

HIỆU QUẢ CỦA VẬT LIỆU B/OMS-2 TRONG PHÂN HỦY NHỰA POLYSTYRENE DƯỚI SỰ HỖ TRỢ CỦA ÁNH SÁNG UV

Đến tòa soạn 22-07-2024

Phạm Ngọc Thanh Thảo^{a,b}, Lê Quốc Đạt^{a,b}, Nguyễn Hoàng Huy^{a,b},
Trịnh Quốc Tân^{a,b}, Trương Nhật Trường^{a,b}, Trần Thụy Tuyết Mai^{a,b*}

^a Khoa Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách khoa, ĐHQG -HCM

^b Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh

*Email: tuyetmai@hcmut.edu.vn

SUMMARY

THE POSITIVE ROLE OF B/OMS-2 MATERIAL IN THE DEGRADATION OF POLYSTYRENE IN THE AID OF UV LIGHT

This work presents a potential boron-modified cryptomelane (B/OMS-2) material in photocatalysis of polystyrene (PS) degradation. B/OMS-2 was prepared by using a reflux method and characteristics of crystalline cryptomelane and morphologies of nanorods were observed by conducting evidences of X-Ray diffraction patterns and scanning electron microscope images. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry was also utilized to determine elemental composition of B/OMS-2 sample. The average oxidation state of manganese of the synthesized B/OMS-2 was 3.88 providing a high oxidation ability of the synthesized B/OMS-2. A hand-made polystyrene sheet (2.54 cm x7.62 cm) with 1 wt.% of B/OMS-2 (denoted by PS-B/OMS sample) and a sheet excluding B/OMS-2, namely PS sample were prepared for testing of polystyrene degradation under UV light. After the first 2 days with UV irradiation, the weight loss were $12.700 \pm 0.525 \text{ mg/cm}^2$ and $5.667 \pm 0.400 \text{ mg/cm}^2$ for PS-B/OMS and PS samples, respectively. The wetting angle over PS-B/OMS surface noticeably decreased from $87.5 \pm 1.9^\circ$ (for initial time) to $35.3 \pm 5.0^\circ$ (after the two days of UV testing) while that over PS sheet slightly declined from $84.9 \pm 4.0^\circ$ to $78.6 \pm 3.3^\circ$. By comparison with the PS sheet, the surface of PS-B/OMS became dull and less shiny after long term exposure to UV light suggesting a positive role of B/OMS-2 material in accelerating the polystyrene degradation under UV light.

Từ khóa: B/OMS-2, phân hủy nhựa, polystyrene, cryptomelane, tia UV.

1. GIỚI THIỆU

Nhựa và các sản phẩm từ nhựa được sử dụng phổ biến trong đời sống và trong sản xuất công nghiệp. Tuy nhiên, báo cáo khoa học ghi nhận 50 – 80% mảnh vụn gây ô nhiễm môi trường biển trên phạm vi toàn cầu có liên quan đến nhựa [1]. Việc sản xuất, tiêu thụ quá mức các sản phẩm từ nhựa và chưa có biện pháp hiệu quả trong xử lý mảnh vụn từ nhựa đã gây ra nhiều hậu quả nghiêm trọng cho con người, cũng như các loài động, thực vật trong môi trường sinh thái. Các báo cáo

chỉ ra rằng, sự giảm cấp của nhựa dưới tác động của các yếu tố tự nhiên như bức xạ tử ngoại, nhiệt năng, tác động của vi sinh vật [2]; các hoạt động sản xuất công nghiệp [3, 4] và hoạt động thường ngày của con người đã tạo ra các mảnh vi nhựa [5-7]. Sự phân hủy các vi nhựa trong tự nhiên đòi hỏi một thời gian dài và kèm theo là quá trình phát thải các chất phụ gia có thể gây ô nhiễm độc hại đối với môi trường tiếp xúc [8]. Vi nhựa có thể hoạt động như vector truyền các chất ô nhiễm mặc dù chúng được xem là trơ về mặt hóa học. Vì tỉ lệ diện tích bề mặt và thể tích

