, Desalination. 252 (2010) 46–52. doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.003.
- [18] E. Ioannidou, Z. Frontistis, M. Antonopoulou, D. Venieri, I. Konstantinou, D.I. Kondarides, D. Mantzavinos, Solar photocatalytic degradation of sulfamethoxazole over tungsten – Modified TiO₂, Chem. Eng. J. 318 (2017) 143–152. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.012.
- [19] L. Ismail, C. Ferronato, L. Fine, F. Jaber, J.-M. Chovelon, Elimination of sulfaclozine from water with SO₄⁻ radicals: Evaluation of different persulfate activation methods, Appl. Catal. B Environ. 201 (2017) 573–581. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.046.
- [20] N.N.T. Lê Trọng Giang, Bùi Thị Ngọc Thơm, Đào Hải Yến, Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân hủy thuốc kháng sinh sarafloxacin bằng quang hóa UV, Tạp Chí Phân Tích Hóa, Lý và Sinh Học. 20 (2015) 1–6.

PHỤ LỤC 2: ẢNH SẢN PHẨM



PHỤ LỤC 3: DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1- Danh mục bài báo, báo cáo khoa học của tác giả liên quan đến đề tài (đính kèm các bài báo, báo cáo).

+ Bài báo: “Nghiên cứu đánh giá hiệu quả xúc tác quang hóa của hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ và UV/H₂O₂/TiO₂ trong phản ứng phân hủy các chất kháng sinh”, tạp chí Khoa học Công nghệ - NTTU (Đã gửi tạp chí)

Nghiên cứu đánh giá hiệu quả xúc tác quang hóa của hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ và UV/H₂O₂/TiO₂ trong phản ứng phân hủy các chất kháng sinh

Nguyễn Hữu Vinh, Nông Xuân Linh, Nguyễn Thị Thương, Trần Văn Thuận, Nguyễn Duy Trinh*

Viện Kỹ thuật Công nghệ cao, Đại học Nguyễn Tất Thành

*ndtrinh@ntt.edu.vn

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, hiệu quả quang xúc tác phân hủy hợp chất kháng sinh sulfamethoxazole (SMX) sử dụng hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ và UV/H₂O₂/TiO₂ được đánh giá dưới sự ảnh hưởng của các điều kiện khác nhau, bao gồm ảnh hưởng của các cation Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ và các anion NO₃⁻, Cl⁻, and SO₄²⁻. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, SMX phân hủy tốt nhất khi hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ được sử dụng, khoảng 82.36% SMX được loại bỏ sau 180 phút chiếu sáng. Ngoài ra, kết quả nghiên cứu cũng cho thấy anion và cation có ảnh hưởng mạnh đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy SMX trên hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂. Hoạt tính quang xúc tác tăng nhẹ khi có sự hiện diện của anion Cl⁻ và cation Na⁺, khoảng 89.78% SMX được loại bỏ sau 180 phút chiếu sáng. Trong khi đó, hoạt tính quang xúc tác phân hủy SMX giảm đáng kể dưới sự hiện diện của anion SO₄²⁻ và cation K⁺, khoảng 53.70% và 60.73% SMX được loại bỏ sau 180 phút chiếu sáng tương ứng dưới sự hiện diện của anion SO₄²⁻ và cation K⁺.

Nhận
Được duyệt
Công bố

Từ khóa
Vật liệu TiO₂, quang
xúc tác, phân hủy
sulfamethoxazole,
chiếu xạ ánh sáng UV

© 2019 Journal of Science and Technology - NTTU

1 Giới thiệu

Hiện nay, việc sử dụng các chất kháng sinh trở nên phổ biến và các kỹ thuật phân tích tiên tiến được phát triển thì sự tồn tại của các chất này trong môi trường sinh thái trở thành mối quan tâm của các nhà khoa học. Vì các chất kháng sinh là những hợp chất có độ bền và tính ổn định tương đối cao nên sự hiện diện của các chất kháng sinh trong môi trường nước gây ra nhiều mối đe dọa đối với môi trường.[1] Do đó, việc loại bỏ các hợp chất này trong nước thải đạt đến tiêu chuẩn cho phép trước khi đi vào hệ thống thoát nước là cần thiết. Cho đến nay, có nhiều công nghệ được phát triển để loại bỏ chất kháng sinh trong môi trường nước như kỹ thuật điện phân, màng lọc, phương pháp kết tủa keo tụ, và phương pháp oxy hóa bậc cao (advanced oxidation processes, AOPs).[2] Tuy nhiên việc áp dụng các công nghệ này bị hạn chế bởi một số trở ngại. Vì vậy, việc phát triển công nghệ loại bỏ các hợp chất kháng sinh trong môi trường nước đạt hiệu quả cao và phải có chi phí hợp lý cần được quan tâm nghiên cứu.

Quá trình oxy hóa bậc cao (AOPs) đang trở lên quan trọng như là phương pháp đầy hứa hẹn trong việc loại bỏ triệt để các chất kháng sinh trong môi trường nước do các ưu điểm trong xử lý các chất hữu cơ bền và không bị phân hủy sinh học.[3] Về cơ bản, AOPs có thể được phân chia ra các quá trình như sau: ozone hóa, sóng siêu âm, oxi hóa đồng thể, UV, quá trình Fenton và xúc tác quang hóa sử dụng các vật liệu bán dẫn, phân hủy bằng phóng xạ, phương pháp điện và điện hóa.[4] Trong số các kỹ thuật này, quá trình xúc tác quang hóa sử dụng các vật liệu bán dẫn được đánh giá cao do các ưu điểm như là xây dựng và vận hành dễ dàng ở nhiệt độ phòng. Ngoài ra nó còn được biết đến như là quá trình hiệu quả có thể khoáng hóa các chất kháng sinh thông qua việc hình thành các OH^* và các gốc tự do thành các hợp chất trung gian kém bền, CO_2 và H_2O .[5] Về hướng nghiên cứu này thì vật liệu bán dẫn TiO_2 đã được biết đến rộng rãi có thể phân hủy các thuốc kháng sinh với độ bền cao và thân thiện với môi trường. TiO_2 sở hữu năng lượng vùng cấm lớn $E_g = 3.2 \text{ eV}$. Khi chiếu bức xạ UV lên bề mặt của TiO_2 , TiO_2 bị kích thích hình thành các cặp electron (e^-) và lỗ trống (h^+) cần thiết cho quá trình xúc tác quang hóa oxy hóa và khử. Electron (e^-) và lỗ trống (h^+) có

thể phản ứng hiệu quả với các phân tử nước và oxy hấp phụ trên bề mặt TiO_2 để tạo ra các gốc tự do. Tuy nhiên, ngay lập tức trong quá trình này thì quá trình tái tổ hợp của electron (e^-) và lỗ trống (h^+) cũng diễn ra, do đó hoạt tính quang hóa của quá trình bị hạn chế. Để ngăn chặn quá trình tái tổ hợp này, việc sử dụng các ion persulfate và phân tử H_2O_2 với vai trò như là các bẫy điện tử do đó có thể nâng cao hiệu quả xúc tác của TiO_2 trong phân hủy các hợp chất hữu cơ đặc biệt là các hợp chất kháng sinh. Về hướng nghiên cứu này, Emad S.El-molla và Malay Chaudhuri chứng minh rằng việc thêm H_2O_2 vào hệ xúc tác UV/ TiO_2 cho kết quả là có thể phân hủy hoàn toàn amoxicillin, ampicillin, và cloxacillin trong 30 phút. DOC được loại bỏ, và nitrate (NO_3^-), ammonia (NH_3) và sulphate (SO_4^{2-}) được hình thành trong quá trình phân hủy chỉ ra rằng sự khoáng hóa các hợp chất hữu cơ chứa C, N và S. Do đó, hệ xúc tác UV/ H_2O_2 / TiO_2 được đánh giá là hiệu quả cho quá trình phân hủy amoxicillin, ampicillin, và cloxacillin trong môi trường nước.[6] Bên cạnh đó, Mantzavinos và đồng nghiệp đã báo cáo hiệu quả xúc tác của TiO_2 pha tạp tungsten (W) cho phân hủy quang hóa sulfamethoxazole (SMX) với sự có mặt của persulfate dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng. Họ đã chỉ ra rằng quá trình phân hủy SMX trải qua quá trình hình thành hàng loạt các sản phẩm chuyển hóa sơ cấp và thứ cấp (transformation by-products, TBPs) được xác định bằng phân tích LC-TOF-MS.[7] Ngoài ra, Ismail và cộng sự cũng đánh giá hiệu quả của persulfate trên các hệ phản ứng khác nhau (UV, solar light, electron, Fe(II)) trong phân hủy sulfaclozine cùng với sự ảnh hưởng cả nồng độ persulfate. Hệ UV/ TiO_2 / $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ cho kết quả hoạt tính cao ở tất cả các nồng độ của persulfate kháng nhau.[8] Do đó sự có mặt của các tâm hoạt động như là ion persulfate và phân tử H_2O_2 với vai trò là các tâm bắt electron có thể cải thiện tốc độ phân hủy và hiệu quả của quá trình.

Áp dụng phương pháp oxy hóa bậc cao gần đây cũng được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trong nước cho phân hủy các chất kháng sinh. Ví dụ, nhóm tác giả Lê Trường Giang (Viện hóa học, VAST) phát triển công nghệ phân hủy các chất kháng sinh sarafloxacin sử dụng hệ xúc tác UV/ H_2O_2 . Hệ xúc tác UV/ HOCl/ClO^- cũng thu hút được sự quan tâm nghiên cứu.[9] Tuy nhiên cho đến nay, theo tìm hiểu của nhóm nghiên cứu, các nghiên cứu trước đó trong

nước hầu hết chưa tập trung vào nghiên cứu đánh giá hiệu quả xúc tác quang hóa của hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ và UV/H₂O₂/TiO₂ trong phản ứng phân hủy các chất kháng sinh. Do đó, trong nghiên cứu này, hiệu quả xúc tác quang hóa của hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ và UV/H₂O₂/TiO₂ trong phản ứng phân hủy các chất kháng sinh được đánh giá dưới sự ảnh hưởng của các điều kiện khác nhau, bao gồm ảnh hưởng của các cation Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ và các anion NO₃⁻, Cl⁻, and SO₄²⁻.

