

## ỨNG DỤNG APATIT / TiO<sub>2</sub> PHA TẠP NITƠ ĐỂ KHỬ MÀU METHYLENE XANH (MB) VÀ XỬ LÝ BENZENE, TOLUENE VÀ XYLENE (BTX) TRONG KHÔNG KHÍ

Đến tòa soạn 15-2-2020

Nguyễn Thị Huệ

Viện Công nghệ môi trường, Viện HLKHCNVN

### SUMMARY

#### APPLICATION OF APATITE COATING ON TiO<sub>2</sub> DOPED N FOR DECOLORING METHYLENE BLUE (MB) AND TREATING BENZENE, TOLUENE AND XYLENE (BTX) IN THE AIR

*The apatite coating on TiO<sub>2</sub> doped N (Ap/TiO<sub>2</sub>-Npha), is both a adsorbent and photocatalytic activity, which works in visible light.*

*Ap/TiO<sub>2</sub> - phaN is synthesized through 3 stages including: (1) synthesizing N-TiO<sub>2</sub> powder, (2) synthesizing Ap/TiO<sub>2</sub> - phaN powder and (3) synthesizing Ap/TiO<sub>2</sub> - phaN suspension solution.*

*Ap/TiO<sub>2</sub> - phaN is capable of absorbing MB color and treating BTX mixture in air. MB concentration was determined by UV-Vis and BTX by Drager (Germany). In dark condition, Ap/TiO<sub>2</sub> and Ap/TiO<sub>2</sub> - phaN absorb part of the MB. When illuminated (20W, 365nm), MB (20 ppm) was completely reduced after 120 min for Ap/TiO<sub>2</sub> - phaN material, while MB only decomposed to 18% for Ap/TiO<sub>2</sub> samples.*

*Ap/TiO<sub>2</sub> - phaN is also effective in treating BTX mixture at a practical scale, after 10 hours of lighting, the concentration of xylene, toluene is reduced to nearly the permitted level while benzene drops to QCVN 05: 2013 / BTNMT.*

*Compared with Ap/TiO<sub>2</sub> materials, Ap/TiO<sub>2</sub> - phaN is superior in processing speed and using lamp's light. This is very economical when using solar light instead.*

**Keywords:** Apatite /N-TiO<sub>2</sub>, Apatite/TiO<sub>2</sub>, benzene, toluene, xylene

### 1. GIỚI THIỆU

Apatit (còn gọi là hydroxyl apatit) có tính bền, trợ về hóa học, thường được sử dụng trong sắc ký nhờ khả năng hấp phụ có chọn lọc protein, trong công nghệ xương và răng giả do tính tương thích về sinh học [1]... Tuy nhiên do chỉ có khả năng hấp phụ mà không thể phân hủy các chất nên đến một lúc nào đó, bề mặt Apatit sẽ bị bão hòa dẫn đến làm giảm khả năng hấp phụ. Vì vậy, việc chế tạo ra một loại vật liệu hỗn hợp giữa Apatit và một chất có khả năng phân hủy như TiO<sub>2</sub> sẽ tận dụng được tối đa những ưu điểm của Apatit. Qua phân tích đặc trưng vật liệu cho thấy, Apatit phủ trên bề mặt TiO<sub>2</sub> (viết tắt là

Apatit/TiO<sub>2</sub>) làm tăng diện tích bề mặt riêng của vật liệu so với các vật liệu đã chế tạo trước đây, đồng thời Apatit/TiO<sub>2</sub> cũng đã tạo một khoảng không gian ngăn TiO<sub>2</sub> tiếp xúc trực tiếp với vật liệu khác. Trong quá trình thực hiện phản ứng quang xúc tác, Apatit chủ yếu đóng vai trò là chất hấp phụ các chất ô nhiễm như VOCs, NO, CO, vi khuẩn, vi rút... [2,3].