lớn, vì nhựa có khả năng hấp phụ nhiều chất ô nhiễm như kim loại nặng có trong môi trường tiếp xúc; các chất độc hữu cơ có nguồn gốc thuốc trừ sâu; các hợp chất hữu cơ vòng thơm, biphenyl, ... và các chất độc khác [9-11]. Điều này làm làm phức tạp thêm độc tính của các mảnh vi nhựa trong tự nhiên. Người ta đã chứng minh rằng các vi nhựa tích trữ trong môi trường tự nhiên có thể gây ra nhiều ảnh hưởng nghiêm trọng đến sự phát triển chức năng của các cơ quan cũng như là quá trình sinh sản của con người. Bisphenol A (PBA) và styrene là những chất gây rối loạn nội tiết tố đã được phát hiện từ quá trình phân hủy của vi nhựa [12]. Thống kê cho thấy số lượng rác thải từ nhựa vào năm 2040 có thể lên đến 380 triệu tấn; trong đó, khoảng 10 triệu tấn rác này có thể trở thành vi nhựa [13]. Những con số biết nói này phản ánh nguy cơ nghiêm trọng khi con người phải đối mặt với một lượng lớn ô nhiễm môi trường đến từ các mảnh vi nhựa. Vì vậy, các nghiên cứu về việc loại bỏ hay phân hủy vi nhựa đang trở thành một xu hướng nghiên cứu rất đáng được quan tâm.

Đã có nhiều nỗ lực nhằm loại bỏ vi nhựa ra khỏi môi trường, trong đó, quá trình quang xúc tác dị thể được đánh giá như một phương pháp tiếp cận bền vững và hiệu quả. Oxit mangan gần đây cũng đã được quan tâm nghiên cứu như một chất quang xúc tác có tiềm năng lớn trong xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ [14-16], bên cạnh các báo cáo chuyên sâu mang tính ứng dụng thực tiễn của hệ vật liệu này trong lĩnh vực xúc tác, hấp phụ xử lý môi trường và lĩnh vực năng lượng sạch. Vật liệu này đã được báo cáo có những hiệu quả xúc tác tuyệt vời trong việc phân hủy các chất gây ô nhiễm môi trường như alcohol, thuốc nhuộm, formaldehyde, vi khuẩn, ... [14, 17-20] nhờ tính chất đa hóa trị của mangan trong tinh thể, cấu trúc

đường hầm và tính an toàn của xúc tác đối với môi trường. Để nâng cao hoạt tính quang xúc tác của OMS-2, các kim loại chuyển tiếp như Fe^{3+} [21, 22], Ag^+ [22], Cu^{2+} [23], ... đã được pha tạp vào cấu trúc của bộ khung bát diện MnO_6 nhằm tạo ra nhiều các khuyết tật và tâm hoạt động. Tuy nhiên, các báo cáo về việc pha tạp phi kim vào cấu trúc OMS-2 chưa được công bố rộng rãi. Liu và cộng sự (2012) [24] đã báo cáo sự phân hủy nhựa PE trên vật liệu OMS-2 chưa pha tạp và trên OMS-2 được pha tạp boron có hiệu suất phân hủy lần lượt là 9,5% và 19,9% sau 288h chiếu ánh sáng UV. Các nghiên cứu được thực hiện trên hệ boron-doped OMS-2 và đã ghi nhận vai trò của boron như một chất nhận điện tử, tạo điều kiện thuận lợi cho việc chuyển và phân tách các điện tử khi mà vật liệu bề mặt OMS-2 được kích thích bởi nguồn bức xạ UV. Trong đó, boron giữ vai trò làm giảm sự tái kết hợp của lỗ trống và điện tử [25].

Trong nghiên cứu này, phương pháp thủy nhiệt sẽ được sử dụng để tổng hợp vật liệu cryptomelane biến tính boron (B/OMS-2). Vật liệu B/OMS-2 sau khi tổng hợp sẽ được định danh bằng phương pháp XRD, SEM và phân tích thành phần hóa học bằng phương pháp ICP-MS, cũng như xác định chỉ số oxy hóa trung bình của Mn (Mn-AOS) bằng phương pháp chuẩn độ truyền thống. Để đánh giá hiệu quả hỗ trợ của xúc tác B/OMS-2 đối với quá trình phân hủy nhựa PS dưới ánh sáng UV 254 nm, thí nghiệm sẽ được tiến hành trên các màng nhựa được pha tạp B/OMS-2 (màng PS-B/OMS) và màng nhựa không pha tạp (màng PS). Các phương pháp phân tích sự thay đổi khối lượng, góc thấm ướt và hình thái bề mặt màng nhựa sau các khoảng thời gian chiếu xạ sẽ được tiến hành để đánh giá vai trò của vật liệu B/OMS-2 đối với quá trình quang xử lý vi nhựa.