2 Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Titanium(IV) oxide (TiO₂ (P25), anatase, 99.8%, Sigma-Aldrich), sulfamethoxazole (Sigma-Aldrich), sodium persulfate (Na₂S₂O₈, ≥98%, Sigma-Aldrich), hydrogen peroxide (H₂O₂, 30%, hóa chất cho phân tích (analytical reagent, AR), Xilong Chemical, Trung Quốc), nước cất (từ máy nước cất 2 lần của hãng Lasany, Ấn Độ).

2.2. Phương pháp đánh giá hoạt tính quang hóa

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được đánh giá dựa trên phản ứng quang xúc tác phân hủy sulfamethoxazole (SMX) trong môi trường nước, dưới nguồn chiếu xạ là đèn UV (20W). Quá trình thí nghiệm cụ thể như sau: Xúc tác (50mg) được phân tán trong dung dịch SMX (100 ppm) và khuấy trong bóng tối 60 phút. Sau đó, chiếu đèn và mẫu được lấy ra theo các khoảng thời gian bằng (30 phút). Dung dịch sau khi lấy ra được ly tâm 5000 vòng/phút trong 10 phút để loại bỏ xúc tác. Nồng độ của SMX được kiểm tra trên máy UV-vis (Evolution 60S UV-Visible Spectrophotometer).

3 Kết quả và bàn luận

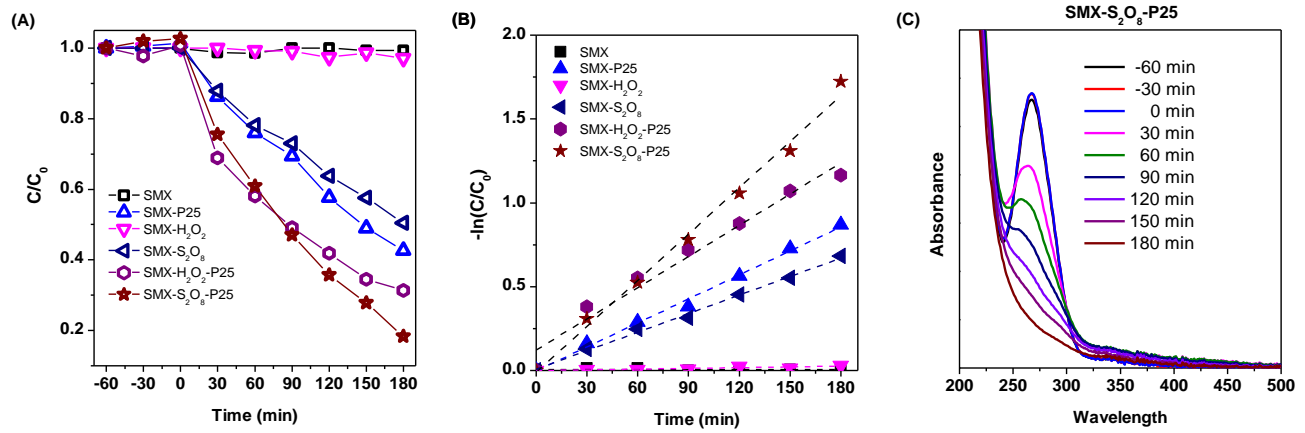
3.1. Kết quả hoạt tính quang xúc tác của TiO₂

Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu TiO₂ được đánh giá thông qua phản ứng quang xúc tác phân hủy của SMX trong môi trường nước dưới ánh sáng đèn UV (UV lamp; Shenzhen Yisi Technology Co., Ltd, Longhua New, Shenzhen, China; Wavelength range: 300 ~ 400 nm; Main

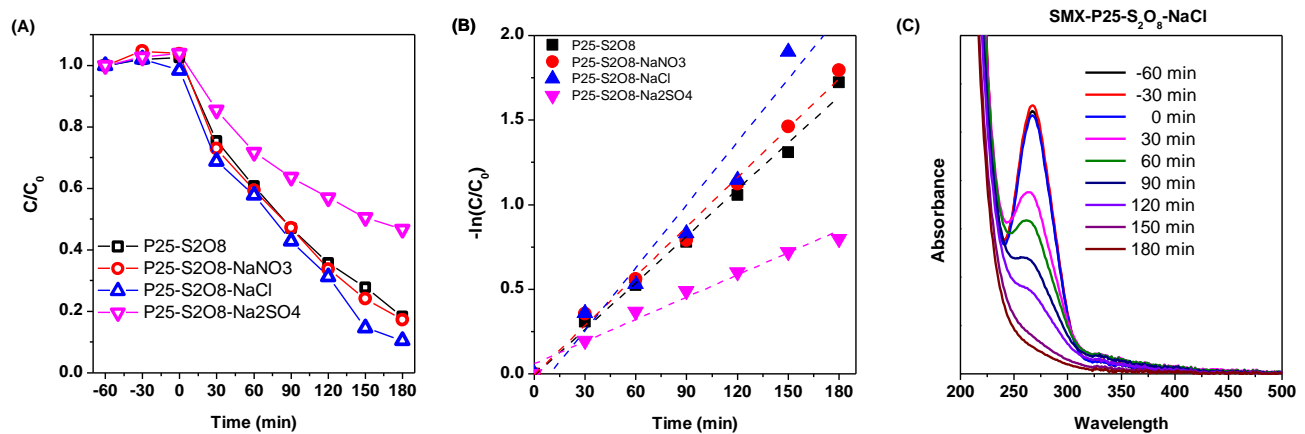
wave for peak: 365nm; Wattage: 20W). Theo kết quả đánh giá hoạt tính quang xúc tác được thể hiện trong Hình 3.1A, có thể thấy sự hiện diện của H₂O₂ và S₂O₈⁻ có ảnh hưởng quan trọng đến hoạt tính quang xúc tác của TiO₂. SMX không bị quang phân khi không có mặt của TiO₂, cho thấy SMX bền dưới ánh sáng UV. Khi có sự hiện diện của TiO₂, hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ và UV/H₂O₂/TiO₂ cho thấy hiệu quả quang xúc tác tốt hơn so với hệ xúc tác UV/TiO₂. Hiệu quả phân hủy SMX tăng từ 57.92% trên hệ UV/TiO₂ lên 68.66% trên hệ UV/H₂O₂/TiO₂ sau 180 phút chiếu sáng. Kết quả này là do khi H₂O₂ được sử dụng thì hiệu quả phân tách electron và lỗ trống của TiO₂ được cải thiện, từ đó nâng cao hoạt tính quang xúc tác của vật liệu. Ảnh hưởng của hiệu quả phân tách electron và lỗ trống lên hoạt tính quang xúc tác của TiO₂ có thể quan sát rõ hơn ở hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂, trước khi S₂O₈ được sử dụng, khoảng 57.92% được loại bỏ trên hệ xúc tác UV/TiO₂, khả năng phân hủy SMX tăng đáng kể khi hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ được sử dụng (khoảng 82.36% SMX bị phân hủy sau 180 phút chiếu sáng).

Sự quang xúc tác phân hủy SMX theo thời gian tuân theo động học bậc nhất, như được xác nhận thông qua đường tuyến tính của ln(C₀/C_t) theo t được biểu diễn trong Hình 3.1B. Hoạt tính quang xúc tác tăng theo thứ tự các hệ xúc tác sau: UV/TiO₂ < UV/H₂O₂/TiO₂ < UV/S₂O₈/TiO₂ với hằng số tốc độ (k) tương ứng là 4.77×10⁻³ phút⁻¹, 6.20×10⁻³ phút⁻¹, và, 9.17×10⁻³ phút⁻¹.

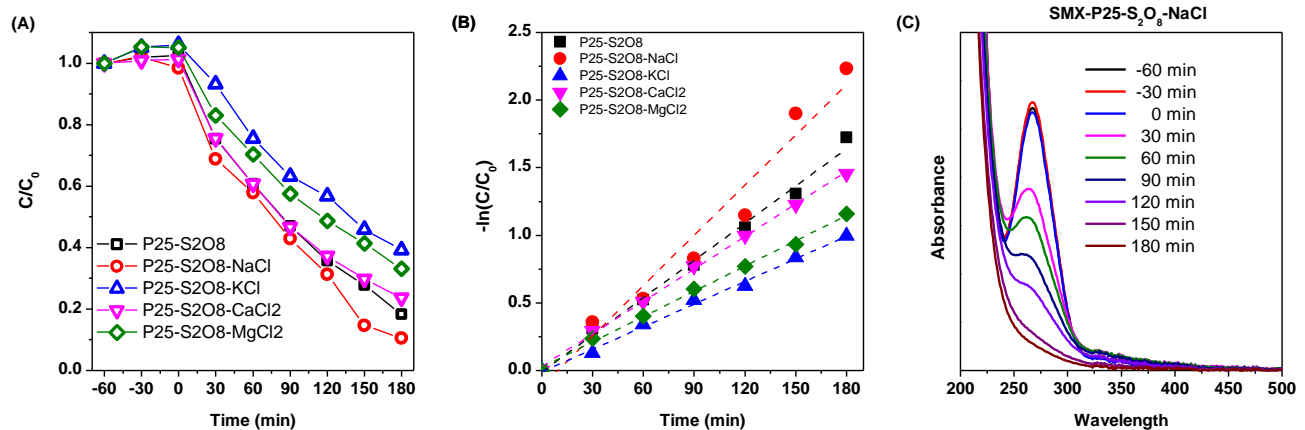
Hình 3.1C cho thấy sự thay đổi trong phổ hấp thụ UV-vis của SMX theo thời gian chiếu sáng khi hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ được sử dụng. Khi tăng thời gian chiếu sáng, peak hấp thụ cực đại của SMX ở bước sóng 266 nm giảm dần. Ngoài ra, không có sự xuất hiện của đỉnh hấp thụ trong vùng UV của SMX trong quá trình chiếu xạ, cho thấy phần lớn SMX đã bị phân hủy hoàn toàn mà không sinh ra hợp chất trung gian.