Tuy nhiên hoạt tính quang xúc tác của Apatit /TiO<sub>2</sub>) bị phụ thuộc vào nguồn sáng cực tím (UV), gây ảnh hưởng đến sức khỏe. Để khắc phục điều này, việc pha tạp nitơ (N) vào vật liệu TiO<sub>2</sub> trước khi phủ Apatit (gọi là Apatit/ TiO<sub>2</sub> - phaN) đã làm tăng tính ứng dụng thực tế của vật

liệu. Một trong các ứng dụng của Apatit/ TiO<sub>2</sub> pha N là xử lý dung môi benzene, toluene, xylen (BTX) ở quy mô thực tế là được giới thiệu trong bài báo này

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Chuẩn bị thí nghiệm

Vật liệu Apatit/N-TiO<sub>2</sub> được tổng hợp qua 3 giai đoạn gồm: (1) tổng hợp bột N-TiO<sub>2</sub>, (2) tổng hợp bột Apatit/TiO<sub>2</sub> - pha N và (3) tổng hợp dung dịch dạng huyền phù Apatit/N-TiO<sub>2</sub>.

Bột TiO<sub>2</sub> thương mại (AT 02, Trung Quốc) được phân tán trong dung dịch NaOH 10M, sau đó được thủy nhiệt tại 180°C trong 10 giờ. Hỗn hợp thu được sau quá trình thủy nhiệt được rửa nhiều lần bằng nước cất để đạt môi trường trung tính. Sản phẩm sau khi rửa được sấy khô ở 105 °C trong 4 giờ và nung ở 600 °C trong 1 giờ. Bột TiO<sub>2</sub> sau khi làm khô được nghiền khô với một lượng ure trong 1 giờ, sau đó nung 400 °C trong 2 giờ thu được bột TiO<sub>2</sub> - pha N. Cho bột này vào dung dịch SBF (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O và CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O; NaCl; KCl; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.12H<sub>2</sub>O, NaHCO<sub>3</sub> và nước cất 2 lần), tiến hành siêu âm và gia nhiệt ở 37 °C thu được dung dịch huyền phù Apatit/ TiO<sub>2</sub> - pha N (pH=7) [4].

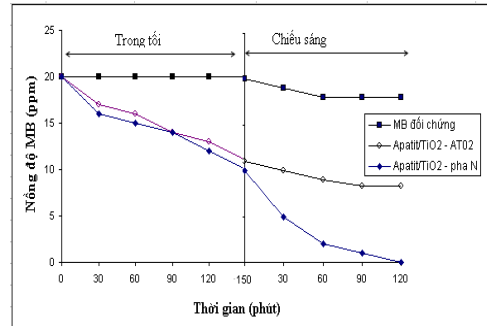
### 2.2. Kết quả và thảo luận

#### 2.2.1. Thử nghiệm hoạt tính quang xúc tác của vật liệu Apatit/ TiO<sub>2</sub> - pha N

Metylen xanh (MB) có công thức hóa học là C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>S.3H<sub>2</sub>O là chất hữu cơ bền màu được sử dụng để thử nghiệm khả năng quang xúc tác của vật liệu đã tổng hợp được. Thử nghiệm bằng 3 mẫu, mẫu 1 là đối chứng chỉ có MB, mẫu 2 là Apatit/TiO<sub>2</sub> (AT 02) và mẫu 3 là Apatit/TiO<sub>2</sub> pha tạp nitơ (Apatit/TiO<sub>2</sub> - pha N). Nồng độ MB là 20 ppm, được phân tích trên thiết bị UV-Vis 2540, Nhật Bản. Mẫu được để trong tối 150 phút trước khi chiếu sáng bằng nguồn sáng UV - 365nm (UVA) với năng lượng chiếu sáng 30W. Hình Hình 2.1 biểu diễn sự phân hủy MB bằng Apatit/TiO<sub>2</sub> - AT 02, Apatit/TiO<sub>2</sub> - pha N và mẫu đối chứng MB theo thời gian chiếu sáng và không chiếu sáng.