2. NGUYÊN VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Nguyên vật liệu

Hóa chất dùng cho quá trình tổng hợp vật liệu B/OMS-2: kali permanganat (KMnO_4), mangan sulfat monohydrat ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), acid boric (H_3BO_3), acid nitric (HNO_3). Tất cả các hóa chất trên đều có độ tinh khiết ở cấp độ phân tích và không cần tinh chế lại. Nước khử ion được sử dụng trong tất cả các thí nghiệm.

Hóa chất dùng cho quá trình tổng hợp màng nhựa PS-B/OMS: hạt nhựa EPS có đường kính 3-4 mm, ethyl acetate (EA) 99,5%, bột vật liệu B/OMS-2 đã được nghiền mịn.

2.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu B/OMS-2

Hòa tan một lượng xác định $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ và H_3BO_3 trong 30 mL nước cất. Đổ nhanh dung dịch này vào 100 mL dung dịch KMnO_4 sao cho nồng độ mol của KMnO_4 và MnSO_4 trong dung dịch lần lượt là 0,3M và 0,4M. Nồng độ mol của H_3BO_3 trong hỗn hợp tác chất phản ứng là 0,02M. Tiếp theo, 3 mL dung dịch HNO_3 đậm đặc được sử dụng để điều chỉnh pH của hỗn hợp phản ứng $\text{pH} < 1$. Khuấy 30 phút ở nhiệt độ phòng. Lắp hệ thống hồi lưu nhiệt và tiến hành già hóa tinh thể ở 100 °C trong 24 giờ. Dung dịch thu được sau đó được lọc chân không và rửa sạch nhiều trước khi sấy khô ở 80 °C qua đêm. Bột sai nghiền mịn được đặt tên là B/OMS-2.

2.3. Phương pháp định danh vật liệu

Sự hình thành tinh thể cryptomelane của vật liệu B/OMS-2 được xác định thông qua phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy đo nhiễu xạ Bucker AXS D8 với bức xạ Cu-K α (40 kV, 20 mA). Thành phần hóa học của xúc tác được phân tích bằng khối phổ kết hợp plasma cảm ứng (ICP-MS, Optima TM 8000 ICP-OES) và

chỉ số oxy hóa trung bình (AOS) của Mn được xác định thông qua kết quả ICP và phương pháp chuẩn độ [19]. Hình ảnh kính mẫu vật liệu B/OMS-2 được ghi nhận bằng hệ thống kính hiển vi điện tử quét (SEM) Hitachi S-4800.

2.4. Phương pháp tổng hợp màng nhựa PS-B/OMS

Màng nhựa PS đã được chế tạo khi hòa tan hạt nhựa PS trong dung môi ethyl acetate (nồng độ 0,15 g/mL) và tráng mỏng để tạo màng (được kí hiệu màng PS) trên lam kính với kích thước 2,54x7,62 cm.

Hỗn hợp hạt nhựa PS đã được hòa tan trong ethyl acetate (nồng độ 0,15 g/mL), sau đó được trộn với bột rắn B/OMS-2 (1% khối lượng xúc tác/khối lượng nhựa) và được phân tán dưới sự hỗ trợ của sóng siêu âm trong 30 phút. Hỗn hợp này sau đó được trải màng trên lam kính (với kích thước 2,54x7,62 cm) và được đặt tên là PS-B/OMS. Quá trình hòa tan nhựa và trải màng nhựa được thực hiện trong tủ hút ở nhiệt độ phòng. Màng sau khi được trải trên lam kính được bay hơi dung môi 1h trong tủ hút và sau đó để ổn định ở nhiệt độ phòng trong 24h trước khi thử nghiệm quang xúc tác phân hủy nhựa.

2.5. Phương pháp khảo sát hoạt tính của B/OMS-2 trong quá trình quang phân hủy màng nhựa PS6

Thí nghiệm quang phân hủy màng nhựa PS được hỗ trợ bởi 3 đèn Philips TUV 11W FAM/10X25BOX với bước sóng 253,7 nm. Cả 3 đèn đều được đặt trong ống thạch anh, lắp song song và cách nhau 4 cm. Các màng nhựa PS và PS-B/OMS được đặt lên một tấm chứa mẫu và đặt cách đèn 10 cm. Hệ thống thí nghiệm được trang bị quạt tản nhiệt để giảm sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến thí nghiệm. Nhiệt độ khảo sát suốt thời gian thử nghiệm là 30 ± 3 °C. Tiến hành thí

nghiệm, cả 3 đèn UV sẽ được bật liên tục trong suốt thời gian thử nghiệm.