Hình 3.1 Hiệu quả phân hủy SMX trên mẫu P25: (A) C/C_0 theo thời gian (t), (B) $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian (t) và (C) sự thay đổi phổ hấp thụ của SMX theo thời gian trong hệ xúc tác SMX/S₂O₈/P25.



Hình 3.2 Hiệu quả phân hủy SMX trên mẫu P25 dưới ảnh hưởng của các anion khác nhau: (A) C/C_0 theo thời gian (t), (B) $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian (t) và (C) sự thay đổi phổ hấp thụ của SMX theo thời gian trong hệ xúc tác SMX/S₂O₈/Cl⁻/P25.



Hình 3.3 Hiệu quả phân hủy SMX trên mẫu P25 dưới ảnh hưởng của các anion khác nhau: (A) C/C_0 theo thời gian (t), (B) $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian (t) và (C) sự thay đổi phổ hấp thụ của SMX theo thời gian trong hệ xúc tác SMX/S₂O₈/Na⁺/P25.

Ảnh hưởng của anion và cation đến hiệu quả phân hủy SMX trên hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ cũng được nghiên cứu. Hình 3.2 cho thấy hiệu quả phân hủy SMX giảm đáng kể dưới sự hiện diện của anion SO₄²⁻ (giảm từ 82.36% xuống

53.70%), tuy nhiên hiệu quả phân hủy SMX tăng nhẹ dưới sự hiện diện của anion Cl⁻ (tăng từ 82.36% lên 89.78%). Trong khi đó sự hiện diện của anion NO₃⁻ không ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả phân hủy SMX. Bên cạnh đó, sự hiện

diện của cation cũng cho thấy ảnh hưởng đáng kể đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy SMX trên hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂. Hình 3.3 cho thấy hiệu quả phân hủy SMX tăng nhẹ dưới sự hiện diện của caion Na⁺ (tăng từ 82.36% xuống 89.78%), hiệu quả phân hủy SMX giảm nhẹ dưới sự hiện diện của cation Ca²⁺ và Mg²⁺ và giảm mạnh dưới sự hiện diện của cation K⁺ (giảm từ 82.36% xuống 60.73%). Dưới sự hiện diện của anion và cation, sự quang xúc tác phân hủy SMX theo thời gian trên hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ vẫn tuân theo động học bậc nhất, như được xác nhận thông qua đường tuyến tính của ln(C₀/C_t) theo t được biểu diễn trong Hình 3.2B và 3.3B.

4. Kết luận

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ NTTU trong đề tài mã số 2019.01.23/HĐKHNC

Tài liệu tham khảo

- [1] P. Huo, X. Gao, Z. Lu, X. Liu, Y. Luo, W. Xing, J. Li, Y. Yan, Photocatalytic degradation of antibiotics in water using metal ion@TiO₂/HNTs under visible light, *Desalin. Water Treat.* 52 (2014) 6985–6995. doi:10.1080/19443994.2013.822327.
- [2] N. Olama, M. Dehghani, M. Malakootian, The removal of amoxicillin from aquatic solutions using the TiO₂/UV-C nanophotocatalytic method doped with trivalent iron, *Appl. Water Sci.* 8 (2018) 97. doi:10.1007/s13201-018-0733-7.
- [3] W. Wang, X. Liu, J. Fang, C. Lu, TiO₂@g-C₃N₄ heterojunction with directional charge migration behavior for photodegradation of tetracycline antibiotics, *Mater. Lett.* 236 (2019) 622–624. doi:https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.025.
- [4] S. Shehu Imam, R. Adnan, N.H. Mohd Kaus, Photocatalytic degradation of ciprofloxacin in aqueous media: a short review, *Toxicol. Environ. Chem.* 100 (2018) 518–539. doi:10.1080/02772248.2018.1545128.
- [5] M. Farzadkia, E. Bazrafshan, A. Esrafil, J.-K. Yang, M. Shirzad-Siboni, Photocatalytic degradation of Metronidazole with illuminated TiO₂ nanoparticles, *J. Environ. Heal. Sci. Eng.* 13 (2015) 35. doi:10.1186/s40201-015-0194-y.
- [6] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis, *Desalination.* 252 (2010) 46–52. doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.003.
- [7] E. Ioannidou, Z. Frontistis, M. Antonopoulou, D. Venieri, I. Konstantinou, D.I. Kondarides, D. Mantzavinos, Solar photocatalytic degradation of sulfamethoxazole over tungsten – Modified TiO₂, *Chem. Eng. J.* 318 (2017) 143–152. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.012.
- [8] L. Ismail, C. Ferronato, L. Fine, F. Jaber, J.-M. Chovelon, Elimination of sulfaclozine from water with SO₄-radicals: Evaluation of different persulfate activation methods, *Appl. Catal. B Environ.* 201 (2017) 573–581. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.046.
- [9] N.N.T. Lê Trùng Giang, Bùi Thị Ngọc Thơm, Đào Hải Yên, Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân hủy thuốc kháng sinh sarafloxacin bằng quang hóa UV, *Tạp Chí Phân Tích Hóa, Lý và Sinh Học.* 20 (2015) 1–6.

Chúng tôi đã nghiên cứu hiệu quả quang xúc tác phân hủy hợp chất kháng sinh sulfamethoxazole (SMX) sử dụng hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ và UV/H₂O₂/TiO₂ dưới ảnh hưởng của các điều kiện khác nhau, bao gồm ảnh hưởng của các cation Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ và các anion NO₃⁻, Cl⁻, and SO₄²⁻. Kết quả quang xúc tác chỉ ra rằng, hiệu quả phân hủy SMX sử dụng hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ cao hơn UV/H₂O₂/TiO₂. Sự hiện của anion Cl⁻ và cation Na⁺ làm tăng hoạt tính quang xúc tác phân hủy SMX trên hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂. Trong khi đó, sự hiện của anion SO₄²⁻ và cation K⁺ làm giảm đáng kể hoạt tính quang xúc tác phân hủy SMX. Nghiên cứu này mở ra tiềm năng ứng dụng lớn của TiO₂ trong lĩnh vực xử lý chất kháng sinh gây ô nhiễm môi trường.

Study on the evaluation of UV/S₂O₈/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ process efficiency for degradation of antibiotics from aqueous solutions

Nguyen Huu Vinh, Nong Xuan Linh, Nguyen Thi Thuong, Tran Van Thuan, Duy Trinh Nguyen*

NTT Hi-Tech Institute, Nguyen Tat Thanh University, Ho Chi Minh City, Vietnam

*ndtrinh@ntt.edu.vn

Abstract

In this study, the photocatalytic effect of decomposition of sulfamethoxazole (SMX) using UV/S₂O₈/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ systems was evaluated under the influence of different conditions, including effects of Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ cations and NO₃⁻, Cl⁻, and SO₄²⁻ anions. The results indicate that SMX decomposes is best when the UV/S₂O₈/TiO₂ catalytic system is used, about 82.36% SMX is removed after 180 minutes of lighting. In addition, the results also showed that anion and cation have a strong influence on photocatalytic activity of SMX decomposition on UV/S₂O₈/TiO₂ system. The photocatalytic activity increased slightly in the presence of Cl⁻ anion and Na⁺ cation, about 89.78% SMX was removed after 180 minutes of illumination. Meanwhile, SMX degradation photocatalytic activity significantly reduced under the presence of SO₄²⁻ anion and K⁺ cation, about 53.70% and 60.73% SMX were removed after the 180 minutes of lighting under the presence of SO₄²⁻ anion and K⁺ cation, respectively.