Dưới tác dụng của ánh sáng, nồng độ MB trong mẫu đối chứng gần như không thay đổi. Sau khi để trong tối 150 phút, nồng độ MB của mẫu

phân hủy bằng Apatit/ TiO<sub>2</sub> - pha N thấp hơn nhiều so với mẫu phân hủy bằng Apatit/TiO<sub>2</sub> (AT 02). Trong điều kiện tối, khả năng hấp thụ MB của mẫu Apatit/TiO<sub>2</sub> - AT 02 và mẫu Apatit/ TiO<sub>2</sub> - pha N là tương đương nhau. Nhưng khi được chiếu sáng, mẫu Apatit/TiO<sub>2</sub> - AT 02 phân hủy MB rất chậm, sau 120 phút mới xử lý được 18% MB, trong khi đó mẫu Apatit/ TiO<sub>2</sub> - pha N đã phân hủy hoàn toàn MB.



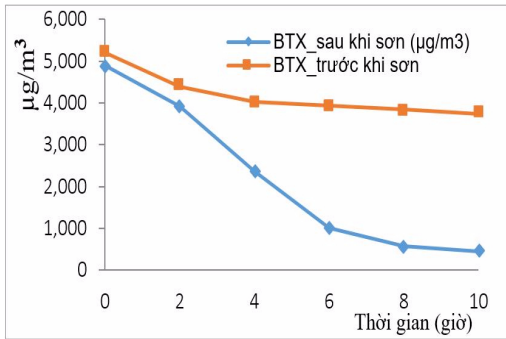
Hình 2.1. Sự phân hủy MB bằng Apatit/TiO<sub>2</sub> (AT 02), Apatit/TiO<sub>2</sub> - pha N theo thời gian chiếu sáng và không chiếu sáng.

Kết quả này thể hiện rằng Apatit/TiO<sub>2</sub> (AT02) có khả năng hấp thụ tốt (các phân tử MB được giữ trên bề mặt của bột Apatit/TiO<sub>2</sub>) ngay cả trong điều kiện không có ánh sáng. Sau 120 phút được chiếu sáng, mẫu Apatit/ TiO<sub>2</sub> - pha N làm mất màu MB hoàn toàn. Ưu điểm nổi trội của vật liệu này là khả năng hấp thụ khi không có ánh sáng và quang xúc tác tốt khi chiếu sáng.

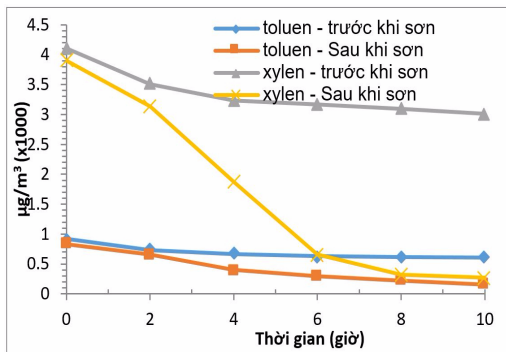
#### 2.2.2. Thử nghiệm hoạt tính xúc tác quang của vật liệu xử lý hợp chất BTX quy mô phòng thí nghiệm

Thí nghiệm được tiến hành trong buồng thử nghiệm dung tích 1 m<sup>3</sup>, bơm hỗn hợp BTX với nồng độ ban đầu của benzen, xylen và toluen lần lượt gần bằng 200 µg/m<sup>3</sup>, 4000 µg/m<sup>3</sup> và 900 µg/m<sup>3</sup>. Thời gian hút mẫu sau khi bơm hỗn hợp BTX vào buồng thử nghiệm thời gian 2, 4, 6, 8 và 10 giờ. Các thử nghiệm tiến hành với 3 nguồn sáng UV - 365 nm, công suất 20W. Nồng độ hỗn hợp BTX trước và sau khi sử dụng vật liệu Apatit/TiO<sub>2</sub> - N pha được thể hiện trong hình 2.2 và 2.3. Sau 10 giờ chiếu sáng, nồng độ nồng độ xylen giảm xuống còn 240 µg/m<sup>3</sup>, benzen xuống bằng QCVN 05: 2013/BTNMT cho phép, toluen còn 150 µg/m<sup>3</sup>.