2.5.1. Đánh giá sự giảm khối lượng của màng nhựa:

Trước khi tiến hành chiếu UV, các màng nhựa sẽ được cân khối lượng ban đầu trước thí nghiệm. Sau mỗi 2 ngày chiếu xạ, nhóm sẽ cân khối lượng từng màng nhựa để ghi nhận kết quả chênh lệch khối lượng của các mẫu. Thí nghiệm được lặp lại 3 lần nhằm đánh giá sai số của phép đo.

Ngoài ra, hiệu suất phân hủy nhựa được đánh giá và so sánh dựa trên khối lượng nhựa đã giảm sau thời gian thử nghiệm trên một đơn vị diện tích màng:

$$M = \frac{M_0 - M_1}{S}$$

Trong đó, M_0 là khối lượng mẫu màng nhựa ban đầu (mg), M_1 là khối lượng mẫu màng nhựa sau thời gian thử nghiệm (mg) và S là diện tích của màng nhựa tính tại thời điểm bắt đầu thử nghiệm (cm^2).

2.5.2. Đo góc thấm ướt và đánh giá hình thái bề mặt màng nhựa PS và PS-B/OMS

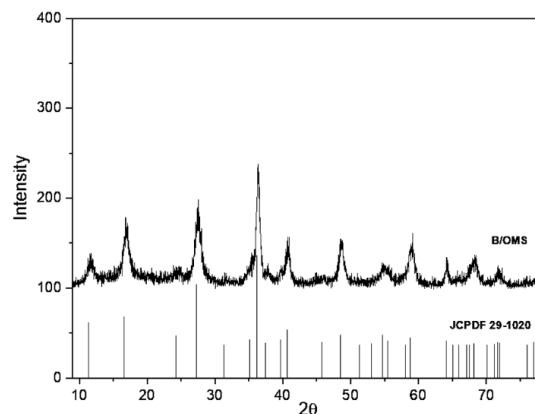
Màng nhựa trước và sau khi xử lý đã được nhỏ 1 giọt nước cất, chụp ảnh lại và phân tích góc thấm ướt bằng phần mềm ImageJ [26]. Sự hình thành các gốc hữu cơ ưa nước trên bề mặt màng nhựa sau thời gian thử nghiệm sẽ ảnh hưởng đến giá trị góc thấm ướt. Bên cạnh đó, ảnh chụp màng nhựa trước và sau khi chiếu UV cũng được ghi nhận nhằm đánh giá cảm quan về tác động của vật liệu B/OMS-2 đến sự giảm cấp của màng nhựa polystyrene theo thời gian.

3. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

3.1. Kết quả định danh vật liệu

Hình 1 trình bày kết quả XRD cho mẫu bột B/OMS-2 với các vị trí nhiễu xạ ở góc quét $2\theta \sim 12,8^\circ$, $18,1^\circ$, $28,9^\circ$, $37,8^\circ$, $42,2^\circ$

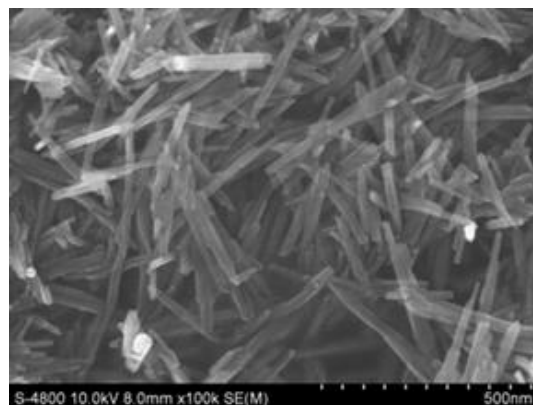
$50,1^\circ$ và $60,2^\circ$ lần lượt tương ứng với các mặt tinh thể (110), (200), (310), (211), (301), (411) và (600); phù hợp với chuẩn tinh thể cryptomelane (JCPDS-29-1020) [27].



Hình 1. Giản đồ XRD của vật liệu B/OMS-2.

Kết quả phương pháp phân tích ICP-MS ghi nhận thành phần nguyên tố của mẫu B/OMS-2. Phần trăm khối lượng của boron trong mẫu xấp xỉ 0,1%. Phần trăm khối lượng của mangan, kali lần lượt là 53,25% và 3,76%. Kết quả phân tích chỉ số Mn-AOS của mẫu B/OMS-2 là 3,88.