Keywords: TiO₂ material, photocatalysis, sulfamethoxazole degradation, UV irradiation

PHỤ LỤC 4: (HỢP ĐỒNG, THUYẾT MINH ĐỀ CƯƠNG)

1- Thuyết minh đề tài. (photo bản đã ký với Trường)

2- Hợp đồng thực hiện đề tài NCKH (photo bản đã ký với Trường)

		NTTU-NCKH-03	
BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO TRƯỜNG ĐH NGUYỄN TẤT THÀNH		CỘNG HOÀ XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM Độc lập - Tự do - Hạnh phúc	
THUYẾT MINH ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC VÀ PHÁT TRIỂN CÔNG NGHỆ CẤP CƠ SỞ NĂM 2017-2018			
I. THÔNG TIN CHUNG VỀ ĐỀ TÀI			
1	Tên đề tài (Tiếng Việt và Tiếng Anh)	1a	Mã số
	Tên Tiếng Việt: Nghiên cứu đánh giá hiệu quả xúc tác quang hóa của hệ xúc tác UV/S ₂ O ₈ /TiO ₂ và UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ trong phản ứng phân hủy các chất kháng sinh trong môi trường nước Tên Tiếng Anh: Study on the evaluation of UV/S ₂ O ₈ /TiO ₂ and UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ process efficiency for degradation of antibiotics from aqueous solutions		2019.01.23
1b	Lĩnh vực nghiên cứu		
2	Thời gian thực hiện: 6 tháng (Từ tháng 02/2019 đến tháng 08/2019)		
3	Tổng kinh phí thực hiện: 20 triệu đồng, trong đó:		
	Nguồn	Kinh phí (triệu đồng)	
	- Từ Quỹ NTTU	20	
	- Từ nguồn khác	0	
4	Phương thức khoán chi:		
	<input checked="" type="checkbox"/> Khoán đến sản phẩm cuối cùng	<input type="checkbox"/> Khoán từng phần, trong đó:	
		- Kinh phí khoán:triệu đồng	
		- Kinh phí không khoán:triệu đồng	
5	Chủ nhiệm đề tài		
	Họ và tên: Nguyễn Hữu Vinh		
	Ngày, tháng, năm sinh: 31/10/1992	Giới tính: Nam <input checked="" type="checkbox"/> Nữ <input type="checkbox"/>	
	Học hàm, học vị/ Trình độ chuyên môn: Thạc sĩ		
	Đơn vị công tác: Viện Kỹ thuật Công nghệ cao NTT		
	Chức vụ: Chuyên viên		
	Địa chỉ liên lạc: 134/1A/4 đường Đông Bắc, Tổ 17, Khu phố 2, Phường Tân Chánh Hiệp, Quận 12, TP.HCM		
	Điện thoại: 0362346888	Email: nguyenuuvinh3110@gmail.com	
6	Các tổ chức phối hợp chính thực hiện đề tài (nếu có)		
	Tên cơ quan chủ quản		
	Điện thoại: Fax:		
	Địa chỉ:		
	Họ và tên thủ trưởng tổ chức:		
7	Các cán bộ và sinh viên thực hiện đề tài		
	<i>(Ghi những người có đóng góp khoa học và chủ trì thực hiện những nội dung chính tham gia thực hiện)</i>		

đề tài)

Cán bộ giảng viên (tối đa 5 người)

TT	Họ và tên	Chuyên ngành	Đơn vị	Nội dung chính tham gia	Ký tên
1	ThS. Nguyễn Hữu Vinh	Vật liệu	ĐH NTT	Chủ nhiệm đề tài, phân tích và xây dựng quy trình công nghệ, viết thuyết minh, báo cáo tổng kết	
2	TS. Nguyễn Duy Trinh	Hóa học	ĐH NTT	Thành viên nghiên cứu chính, Phân tích và xây dựng quy trình công nghệ tổng hợp chế tạo vật liệu.	
3	Th.S. Trần Văn Thuận	Hóa học	ĐH NTT	Thành viên, Triển khai tổng hợp vật liệu và đánh giá thử nghiệm	
4	Th.S. Nguyễn Thị Thương	Vật liệu	ĐH NTT	Thành viên, Triển khai tổng hợp vật liệu và đánh giá thử nghiệm	

II. MỤC TIÊU, NỘI DUNG KH&CN VÀ PHƯƠNG ÁN THỰC HIỆN ĐỀ TÀI

8 Mục tiêu của đề tài:

Nghiên cứu đánh giá hiệu quả xúc tác quang hóa của hệ xúc tác $UV/S_2O_8/TiO_2$ và $UV/H_2O_2/TiO_2$ trong phản ứng phân hủy các chất kháng sinh trong môi trường nước làm cơ sở so sánh hiệu quả quang xúc tác với các nghiên cứu tiếp theo về phát triển hệ xúc tác mới dựa trên TiO_2 .

9 Tình trạng đề tài

Mới

Kế tiếp hướng nghiên cứu của chính nhóm tác giả

Kế tiếp nghiên cứu của người khác

10 Tổng quan tình hình nghiên cứu, luận giải mục tiêu và nội dung nghiên cứu

10.1 Đánh giá tổng quan tình hình nghiên cứu thuộc lĩnh vực của đề tài

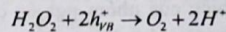
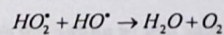
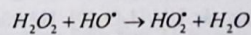
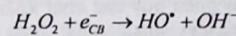
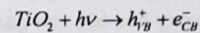
Ngoài nước (Phân tích đánh giá được những công trình nghiên cứu có liên quan với những kết quả nghiên cứu mới nhất trong lĩnh vực nghiên cứu của đề tài; nêu được những bước tiến về trình độ KH&CN của những kết quả nghiên cứu đó)

Hiện nay, việc sử dụng các chất kháng sinh trở lên phổ biến và các kỹ thuật phân tích tiên tiến được phát triển thì sự tồn tại của các chất này trong môi trường sinh thái trở thành mối quan tâm của các nhà khoa học[1]. Vì các chất kháng sinh là những hợp chất có độ bền và tính ổn định tương đối cao nên sự hiện diện của các chất kháng sinh trong môi trường nước gây ra nhiều mối đe dọa đối với môi trường. Do đó, việc loại bỏ các hợp chất này trong nước thải đạt đến tiêu chuẩn cho phép trước khi đi vào hệ thống thoát nước là cần thiết. Cho đến nay, có nhiều công nghệ được phát triển để loại bỏ chất kháng sinh trong môi trường nước như kỹ thuật điện phân, màng lọc, phương pháp kết tủa keo tụ, và phương pháp oxy hóa bậc cao (advanced oxidation processes, AOPs)[2-5]. Tuy nhiên việc áp dụng các công nghệ này bị hạn chế bởi một số trở ngại. Việc phát triển công nghệ loại bỏ các

hợp chất kháng sinh trong môi trường nước đạt hiệu quả cao và phải có chi phí hợp lý cần được quan tâm nghiên cứu.

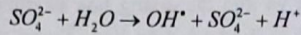
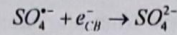
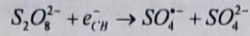
Quá trình oxy hóa bậc cao (AOPs) đang trở lên quan trọng như là phương pháp đầy hứa hẹn trong việc loại bỏ triệt để các chất kháng sinh trong môi trường nước do các ưu điểm trong xử lý các chất hữu cơ bền và không bị phân hủy sinh học. Về cơ bản, AOPs có thể được phân chia ra các quá trình như sau: ozone hóa, sóng siêu âm, oxy hóa đồng thể, UV, quá trình Fenton và xúc tác quang hóa sử dụng các vật liệu bán dẫn, phân hủy bằng phóng xạ, phương pháp điện và điện hóa. Trong số các kỹ thuật này, quá trình xúc tác quang hóa sử dụng các vật liệu bán dẫn được đánh giá cao do các ưu điểm như là xây dựng và vận hành dễ dàng ở nhiệt độ phòng. Ngoài ra nó còn được biết đến như là quá trình hiệu quả có thể khoáng hóa các chất kháng sinh thông qua việc hình thành các OH^\bullet và các gốc tự do thành các hợp chất trung gian kém bền, CO_2 và H_2O . Về hướng nghiên cứu này thì vật liệu bán dẫn TiO_2 đã được biết đến rộng rãi có thể phân hủy các thuốc kháng sinh với độ bền cao và thân thiện với môi trường. TiO_2 sở hữu năng lượng vùng cấm lớn $E_g = 3.2 eV$. Khi chiếu bức xạ UV lên bề mặt của TiO_2 , TiO_2 bị kích thích hình thành các cặp electron (e^-) và lỗ trống (h^+) cần thiết cho quá trình xúc tác quang hóa oxy hóa và khử. Electron (e^-) và lỗ trống (h^+) có thể phản ứng hiệu quả với các phân tử nước và oxy hấp phụ trên bề mặt TiO_2 để tạo ra các gốc tự do. Tuy nhiên, ngay lập tức trong quá trình này thì quá trình tái tổ hợp của electron (e^-) và lỗ trống (h^+) cũng diễn ra, do đó hoạt tính quang hóa của quá trình bị hạn chế. Để ngăn chặn quá trình tái tổ hợp này, việc sử dụng các persulfate ions and H_2O_2 với vai trò như là các bẫy điện tử do đó có thể nâng cao hiệu quả xúc tác của TiO_2 trong phân hủy các hợp chất hữu cơ đặc biệt là các hợp chất kháng sinh.

Cơ chế xúc tác quang hóa với sự có mặt của H_2O_2 được diễn ra như sau:



Về hướng nghiên cứu này, Emad S. Elmolla và Malay Chaudhuri chứng minh rằng việc thêm H_2O_2 vào hệ xúc tác UV/ TiO_2 cho kết quả là có thể phân hủy hoàn toàn amoxicillin, ampicillin, và cloxacillin trong 30 phút. DOC được loại bỏ, và nitrate (NO_3^-), ammonia (NH_3) và sulphate (SO_4^{2-}) được hình thành trong quá trình phân hủy chỉ ra rằng sự khoáng hóa các hợp chất hữu cơ chứa C, N và S. Do đó, hệ xúc tác UV/ H_2O_2 / TiO_2 được đánh giá là hiệu quả cho quá trình phân hủy amoxicillin, ampicillin, và cloxacillin trong môi trường nước [6].

Cơ chế xúc tác quang hóa với sự có mặt của persulfate được diễn ra như sau:



Mantzavinos và đồng nghiệp báo cáo hiệu quả xúc tác của TiO_2 pha tạp tungsten (W) cho phân hủy quang hóa sulfamethoxazole (SMX) với sự có mặt của persulfate dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng. Họ đã chỉ ra rằng quá trình phân hủy SMX trải qua quá trình hình thành hàng loạt các sản phẩm chuyển hóa sơ cấp và thứ cấp (transformation by-products, TBPs) được xác định bằng phân tích LC-TOF-MS[7]. Ismail và cộng sự cũng đánh giá hiệu quả của persulfate trên các hệ phản ứng khác nhau (UV, solar light, electron, Fe(II)) trong phân hủy sulfaclozine cùng với sự ảnh hưởng cả nồng độ persulfate. Hệ UV/ $TiO_2/K_2S_2O_8$ cho kết quả hoạt tính cao ở tất cả các nồng độ của persulfate kháng nhau[8]. Do đó sự có mặt của các tâm hoạt động như là persulfate ions và H_2O_2 với vai trò là các tâm bắt electron có thể cải thiện tốc độ phân hủy và hiệu quả của quá trình.