Như vậy, vật liệu Apatit/TiO<sub>2</sub> - phaN có hiệu quả rất tốt trong xử lý các dung môi hữu cơ, các hợp chất VOCs [5].



Hình 2.2. Nồng độ BTX trước và sau khi sử dụng Apatit/TiO<sub>2</sub>-phaN



Hình 2.3. Nồng độ xylene, toluen trước và sau khi sử dụng Apatit/TiO<sub>2</sub>-phaN

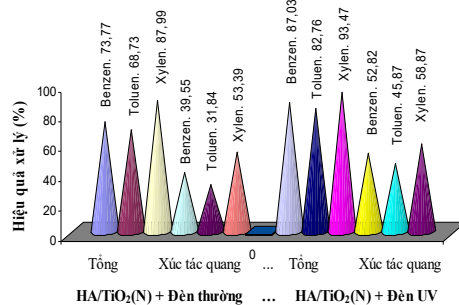
### 2.2.3. Thử nghiệm hoạt tính xúc tác quang của vật liệu xử lý hợp chất BTX quy mô thực tế

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu có được trong phòng thí nghiệm, các nghiên cứu tiếp tục được thực hiện tại hiện trường.

Diện tích thử nghiệm của buồng phun sơn rộng 40 m<sup>2</sup> tại xưởng sửa chữa ô tô của Công ty TNHH một thành viên Tây Hồ, Quận Tây Hồ, Hà Nội. 3 vị trí tiến hành đo kiểm trong không gian kín của buồng sơn sửa ô tô là góc bên trên, phía trong cùng buồng phun sơn; gần cửa buồng sơn cách mặt sàn 1,2 mét và khu vực giữa buồng sơn cách mặt sàn 1,2 mét. Dung dịch Apatit/TiO<sub>2</sub> - phaN phun lên bề mặt buồng sơn là 125 mL/m<sup>2</sup>. Sử dụng thiết bị Drager (Đức) để kiểm tra nồng độ BTX tại hiện trường (mẫu có

thể được lấy về phòng thí nghiệm để đánh giá đối chiếu).

Apatit/TiO<sub>2</sub> - phaN (kí hiệu là HA/TiO<sub>2</sub>(N)) được thử nghiệm với 2 nguồn sáng, đó là nguồn sáng thường (đèn tuýp vẫn sử dụng hàng ngày) và đèn UV 365 nm. Kết quả xử lý BTX trong 120 phút của HA/TiO<sub>2</sub>(N) được chỉ ra trong hình 2.4. Nửa bên trái là hiệu quả xử lý với ánh sáng thường, nửa bên phải là sử dụng đèn UV. Từ hình 2.4 ta thấy, tổng hiệu quả xử lý BTX đã đạt mức 68 - 88%, trong đó phần đóng góp của xúc tác quang hóa là 31 - 53%. Sử dụng ánh sáng thường, kết quả so với dùng đèn UV là gần tương đương. Như vậy, dùng ánh sáng thường (có thể dùng được cả nguồn ánh sáng mặt trời) đã tiết kiệm được điện năng tiêu thụ, đồng thời không ảnh hưởng đến sức khỏe con người mà hiệu suất xử lý vẫn hiệu quả.



Hình 2.4. Hiệu quả xúc tác quang hóa của HA/TiO<sub>2</sub>(N) với đèn thường ánh sáng trắng và đèn UV 365 nm.