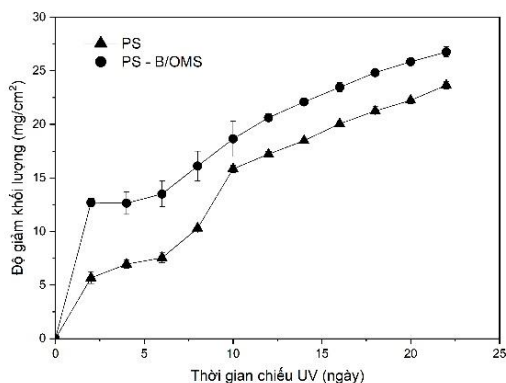
Hình 2 ghi nhận ảnh chụp SEM của mẫu B/OMS-2 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Ảnh chụp SEM cho thấy các thanh nano khá tương đồng với đường kính trung bình ~ 25 nm và chiều dài được ghi nhận vào khoảng 250 nm. Ngoài ra, việc doping boron không làm thay đổi dạng hình que của vật liệu OMS.



Hình 2. Ảnh SEM của mẫu vật liệu B/OMS-2.

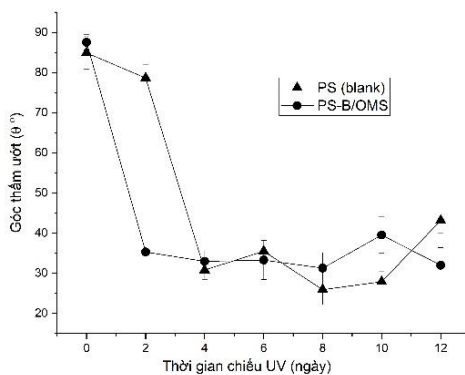
3.2. Kết quả thí nghiệm quang phân hủy màng nhựa PS và PS/OMS

Kết quả giảm khối lượng (Hình 3) cho thấy khối lượng của mẫu màng PS-B/OMS đã giảm một cách nhanh chóng sau 2 ngày thử nghiệm (độ giảm khối lượng vào khoảng $12.700 \pm 0,525$ mg trên màng PS-B/OMS; và vào khoảng $5,667 \pm 0,400$ mg trên màng PS). Nói cách khác, sự giảm khối lượng trên mẫu màng PS-B/OMS cao gấp khoảng 2,24 lần so với mẫu màng nhựa PS trong thời gian chiếu xạ. Điều này chứng tỏ vật liệu B-OMS có khả năng thúc đẩy quá trình quang hóa phân hủy màng nhựa PS. Khi tăng thời gian chiếu sáng, màng nhựa PS không trộn xúc tác có xu hướng tăng tốc độ mất khối lượng. Sau 10 ngày chiếu xạ với UV, sự mất khối lượng của cả 2 màng PS và PS-B/OMS tăng gần như tuyến tính theo thời gian và có tốc độ giảm khối lượng tương đương nhau. Đối với vật liệu TiO_2 [28] độ giảm khối lượng sau 150 giờ chiếu sáng đã được báo cáo là $0,51 \text{ mg/cm}^2$. Kết quả của công trình hiện tại ghi nhận con số này là $0,70 \pm 0,062 \text{ mg/cm}^2$ tương ứng với vật liệu xúc tác B/OMS-2 (Hình 3). Kết quả của công trình đã chỉ ra vai trò tích cực của vật liệu tổng hợp B/OMS-2 trong phân hủy màng nhựa PS dưới sự hỗ trợ của tia UV.



Hình 3. Độ giảm khối lượng của màng nhựa PS-B/OMS và PS theo thời gian dưới ánh sáng UV 254 nm.