Trong nước (Phân tích, đánh giá tình hình nghiên cứu trong nước thuộc lĩnh vực nghiên cứu của đề tài, đặc biệt phải nêu cụ thể được những kết quả KH&CN liên quan đến đề tài mà các cán bộ tham gia đề tài đã thực hiện. Nếu có các đề tài cùng bản chất đã và đang được thực hiện ở cấp khác, nơi khác thì phải giải trình rõ các nội dung kỹ thuật liên quan đến đề tài này; Nếu phát hiện có đề tài đang tiến hành mà đề tài này có thể phối hợp nghiên cứu được thì cần ghi rõ Tên đề tài, Tên Chủ nhiệm đề tài và cơ quan chủ trì đề tài đó)

Áp dụng phương pháp oxy hóa bậc cao gần đây cũng được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trong nước cho phân hủy các chất kháng sinh. Ví dụ, nhóm tác giả Lê Trường Giang (Viện hóa học, VAST) phát triển công nghệ phân hủy các chất kháng sinh sarafloxacin sử dụng hệ xúc tác UV/ H_2O_2 [9]. Hệ xúc tác UV/HOCl/ ClO^- cũng thu hút được sự quan tâm nghiên cứu.

10.2 Luận giải về việc đặt ra mục tiêu và những nội dung cần nghiên cứu của đề tài

Tuy nhiên, theo tìm hiểu của nhóm nghiên cứu, nghiên cứu ảnh hưởng của các cation Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+} và các anion NO_3^- , Cl^- , and SO_4^{2-} đến hệ xúc tác UV/ $S_2O_8^{2-}/TiO_2$ và UV/ H_2O_2/TiO_2 vẫn còn hạn chế. Mặt khác, quá trình xúc tác quang hóa chỉ thể hiện hoạt tính quang hóa dưới vùng ánh sáng UV ($\lambda < 387$ nm) chiếm 3-5% trong ánh sáng mặt trời. Do đó cần thiết phải mở rộng khả năng hấp thụ vùng ánh sáng nhìn thấy (bước sóng trong khoảng 400–600nm) cho vật liệu TiO_2 để cho phép sử dụng ánh sáng mặt trời hoặc ánh sáng đèn trong nhà từ đó nâng cao khả năng ứng dụng cho vật liệu này. Do đó, nghiên cứu này cũng là cơ sở để so sánh với các nghiên cứu tiếp theo về phát triển loại vật liệu bán dẫn phù hợp có thể sử dụng ánh sáng nhìn thấy hoặc ánh sáng mặt trời ứng dụng trong việc xử lý hiệu quả các chất kháng sinh.

11 Liệt kê danh mục các công trình nghiên cứu, tài liệu có liên quan đến đề tài đã trích dẫn khi đánh giá tổng quan

- [1] L. Lissemore, C. Hao, P. Yang, P. K. Sibley, S. Mabury, and K. R. Solomon, *Chemosphere* 64, 717 (2006).
- [2] V. Homem and L. Santos, *J. Environ. Manage.* 92, 2304 (2011).

- [3] A. Dirany, I. Sirés, N. Oturan, A. Özcan, and M. A. Oturan, *Environ. Sci. Technol.* 46, 4074 (2012).
- [4] A. A. Alturki, N. Tadkaew, J. A. McDonald, S. J. Khan, W. E. Price, and L. D. Nghiem, *J. Memb. Sci.* 365, 206 (2010).
- [5] F. Ay and F. Kargi, *J. Hazard. Mater.* 179, 622 (2010).
- [6] E. S. Elmolla and M. Chaudhuri, *Desalination* 252, 46 (2010).
- [7] E. Ioannidou, Z. Frontistis, M. Antonopoulou, D. Venieri, I. Konstantinou, D. I. Kondarides, and D. Mantzavinos, *Chem. Eng. J.* 318, 143 (2017).
- [8] L. Ismail, C. Ferronato, L. Fine, F. Jaber, and J. M. Chovelon, *Appl. Catal. B Environ.* 201, 573 (2017).
- [9] C. V. H. Le Truong Giang, Bui Thi Ngoc Thom, Dao Hai Yen, Nguyen Ngoc Tung, Tong Thi Thanh Thuy, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học* 20, 1 (2015)

11 Nội dung nghiên cứu khoa học, triển khai thực nghiệm và phương án thực hiện

Nội dung 1: Nghiên cứu đánh giá tổng quan về TiO₂.

Nội dung 2: Nghiên cứu tổng hợp TiO₂ bằng phương pháp sol-gel, thủy nhiệt và vi sóng.

Nội dung 3: Đánh giá cấu trúc tinh thể và hình thái tinh thể của TiO₂ bằng các phương pháp XRD, Raman, UV-Vis DRS, FE-SEM, và TEM

Nội dung 4: Nghiên cứu khả năng phân hủy quang xúc tác của các hợp chất kháng sinh như aspirin, ibuprofen, trimethoprim, sulfamethoxazole và diclofenac trong môi trường nước sử dụng các hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ và UV/H₂O₂/TiO₂.

Nội dung 5: Nghiên cứu ảnh hưởng của các cation Na⁺, K⁺, Ca²⁺, and Mg²⁺ và các anion NO₃⁻, Cl⁻, and SO₄²⁻ đến hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ và UV/H₂O₂/TiO₂.

Nội dung 6: Hoàn thiện hồ sơ và báo cáo tổng kết đề tài.

12 Cách tiếp cận, phương pháp nghiên cứu, kỹ thuật sử dụng

Cách tiếp cận:

Thu thập tài liệu, khảo sát, đánh giá các thông tin về tổng hợp TiO₂ và ứng dụng của TiO₂ để phân hủy chất màu hữu cơ trong và ngoài nước (qua tài liệu, internet, hội nghị khoa học và các tạp chí trong nước và quốc tế).

Nghiên cứu, đánh giá các quy trình tổng hợp TiO₂, quy trình quang xúc tác phân hủy chất kháng sinh.

Tiến hành nghiên cứu và thí nghiệm xác định các điều kiện tối ưu nhằm xây dựng quy trình công nghệ mới phù hợp với điều kiện Việt Nam.

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu, đánh giá hiệu quả kinh tế và đề xuất quy trình phù hợp.

Phương pháp nghiên cứu, kỹ thuật sử dụng:

Phương pháp tổng hợp vật liệu:

TiO₂ được tổng hợp thông qua phương pháp sol-gel, thủy nhiệt và vi sóng. Cụ thể quy trình tổng hợp bằng phương pháp sol-gel bao gồm 6 bước sau:

- Bước 1: 20 mL titanium tetrapropyl orthotitanate (TPOT) được hòa tan trong 250 mL dung dịch axit nitric 6 M để tạo thành dung dịch đồng nhất (dung dịch A).
- Bước 2: 350 mL dung dịch chứa hỗn hợp ethanol, nước cất và ammonia với tỷ lệ thể tích nước/ethanol là 1/1 và nồng độ ammonia là 0.5-1% thể tích (dung dịch B).
- Bước 3: Nhỏ dung dịch B vào dung dịch A và khuấy liên tục bằng máy khuấy từ để tạo

thành hỗn hợp đồng nhất.

- Bước 4: Hỗn hợp được gia nhiệt lên 80°C và khuấy trong 1h.
- Bước 5: Hỗn hợp được ly tâm ở 5000 rpm trong 10 phút và rửa với nước cất, cuối cùng sấy khô ở 60°C trong 24 h.
- Bước 6: Nung chất rắn sau khi sấy khô ở 450 °C trong 2 h.

Quy trình tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt như sau:

- Bước 1: titanium tetrapropyl orthotitanate (TPOT) được hòa tan trong dung dịch isopropanol để tạo thành dung dịch đồng nhất (dung dịch A).
- Bước 2: Nhỏ dung dịch A HNO₃ 0.05M vào hỗn hợp và khuấy liên tục bằng máy khuấy từ ở 70°C trong 1h.
- Bước 4: Hỗn hợp được chuyển vào autoclave và gia nhiệt lên 240°C trong 100 phút.
- Bước 5: Hỗn hợp được ly tâm ở 5000 rpm trong 10 phút và rửa với nước cất, cuối cùng sấy khô ở 80°C trong 24 h.

Quy trình tổng hợp bằng phương pháp microwave nhiệt như sau:

- Bước 1: titanium tetrapropyl orthotitanate (TPOT) được hòa tan trong nước cất (dung dịch A).
- Bước 2: Một lượng nhất định ure được hòa tan vào dung dịch A.
- Bước 4: Hỗn hợp được chuyển vào teflon và được.
- Bước 5: Hỗn hợp được ly tâm ở 5000 rpm trong 10 phút và rửa với nước cất, cuối cùng sấy khô ở 80°C trong 24 h.

Phương pháp đánh giá cấu trúc vật liệu:

Tính chất của vật liệu được xác định thông qua các phương pháp XRD, Raman, UV-Vis-DRS, FE-SEM, và TEM.

Dùng phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD) và phổ Raman để nghiên cứu cấu trúc và thành phần pha của vật liệu TiO₂. Dựa trên kết quả phân tích XRD có thể xác định thành phần pha trong các mẫu TiO₂ tổng hợp được.