Tuy nhiên lượng BTX thử nghiệm trong nghiên cứu này khi sử dụng vẫn chưa được triệt để. Điều này có thể do nhiều nguyên nhân, trong đó có độ rộng vùng cấm Eg của HA/TiO<sub>2</sub>(N) còn tương đối lớn nên chưa hấp thụ được ánh sáng có bước sóng cao, diện tích bề mặt riêng của HA/TiO<sub>2</sub>(N) chưa cao do kích thước hạt TiO<sub>2</sub> làm nguyên liệu đầu còn lớn. Về phân bố sử dụng, HA/TiO<sub>2</sub>(N) chủ yếu được phủ trên tường, trong khi buồng phun sơn không có quạt để khuấy trộn không khí, vì BTX dễ bay hơi nên sự khuếch tán tiếp xúc với bề mặt vật liệu chưa được tối ưu.

### 3. KẾT LUẬN

Apatit/TiO<sub>2</sub>- phaN có ưu điểm vừa có tính hấp phụ lại vừa có tính quang xúc tác. Vật liệu

Apatit/TiO<sub>2</sub>- pha N (hay còn gọi là HA/TiO<sub>2</sub>(N)) ở dạng dung dịch được sử dụng cho nhiều mục đích, trong đó xử lý chất màu hữu cơ (MB), hỗn hợp dung môi BTX ở quy mô phòng thí nghiệm lẫn quy mô thực tế. Nồng độ các chất này sau quá trình xử lý đạt tiêu chuẩn cho phép QCVN 08:2018/BTNMT (môi trường không khí).

Vật liệu này có nhiều hứa hẹn trong diệt khuẩn, vi nấm, và các hóa chất độc hại khác trong môi trường [6,7].

#### **LỜI CẢM ƠN**

Bài báo được hoàn thành nhờ một phần hỗ trợ kinh phí từ chương trình nghiên cứu dành cho NCVCC, mã số NVCC 30.03.20-20. Tác giả trân trọng cảm ơn Chủ tịch và Ban lãnh đạo Viện HLKHCNVN

#### **TÀI LIỆU THAM KHẢO**

[1]. Nonami T., Hase H., Funakoshi K., Apatite-coated titanium dioxide photocatalyst for air purification, *Catal. Today*, 96, 3, 113 – 118 (2004).  
[2]. Mã Thị Anh Thu, Nguyễn Thị Huệ, Fabrication and effective evaluation of antibacterial of Apatite/TiO<sub>2</sub> nano paint in hospital, National Biotechnology Science Conference, 563 – 567 (2013).

[3]. Christensen F. M. et al., Nano -TiO<sub>2</sub> - feasibility and challenges for human health risk assessment based on open literature, *Nanotoxicology*, 5, 2, 110 – 124 (2011).

[4]. T. Nonami, Nguyen Thi Hue, Apatite formation on TiO<sub>2</sub> photocatalyst film in a pseudo body solution, *Mater. Res. Bull.*, 33, 1, 125 – 131 (1998).

[5]. Ma Thi Anh Thu, Nguyen Manh Nghia, Nguyen Thi Hue, Application of hydroxylapatite - coated titanium dioxide suspension for air purification, *Int. Symp. Nano-Materials, Technol. Appl. SS 25*, Hanoi, Vietnam, pp.150 (2014).

[6]. Mã Thị Anh Thu, Nguyễn Thị Huệ, Fabrication and effective evaluation of antibacterial of Apatite/TiO<sub>2</sub> nano paint in hospital, National Biotechnology Science Conference, 563 – 567 (2013).

[7]. Nguyễn Thị Huệ, Nguyễn Hà Giang, Application of HA/TiO<sub>2</sub> suspension solution for decomposing bacteria and fungi in hospital, 6th International Work. *Adv. Mater. Sci. Nanotechnology*, Oct.30<sup>th</sup> - Nov.2<sup>nd</sup>, 350 (2012).