Kết quả đo góc thấm ướt (Hình 4) cho thấy xu hướng giảm góc tiếp xúc (θ) ở cả hai màng PS và PS-B/OMS khi được chiếu UV theo thời gian. Trong đó, góc thấm ướt ở màng PS-B/OMS giảm nhanh chóng trong 2 ngày đầu thử nghiệm (từ $87,5 \pm 1,9^\circ$ xuống $35,3 \pm 5,0^\circ$). Sau 2 ngày chiếu sáng, giá trị các góc tiếp xúc gần như thay đổi không đáng kể. Đối với mẫu màng PS, giá trị góc tiếp xúc đã giảm từ $84,9 \pm 4,0^\circ$ xuống $78,6 \pm 3,3^\circ$ sau 2 ngày chiếu sáng. Tuy nhiên, sau 4 ngày chiếu sáng, giá trị góc thấm ướt được ghi nhận từ màng PS xấp xỉ với các giá trị được ghi nhận từ màng PS-B/OMS ($30,8 \pm 2,4^\circ$ đối với màng PS và $33,0 \pm 2,6^\circ$ đối với màng PS-B/OMS). Xu hướng giữ nguyên giá trị góc tiếp xúc khi tiếp tục tăng thời gian chiếu sáng cũng được ghi nhận tương tự trên màng PS (Hình 4). Việc giảm mạnh góc tiếp xúc trên màng PS và màng PS-B/OMS trong 4 ngày đầu tiên phản ánh tính ưa nước của bề mặt màng nhựa đã được phát triển trên cả 2 màng nhựa. Kết quả này phù hợp với sự giảm khối lượng, đặc biệt của màng PS-B/OMS trong 2 ngày chiếu sáng đầu tiên. Điều này một lần nữa phản ánh vai trò quan trọng của chất xúc tác B/OMS-2 trong việc thúc đẩy nhanh sự phân hủy của màng nhựa PS thông qua việc tạo thành các hợp chất chứa oxy, đặc biệt trong giai đoạn đầu tiên.

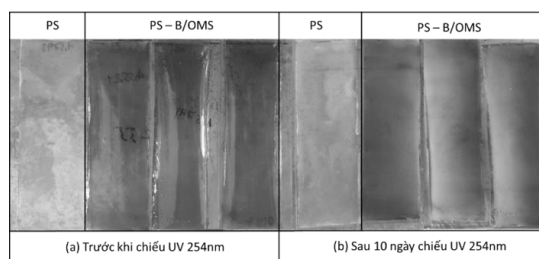


Hình 4. Góc thấm ướt của màng nhựa PS và PS-B/OMS theo thời gian chiếu UV.

Hình 5 trình bày ảnh chụp các mẫu thử nghiệm trước và sau 10 ngày chiếu xạ dưới ánh sáng UV 254 nm. Trước khi chiếu UV, các màng PS-B/OMS có độ đồng đều cao về màu sắc và khối lượng (Hình 5.a). Sau thời gian dài tiếp xúc với UV, màu sắc của màng đã chuyển từ trong suốt sang vàng nhạt. Hiện tượng này cũng đã được báo cáo khi quan sát quá trình oxy hóa của nhựa PS dưới tác động của nguồn UV [29]. Thực tế, quá trình phân hủy nhựa liên quan đến sự bẻ gãy liên kết C-C và sự phát triển của tạo ra các nhóm chức chứa oxy (nhóm C=O, -COO, -OH, ...) trước khi oxy hóa sâu tạo thành CO₂ và H₂O. Quá trình này sẽ gây ra các khuyết tật bề mặt, gây gia tăng độ gồ ghề bề mặt, gây xuất hiện các biến dạng bề mặt màng nhựa, thậm chí làm xuất hiện các vết nứt trên bề mặt, và làm thay đổi tính chất hóa lý bề mặt màng nhựa. Do đó, tán xạ ánh sáng trên bề mặt gồ ghề sẽ gây ảnh hưởng đến tính trong suốt của màng nhựa sau thời gian xử lý, cũng đã được báo cáo ở các công trình liên quan [30, 31]. Hiện tượng này cũng được ghi nhận rõ nét trên các màng nhựa PS-B/OMS sau 10 ngày chiếu. Ngoài ra, sự gồ ghề bề mặt (hiện tượng phản xạ khuếch tán) của màng nhựa PS-B/OMS cũng được quan sát thông qua ảnh chụp như Hình 5.b.

Người ta đã báo cáo rằng sau thời gian dài chiếu xạ, sự tán xạ ngược của chùm tia tới đến các que nano của cryptomelane [32] đã được ghi nhận khi mà độ gồ ghề bề mặt gia tăng đáng kể. Hơn nữa việc giảm khối lượng mẫu nhựa sau thời gian chiếu sáng cũng dẫn đến sự cải thiện mật độ vật liệu OMS-2 trên bề mặt mẫu nhựa. Do đó quá trình UV tiếp xúc trực tiếp với bề mặt nhựa có thể diễn ra khó khăn hơn. Bên cạnh đó, sự hình thành các nhóm chức chứa oxy do bởi quá trình oxy hóa có thể đã góp phần làm tăng khối lượng màng nhựa giảm không đáng kể, sau thời gian