Nghiên cứu kích thước và phân bố hạt cũng như phân bố và hình dạng cấu trúc cấu trúc tinh thể bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét độ phân giải cao (FESEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM).

Dùng phương pháp UV-Vis pha rắn để xác định khả năng hấp thụ ánh sáng ở vùng bước sóng ngắn (UV) và vùng bước sóng dài (vùng ánh sáng khả kiến) của TiO₂. Năng lượng vùng cấm của vật liệu xúc tác (E_g) được xác định bằng đường thẳng tiếp tuyến với đường đồ thị của hàm Kubelka–Munk $[F(R_{\infty})/h\nu]^{1/2}$ với năng lượng photon $h\nu$ tương ứng.

Phương pháp đánh giá hoạt tính quang hóa:

Vật liệu sau khi nung được sử dụng cho thí nghiệm tiếp theo là khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy chất kháng sinh trong môi trường nước. Hoạt tính quang xúc tác của TiO₂ được đánh giá thông qua phản ứng quang xúc tác phân hủy hợp chất kháng sinh dưới ánh sáng UV. Vật liệu được phân tán vào dung dịch chứa hợp chất kháng sinh và hệ được khuấy trong khoảng thời gian nhất định để đảm bảo cân bằng hấp phụ-giải hấp phụ của các phân tử chất kháng sinh lên bề mặt

vật liệu. Sau khi chiếu sáng, sự giảm nồng độ của dung dịch được xác định thông qua quang phổ kế UV-Vis.

Các chất kháng sinh được chọn điển hình như aspirin, ibuprofen, trimethoprim, sulfamethoxazole và diclofenac. Quá trình đánh giá hoạt tính xúc tác quang hóa của TiO_2 gồm các bước sau:

- Bước 1: TiO_2 (10-50 mg) + chất kháng sinh (100 mL) khuấy trong bóng tối 60 phút, lấy mẫu 0 phút.
- Bước 2: Chiếu đèn và lấy mẫu ra theo thời gian (30P, 60P, 90P, 120P,...). Các mẫu sau khi lấy ra được ly tâm 6000 vòng/phút trong 15 phút để loại bỏ hoàn toàn các chất rắn.

Bước 3: Nồng độ của chất kháng sinh được đo trên máy UV-vis lỏng

Tính mới, tính độc đáo, tính sáng tạo:

TiO_2 là vật liệu bán dẫn đã được biết đến rộng rãi có thể phân hủy các thuốc kháng sinh với độ bền cao và thân thiện với môi trường. TiO_2 sở hữu năng lượng vùng cấm lớn $E_g = 3.2$ eV. Khi chiếu bức xạ UV lên bề mặt của TiO_2 , TiO_2 bị kích thích hình thành các cặp electron (e^-) và lỗ trống (h^+) cần thiết cho quá trình xúc tác quang hóa oxy hóa và khử. Tuy nhiên, quá trình tái tổ hợp của electron (e^-) và lỗ trống (h^+) cũng diễn ra trong quá trình quang xúc tác, do đó hoạt tính quang hóa của quá trình bị hạn chế. Để ngăn chặn quá trình tái tổ hợp này thì sử dụng các persulfate ions and H_2O_2 với vai trò như là các bẫy điện tử do đó có thể nâng cao hiệu quả xúc tác của TiO_2 trong phân hủy các hợp chất hữu cơ đặc biệt là các hợp chất kháng sinh.

Tuy nhiên, quá trình này chỉ thể hiện hoạt tính quang hóa dưới vùng ánh sáng UV ($\lambda < 387$ nm) chiếm 3-5% trong ánh sáng mặt trời. Do đó cần thiết phải mở rộng khả năng hấp thụ vùng ánh sáng nhìn thấy (bước sóng trong khoảng 400-600nm) cho vật liệu TiO_2 để cho phép sử dụng ánh sáng mặt trời hoặc ánh sáng đèn trong nhà từ đó nâng cao khả năng ứng dụng cho vật liệu này. Do đó nghiên cứu này là cơ sở để so sánh với các hướng nghiên cứu tiếp theo trong việc mở rộng hoạt tính của xúc tác TiO_2 .

13 Phương án phối hợp với các tổ chức trong nước và quốc tế

14	Tiến độ thực hiện	Kết quả phải đạt	Thời gian (bắt đầu, kết thúc)
	Các nội dung, công việc chủ yếu cần được thực hiện; các mốc đánh giá chủ yếu		
1	Nội dung 1: Nghiên cứu đánh giá tổng quan về TiO_2	Báo cáo tổng quan về TiO_2	01/2019-02/2019
2	Nội dung 2: Quy trình tổng hợp TiO_2	Báo cáo quy trình tổng hợp TiO_2	02/2019-04/2019
3	Nội dung 3: Đánh giá cấu trúc của TiO_2	Đặc trưng cấu trúc của TiO_2	04/2019-05/2019
4	Nội dung 4: Khảo sát phản ứng quang xúc tác phân hủy hợp chất kháng sinh	Báo cáo hiệu quả quang xúc tác phân hủy hợp chất kháng sinh của TiO_2	05/2019-06/2019
5	Nội dung 4: Nghiên cứu ảnh hưởng của các cation Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+} và các anion NO_3^- , Cl^- , and SO_4^{2-}	Báo cáo hiệu quả quang xúc tác phân hủy hợp chất kháng sinh ở các điều kiện khác nhau	05/2019-06/2019

6	Nội dung 5: Hoàn thiện hồ sơ và báo cáo tổng kết đề tài	Hồ sơ hoàn thiện	05/2019-06/2019
---	---	------------------	-----------------

III. SẢN PHẨM KH&CN CỦA ĐỀ TÀI

15 Sản phẩm KH&CN chính của đề tài và yêu cầu chất lượng cần đạt (Liệt kê theo dạng sản phẩm)

Dạng I: Mẫu (model, maket); Sản phẩm (là hàng hoá, có thể được tiêu thụ trên thị trường); Vật liệu; Thiết bị, máy móc; Dây chuyền công nghệ; Giống cây trồng; Giống vật nuôi và các loại khác;

Số TT	Tên sản phẩm cụ thể và chỉ tiêu chất lượng chủ yếu của sản phẩm	Đơn vị đo	Mức chất lượng	Dự kiến số lượng/quy mô sản phẩm tạo ra
1	Vật liệu TiO ₂	g	Độ tinh sạch tốt	1g

Dạng II: Nguyên lý ứng dụng; Phương pháp; Tiêu chuẩn; Quy phạm; Phần mềm máy tính; Bản vẽ thiết kế; Quy trình công nghệ; Sơ đồ, bản đồ; Số liệu, Cơ sở dữ liệu; Báo cáo phân tích; Tài liệu dự báo (phương pháp, quy trình, mô hình,...); Đề án, qui hoạch; Luận chứng kinh tế-kỹ thuật, Báo cáo nghiên cứu khả thi và các sản phẩm khác

TT	Tên sản phẩm	Yêu cầu khoa học cần đạt
1	Quy trình tổng hợp vật liệu TiO ₂	Quy trình ổn định, hiệu suất cao, tạo ra vật liệu có độ tinh sạch tốt
2	Báo cáo đánh giá hoạt tính quang xúc tác phân hủy hợp chất hữu cơ độc hại của TiO ₂	Đầy đủ các thông tin

Dạng III: Bài báo; Sách chuyên khảo; và các sản phẩm khác

TT	Tên sản phẩm	Yêu cầu khoa học cần đạt	Dự kiến nơi công bố (Tạp chí, Nhà xuất bản)
1	Bài báo hoặc các báo cáo khoa học	Đáp ứng được yêu cầu xuất bản của tạp chí hoặc đáp ứng được yêu cầu xuất bản của kỷ yếu hội nghị	1 bài trong hoặc ngoài nước

16.3 Kết quả tham gia huấn luyện và đào tạo sinh viên

TT	Cấp đào tạo	Số lượng	Chuyên ngành đào tạo

17 Phạm vi và địa chỉ (dự kiến) ứng dụng các kết quả của đề tài

Đề tài có thể được chuyển giao cho các Viện/Trung tâm/Doanh nghiệp về công nghệ chế tạo vật liệu khi có nhu cầu. Các đơn vị dự kiến ứng dụng các kết quả đề tài bao gồm: các Trung tâm xử lý môi trường, các công ty thương mại, sản xuất chế phẩm hóa học phục vụ công nghiệp dệt nhuộm trong phạm vi cả nước.

18 Tác động và lợi ích mang lại của kết quả nghiên cứu

18.1 Đối với lĩnh vực KH&CN có liên quan (Nêu những dự kiến đóng góp vào các lĩnh vực khoa học công nghệ ở trong nước và quốc tế)

Xây dựng được quy trình công nghệ tổng hợp TiO₂ có hoạt tính quang xúc tác phân hủy hợp chất hữu cơ độc hại cao nhằm xử lý chất màu hữu cơ gây ô nhiễm môi trường. Là cơ sở thúc đẩy phát triển một số ngành khoa học kỹ thuật liên quan đến vật liệu xử lý ô nhiễm môi trường.

18.2 Đối với tổ chức chủ trì và các cơ sở ứng dụng kết quả nghiên cứu
 Đề tài giúp giảng viên của đơn vị chủ trì và các thành viên của cơ sở triển khai ứng dụng thực
 hiện kết hợp với lý thuyết để đưa sản phẩm vào thực tế, giúp cho việc giảng dạy đạt hiệu quả cao
 hơn và thực tiễn hơn. Giúp cho sinh viên có kinh nghiệm trong định hướng thí nghiệm, thực nghiệm
 trong phòng thí nghiệm và cơ hội tham gia vào nghiên cứu khoa học.