dài chiếu sáng. Nói cách khác, chỉ tiêu về độ giảm khối lượng của màng nhựa (sau thời gian dài chiếu sáng) chỉ nên mang tính chất tham khảo vì chưa phản ánh chính xác bản chất của quá trình phân hủy màng nhựa. Những phương pháp như phân tích sự phát triển của nhóm chức chứa oxy thông qua phân tích phổ hồng ngoại, hoặc đánh giá sự giảm cấp vật liệu nhựa thông qua nhiệt độ nóng chảy của mẫu nhựa là những phương pháp mang tính khoa học với độ tin cậy cao nên được sử dụng khi đánh giá quá trình phân hủy nhựa sau thời gian dài chiếu xạ.



Hình 5. Màng nhựa PS và PS/ B-OMS trước khi chiếu UV (a) và sau 10 ngày chiếu xạ UV 254nm (b).

Những kết quả hiện tại về sự giảm một cách đột ngột về khối lượng màng, cũng như về góc thấm ướt trên màng PS-B/OMS, trong 2 ngày đầu chiếu xạ, đã phản ánh vai trò tích cực của B/OMS-2 trong việc thúc đẩy sự giảm cấp màng nhựa PS dưới sự hỗ trợ của ánh sáng UV. Kết quả phân tích Mn-AOS (3,88) phản ánh tính chất đa hóa trị của mangan (Mn⁴⁺, Mn³⁺ hoặc Mn²⁺) trong vật liệu B/OMS-2. Người ta đã báo cáo rằng các mangan hóa trị thấp (Mn³⁺, Mn²⁺) có khả năng cho electron đối với O₂ hấp phụ, và tạo ra các gốc superoxide (O₂^{•-}). Gốc O₂^{•-} là tiền chất để hình thành H₂O₂ và phân tử hoạt động ^{*}OH. Những phân tử hoạt động này đóng vai trò quan trọng trong quá trình chuyển hóa vi nhựa thành các nhóm chức chứa oxy (C=O, -COO, -OH, ...), cũng như quá trình oxy hóa sâu vi nhựa tạo thành CO₂ và H₂O [33]. Trong khi đó, boron hoạt động như một chất

nhận điện tử, tạo điều kiện thuận lợi cho việc chuyển và phân tách các điện tử, cũng như làm giảm sự tái kết hợp của lỗ trống và điện tử. Vì vậy, vật liệu B/OMS-2 có khả năng thúc đẩy tốc độ quá trình quang xúc tác hóa trong xử lý vi nhựa [24].

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp vật liệu boron-doped cryptomelane từ tiền chất KMnO_4 , $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 . Đã sử dụng phương pháp phân tích XRD và ảnh chụp SEM, kỹ thuật phân tích ICP-MS xác nhận tinh thể cryptomelane dạng hình que nano của vật liệu bột B/OMS-2. Vật liệu B/OMS-2 chứa đầy đủ các nguyên tố boron, mangan, kali với thành phần khối lượng lần lượt là 0,11%, 53,25% và 3,76%. Vật liệu B/OMS-2 chứa hỗn hợp oxit mangan với chỉ số oxy hóa trung bình của Mn là ~3,88.

Thử nghiệm đánh giá khả năng xử lý quang hóa nhựa PS đối với hệ màng PS/OMS ghi nhận vai trò tích cực của vật liệu B/OMS-2 thông qua chỉ tiêu về sự giảm khối lượng, sự tăng tính thấm ướt của bề mặt màng PS-B/OMS khi tăng thời gian chiếu sáng. Hơn nữa hình ảnh về độ gồ ghề bề mặt của màng PS-B/OMS cũng như hình ảnh thực tế về việc giảm độ bóng láng bề mặt là những minh chứng phản ánh tác động tích cực của vật liệu B/OMS-2 trong xử lý màng nhựa PS.

Lời cảm ơn: Chúng tôi xin cảm ơn Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM đã hỗ trợ cho nghiên cứu này.

Cam kết: Chúng tôi xin cam đoan đây là công trình của nhóm và đã được thực hiện tại Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM. Đồng thời chúng tôi chưa gửi đăng nội dung này ở bất kỳ tạp chí nào.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Barnes, D.K.A., et al., Accumulation and fragmentation of plastic debris in

global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, **364(1526)**: p. 1985-1998.