IV. NHU CẦU KINH PHÍ THỰC HIỆN ĐỀ TÀI VÀ NGUỒN KINH PHÍ
 (Giải trình chi tiết trong phụ lục kèm theo)

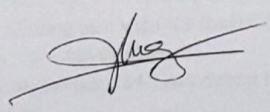
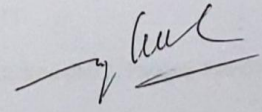
Đơn vị tính: Triệu đồng

19 Kinh phí thực hiện đề tài phân theo các khoản chi						
1	Nguồn kinh phí	Tổng số	Trong đó			
			Trả công lao động (khoa học, phổ thông)	Nguyên vật liệu	Thiết bị, máy móc	Chi khác
1	2	3	4	5	6	7
	Tổng kinh phí	20	16.4			3.6
	<i>Trong đó:</i>					
1	Quỹ NTTU	20	16.4			
2	Nguồn khác	0				

Thành phố Hồ Chí Minh, ngày 1 tháng 1 năm 2019

VIỆN TRƯỞNG
VIỆN KỸ THUẬT CÔNG NGHỆ CAO NTT

CHỦ NHIỆM ĐỀ TÀI

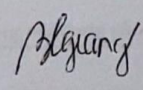



TS. VŨ VĂN VÂN

ThS. NGUYỄN HỮU VINH

HIỆU TRƯỞNG
TRƯỜNG ĐH NGUYỄN TẤT THÀNH

TRƯỞNG PHÒNG
KHOA HỌC CÔNG NGHỆ

PGS.TS. BẠCH LONG GIANG

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC NGUYỄN TẤT THÀNH

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM

Độc lập - Tự do - Hạnh phúc

Tp. Hồ Chí Minh, ngày tháng năm 201

HỢP ĐỒNG THỰC HIỆN ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC CẤP CƠ SỞ

Số: 2019.01.23 /HD-KHCN

Căn cứ Bộ luật dân sự ngày 14 tháng 6 năm 2005;

Căn cứ Luật khoa học và công nghệ ngày 18 tháng 6 năm 2013;

Căn cứ Nghị định số 08/2014/NĐ-CP ngày 27 tháng 01 năm 2014 của Chính phủ quy định chi tiết và hướng dẫn thi hành một số điều của Luật khoa học và công nghệ;

- Căn cứ Quyết định số 196/QĐ-NTT ngày 22/6/2015 về việc ban hành Quy định quản lý đề tài nghiên cứu khoa học và phát triển công nghệ cấp cơ sở Trường Đại học Nguyễn Tất Thành;

CHÚNG TÔI GỒM:

1. Bên đặt hàng (Bên A):

Đại diện là ông: PGS.TS. Nguyễn Mạnh Hùng

Chức vụ: Hiệu trưởng

Địa chỉ: 300A Nguyễn Tất Thành, P13, Quận 4, TP. Hồ Chí Minh

Điện thoại: (08) 39411189 Fax: (08) 39404759

Số tài khoản: 001055640001, Ngân Hàng TMCP Đông Á, CN Quận 4 TP.HCM

2. Bên nhận đặt hàng (bên B):

Đại diện là: ThS. Nguyễn Hữu Vinh

Chức vụ: Chuyên Viên Nghiên Cứu - Viện Kỹ Thuật Công nghệ cao NTT

Địa chỉ: 331 Quốc lộ 1A, Phường An Phú Đông, Quận 12, TP.HCM

Điện thoại: 362346888

Số tài khoản: 0071001017639 Ngân hàng Vietcombank Chi nhánh TP.HCM

CMND: 321488421

MST: 8411926095

Cùng tho thuận và thống nhất ký kết Hợp đồng thực hiện Dự án khoa học và công nghệ cấp cơ sở (sau đây gọi tắt là Hợp đồng) với các điều khoản sau:

Điều 1. Đặt hàng và nhận đặt hàng thực hiện nhiệm vụ.

Bên A đặt hàng và Bên B nhận đặt hàng thực hiện nhiệm vụ "*Nghiên cứu đánh giá hiệu quả xúc tác quang hóa của hệ xúc tác UV/S₂O₈/TiO₂ và UV/H₂O₂/TiO₂ trong phân hủy các chất kháng sinh trong môi trường nước*" theo các nội dung trong Thuyết minh nhiệm vụ đã được Hội đồng phê duyệt (sau đây gọi tắt là Thuyết minh).

Thuyết minh là bộ phận không tách rời của Hợp đồng.

Điều 2. Thời gian thực hiện Hợp đồng

Thời gian thực hiện nhiệm vụ là tháng, từ tháng năm 201 đến tháng năm 201

Điều 3. Kinh phí thực hiện nhiệm vụ

1. Tổng kinh phí thực hiện nhiệm vụ là: 20.000.000 (Hai mươi triệu đồng).

2. Tiến độ cấp kinh phí:

Đợt 1: 50% tổng kinh phí, cấp sau khi ký kết hợp đồng.

Đợt 2: 50% tổng kinh phí, cấp sau khi Bên B hoàn thành báo cáo nghiệm thu.

Điều 4. Quyền và nghĩa vụ của các bên

1. Quyền và nghĩa vụ của Bên A

- a) Cung cấp các thông tin cần thiết cho việc triển khai, thực hiện Hợp đồng;
- b) Bồi trí cho Bên B số kinh phí tài ngân sách Bên A quy định tại Khoản 2 Điều 3 Hợp đồng này theo tiến độ kế hoạch, tương ứng với các nội dung nghiên cứu được phê duyệt;
- c) Phê duyệt kế hoạch đầu thầu, mua sắm máy móc, thiết bị, nguyên vật liệu và dịch vụ của Nhiệm vụ bằng kinh phí do Bên A cấp (nếu có);
- d) Trước mỗi đợt cấp kinh phí, trên cơ sở báo cáo tình hình thực hiện Nhiệm vụ của Bên B, Bên A cần cập nhật vào sản phẩm, khối lượng công việc đã hoàn thành theo Thuyết minh để cấp tiếp kinh phí thực hiện Hợp đồng. Bên A có quyền thay đổi tiến độ cấp hoặc ngừng cấp kinh phí nếu Bên B không hoàn thành công việc đúng tiến độ, đúng nội dung công việc được giao;
- đ) Kiểm tra định kỳ hoặc đột xuất để đánh giá tình hình Bên B thực hiện Nhiệm vụ theo Thuyết minh;
- e) Kịp thời xem xét, giải quyết theo thẩm quyền hoặc trình cấp có thẩm quyền giải quyết kiến nghị, đề xuất của Bên B về điều chỉnh nội dung chuyên môn, kinh phí và các vấn đề phát sinh khác trong quá trình thực hiện Nhiệm vụ;
- g) Tổ chức đánh giá, nghiệm thu kết quả thực hiện Nhiệm vụ của Bên B theo các yêu cầu, chỉ tiêu trong Thuyết minh;
- h) Có trách nhiệm cùng Bên B tiến hành thanh lý Hợp đồng theo quy định hiện hành;
- i) Phối hợp cùng Bên B xử lý tài sản được mua sắm bằng ngân sách Bên A hoặc được tạo ra từ kết quả nghiên cứu của Nhiệm vụ sử dụng ngân sách Bên A (nếu có) theo quy định của pháp luật;
- k) Tiếp nhận kết quả thực hiện Nhiệm vụ, bàn giao kết quả thực hiện Nhiệm vụ cho tổ chức đề xuất đặt hàng hoặc tổ chức triển khai ứng dụng sau khi được nghiệm thu;
- l) Có trách nhiệm hướng dẫn việc trả thù lao cho tác giả nếu có lợi nhuận thu được từ việc ứng dụng kết quả của Nhiệm vụ và thông báo cho tác giả về việc bàn giao kết quả thực hiện Nhiệm vụ (nếu có);
- m) Ủy quyền cho Bên B tiến hành đăng ký bảo hộ quyền sở hữu trí tuệ đối với kết quả thực hiện Nhiệm vụ (nếu có) theo quy định hiện hành;

n) Thực hiện các quyền và nghĩa vụ khác theo quy định của Luật khoa học và công nghệ và các văn bản liên quan.

2. Quyền và nghĩa vụ của Bên B

a) Tổ chức triển khai đầy đủ các nội dung nghiên cứu của Nhiệm vụ đáp ứng các yêu cầu chất lượng, tiến độ và chi tiêu theo Thuyết minh;

b) Cam kết thực hiện và bàn giao sản phẩm cuối cùng đáp ứng đầy đủ các tiêu chí đã được phê duyệt;

c) Được quyền t rchủ, t r quyết định việc s ử dụng phần kinh phí được giao khoán để thực hiện Nhiệm vụ;

d) Yêu cầu Bên A cung cấp thông tin cần thiết để triển khai thực hiện Hợp đồng;

đ) Kiến nghị, đề xuất điều chỉnh các nội dung chuyên môn, kinh phí và thời hạn thực hiện Hợp đồng khi cần thiết;

e) Yêu cầu Bên A cấp đủ kinh phí theo đúng tiến độ quy định trong Hợp đồng khi hoàn thành đầy đủ nội dung công việc theo tiến độ cam kết. Đảm bảo huy động đủ nguồn kinh phí khác theo cam kết. S ử dụng kinh phí đúng mục đích, đúng chế độ chi tiêu và có hiệu quả;

g) Xây dựng kế hoạch đấu thầu mua sắm máy móc, thiết bị, nguyên vật liệu và dịch vụ của Nhiệm vụ bằng kinh phí do Bên A cấp (nếu có) để gửi Bên A phê duyệt và thực hiện mua sắm theo quy định của pháp luật;

h) Chấp hành các quy định pháp luật trong quá trình thực hiện Hợp đồng. Tạo điều kiện thuận lợi và cung cấp đầy đủ thông tin cho các cơ quan quản lý trong việc giám sát, kiểm tra, thanh tra đối với Nhiệm vụ theo quy định của pháp luật;

i) Có trách nhiệm quản lý tài sản được mua sắm bằng ngân sách Bên A hoặc được tạo ra từ kết quả nghiên cứu của Nhiệm vụ sử dụng ngân sách Bên A (nếu có) cho tới khi có quyết định xử lý các tài sản đó của cơ quan quản lý nhà nước có thẩm quyền;

k) Có trách nhiệm cùng Bên A tiến hành thanh lý Hợp đồng theo quy định;

l) Thực hiện việc đăng ký bảo hộ quyền sở hữu trí tuệ theo ủy quyền của Bên A đối với kết quả nghiên cứu (nếu có);

m) Công bố kết quả thực hiện nhiệm vụ sau khi được Bên A cho phép;

n) Hưởng quyền tác giả bao gồm các lợi ích thu được (nếu có) từ việc khai thác thương mại các kết quả thực hiện Đề tài theo quy định pháp luật;

o) Có trách nhiệm chuyển giao kết quả nghiên cứu theo quy định của Bên A và cơ quan quản lý Nhà nước có thẩm quyền;

p) Báo cáo cho Bên A các kết quả nghiên cứu.

q) Thực hiện các quyền và nghĩa vụ khác theo quy định Luật khoa học và công nghệ và các văn bản liên quan.

Điều 5. Chấm dứt Hợp đồng

Hợp đồng này chấm dứt trong các trường hợp sau:

1. Nhiệm vụ đã kết thúc và được nghiệm thu.
2. Có căn cứ để khẳng định việc thực hiện hoặc tiếp tục thực hiện nhiệm vụ là không cần thiết và hai bên đồng ý chấm dứt Hợp đồng trước thời hạn.
3. Bên B đình chỉ thực hiện nhiệm vụ theo quyết định của cơ quan có thẩm quyền.
4. Bên B không nộp hồ sơ để đánh giá, nghiệm thu nhiệm vụ theo quy định pháp luật.
5. Bên A vi phạm một trong các điều kiện dẫn đến việc nhiệm vụ không thể tiếp tục thực hiện do:

a) Không cấp đủ kinh phí theo tiến độ thực hiện nhiệm vụ mà không có lý do chính đáng;

b) Không kịp thời giải quyết những kiến nghị, đề xuất của Bên B theo quy định của pháp luật.

Điều 6. Xử lý tài chính khi chấm dứt Hợp đồng

1. Đối với Nhiệm vụ đã kết thúc và được nghiệm thu:

a) Nhiệm vụ đã kết thúc và đánh giá nghiệm thu đạt mức "Đạt" trở lên thì Bên A thanh toán đầy đủ kinh phí cho Bên B theo quy định tại Hợp đồng này.

b) Nhiệm vụ đã kết thúc, nhưng nghiệm thu mức "không đạt" thì Bên B có trách nhiệm hoàn trả lại tối thiểu 20% tổng kinh phí đã cấp. Mức hoàn trả do Bên A quyết định dựa vào báo cáo tổng kết và nội dung các minh chứng.

2. Đối với Nhiệm vụ chấm dứt khi có căn cứ khẳng định không còn nhu cầu thực hiện:

a) Trường hợp Nhiệm vụ chấm dứt khi có căn cứ khẳng định không còn nhu cầu thực hiện thì hai bên cùng nhau xác định khối lượng công việc Bên B đã thực hiện để làm căn cứ thanh toán số kinh phí Bên B đã sử dụng nhằm thực hiện Nhiệm vụ và thu hồi số kinh phí còn lại đã cấp cho Bên B.

b) Trường hợp hai bên thoả thuận ký Hợp đồng mới để thay thế và kết quả nghiên cứu của Hợp đồng cũ là một bộ phận cấu thành kết quả nghiên cứu của Hợp đồng mới thì số kinh phí đã cấp cho Hợp đồng cũ được tính vào kinh phí cấp cho Hợp đồng mới và được tiếp tục thực hiện với Hợp đồng mới.

3. Đối với Nhiệm vụ bị đình chỉ theo quyết định của cơ quan có thẩm quyền hoặc Hợp đồng bị chấm dứt do Bên B không nộp hồ sơ để đánh giá, nghiệm thu Nhiệm vụ theo quy định pháp luật thì Bên B có trách nhiệm thực hiện theo mục 1 tại điều 6.

4. Đối với Nhiệm vụ không hoàn thành do lỗi của Bên A dẫn đến việc chấm dứt Hợp đồng thì Bên B không phải bồi hoàn số kinh phí đã sử dụng để thực hiện Nhiệm vụ, nhưng vẫn phải thực hiện việc quyết toán kinh phí theo quy định của pháp luật.

Điều 7. Gia hạn

1. Được phép gia hạn 1 lần và tối đa là 6 tháng.

2. Bên B gửi đề nghị gia hạn (theo mẫu) cho Bên A trước 1 tháng so với thời gian kết thúc đề tài.

3. Nếu sau khi gia hạn, đề tài vẫn không thể nghiệm thu thì Bên A sẽ thành lập Hội đồng để thanh lý đề tài và giải quyết theo tinh thần Khoản 5 Điều 5 của Hợp đồng này.

Điều 8. Xử lý tài sản khi chấm dứt Hợp đồng

1. Khi chấm dứt Hợp đồng, việc xử lý tài sản được mua sắm hoặc được hình thành bằng ngân sách Bên A cấp cho Nhiệm vụ được thực hiện theo quy định pháp luật.

2. Các sản phẩm vật chất của Nhiệm vụ sử dụng ngân sách Bên A: nguồn thu khi các sản phẩm này được tiêu thụ trên thị trường sau khi trừ các khoản chi phí cần thiết, hợp lệ, được phân chia theo quy định pháp luật.

Điều 9. Quyền sở hữu trí tuệ và sở hữu tài sản, thiết bị

1. Được nhận 100% kinh phí từ Bên A, quyền sở hữu đối với kết quả nghiên cứu thuộc về Bên A. Bên B được hưởng quyền tác giả, không đồng thời là chủ sở hữu tác phẩm theo điều luật 752 Bộ Luật Dân sự. Chức nhiệm đề tài muốn phổ biến, sử dụng kết quả nghiên cứu phải có sự thoả thuận bằng văn bản giữa hai Bên.

2. Các tài sản, thiết bị phục vụ cho việc thực hiện đề tài, được mua sắm bằng kinh phí do Bên A cấp, đều thuộc quyền sở hữu của Bên A. Các tài sản được tạo ra từ kết quả nghiên cứu của đề tài thuộc quyền sở hữu của Bên A, Bên B giữ quyền tác giả.

3. Khi công bố bài báo/báo cáo, Ghi nhận sự tài trợ của Bên A trong các kết quả nghiên cứu của Đề tài được công bố, đăng tải cũng như trong các hoạt động khác liên quan đến Đề tài như sau:

+ Đối với các tài liệu tiếng Anh: "This research is funded by NTTU Foundation for Science and Technology Development under grant number 2019.01.23 /HD-KHCN".

+ Đối với các tài liệu tiếng Việt: "Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ NTTU trong đề tài mã số 2019.01.23 /HD-KHCN".

Điều 10. Điều khoản chung

1. Trong quá trình thực hiện Hợp đồng, nếu một trong hai bên có yêu cầu sửa đổi, bổ sung nội dung hoặc có căn cứ để chấm dứt thực hiện Hợp đồng thì phải thông báo cho bên kia ít nhất là 15 ngày làm việc trước khi tiến hành sửa đổi, bổ sung hoặc chấm dứt thực hiện Hợp đồng, xác định trách nhiệm của mỗi bên và hình thức xử lý. Các sửa đổi, bổ sung (nếu có) phải lập thành văn bản có đầy đủ chữ ký của các bên và được coi là bộ phận của Hợp đồng và là căn cứ để nghiệm thu kết quả của Nhiệm vụ.

2. Khi một trong hai bên gặp phải trường hợp bất khả kháng dẫn đến việc không thể hoặc chậm thực hiện nghĩa vụ đã thỏa thuận trong Hợp đồng thì có trách nhiệm thông báo cho Bên kia trong 10 ngày làm việc kể từ ngày xảy ra sự kiện bất khả kháng. Hai bên có trách nhiệm phối hợp xác định nguyên nhân và báo cáo cơ quan quản lý nhà nước có thẩm quyền để giải quyết theo quy định của pháp luật.

3. Hai bên cam kết thực hiện đúng các quy định của Hợp đồng và có trách nhiệm hợp tác giải quyết các vướng mắc phát sinh trong quá trình thực hiện. Bên vi phạm các cam kết trong Hợp đồng phải chịu trách nhiệm theo quy định pháp luật.

4. Mọi tranh chấp phát sinh trong quá trình thực hiện Hợp đồng do các bên thương lượng hoà giải để giải quyết. Trường hợp không hoà giải được thì một trong hai bên có quyền đưa tranh chấp ra Trọng tài để giải quyết (hoặc khởi kiện tại Tòa án có thẩm quyền theo quy định của pháp luật về tố tụng dân sự).

Điều 11. Hiệu lực của Hợp đồng

Hợp đồng này có hiệu lực từ ngày ký Hợp đồng này được lập thành 4 bản và có giá trị như nhau, Bên A giữ 3 bản, bên B giữ 1 bản.

Đại diện Bên A

HIỆU TRƯỞNG



PGS. TS. Nguyễn Mạnh Hùng

Đại diện Bên B

CHỦ NHIỆM ĐỀ TÀI

Nguyễn Hữu Vinh