- [2] Zhang, K., et al., Understanding plastic degradation and microplastic formation in the environment: A review. *Environmental Pollution*, **274**: p. 116554.
- [3] Deng, H., et al., Microplastic pollution in water and sediment in a textile industrial area. *Environmental Pollution*, **258**: p. 113658.
- [4] Lechner, A., et al., The Danube so colourful: A potpourri of plastic litter outnumbers fish larvae in Europe's second largest river. *Environmental Pollution*, **188**: p. 177-181.
- [5] Auta, H.S., C.U. Emenike, and S.H. Fauziah, Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions. *Environment International*, **102**: p. 165-176.
- [6] Cole, M., et al., Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin*, **62(12)**: p. 2588-2597.
- [7] Costa, M.F., et al., On the importance of size of plastic fragments and pellets on the strandline: a snapshot of a Brazilian beach. *Environmental Monitoring and Assessment*, **168(1)**: p. 299-304.
- [8] Talsness, C.E., et al., Components of plastic: experimental studies in animals and relevance for human health. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, **364(1526)**: p. 2079-2096.
- [9] Chen, Q., et al., Marine microplastics bound dioxin-like chemicals: Model explanation and risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, **364**: p. 82-90.

- [10] Enfrin, M., et al., Release of hazardous nanoplastic contaminants due to microplastics fragmentation under shear stress forces. *Journal of Hazardous Materials*, **384**: p. 121393.
- [11] Tang, S., et al., Pb(II) uptake onto nylon microplastics: Interaction mechanism and adsorption performance. *Journal of Hazardous Materials*, **386**: p. 121960.
- [12] Xu, P., et al., Microplastic risk assessment in surface waters: A case study in the Changjiang Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, **133**: p. 647-654.
- [13] Lau, W.W.Y., et al., Evaluating scenarios toward zero plastic pollution. *Science*, **369(6510)**: p. 1455-1461.
- [14] Iyer, A., et al., Nanoscale manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2) as efficient photocatalysts in 2-propanol oxidation. *Applied Catalysis A: General*, **375(2)**: p. 295-302.
- [15] Shafi, P.M., et al., α -MnO₂/h-MoO₃ Hybrid Material for High Performance Supercapacitor Electrode and Photocatalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5(6)**: p. 4757-4770.
- [16] Das, S., A. Samanta, and S. Jana, Light-Assisted Synthesis of Hierarchical Flower-Like MnO₂ Nanocomposites with Solar Light Induced Enhanced Photocatalytic Activity. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5(10)**: p. 9086-9094.
- [17] Tran Thuy Tuyet Mai, et al., Enhanced formaldehyde-removal over modified cryptomelane catalysts. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, **947(1)**: p. 012024.
- [18] Tran Thuy Tuyet Mai, et al., Cerium-modified cryptomelane: an antibacterial activity against *Pseudomonas aeruginosa*. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, **947(1)**: p. 012027.
- [19] Tran Thuy Tuyet Mai, et al., Chromium-doped cryptomelane: Mn-O debilitation and reactive enhancement in formaldehyde abatement. *Materials Letters*, **305**: p. 130777.
- [20] Tran Thuy Tuyet Mai, et al., Heterogeneous Catalytic Ozonation of Acid blue 62 Over Nanorod Fe-OMS-2. *Chemical Engineering Transactions*, **78**: p. 385-390.
- [21] Huang, Y., et al., Highly Efficient and Recyclable Fe-OMS-2 Catalyst for Enhanced Degradation of Acid Orange 7 in Aqueous Solution. *ChemistrySelect*, **5(11)**: p. 3272-3277.
- [22] Samanta, A., S.K. Pal, and S. Jana, Exploring flowery MnO₂/Ag nanocomposite as an efficient solar-light-driven photocatalyst. *New Journal of Chemistry*, **46(9)**: p. 4189-4197.
- [23] Mondal, D., et al., Size engineered Cu-doped α -MnO₂ nanoparticles for exaggerated photocatalytic activity and energy storage application. *Materials Research Bulletin*, **115**: p. 159-169.
- [24] Liu, G., et al., Innovative photocatalytic degradation of polyethylene film with boron-doped cryptomelane under UV and visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, **213**: p. 286-294.
- [25] Gayathri, M., et al., Preparation and characterization of boron doped CN's/MnO₂ and its photocatalytic application of dye degradation. *Materials Today: Proceedings*, **42**: p. 1506-1512.
- [26] DAVIS, A.R.J.J.A.E.S., Rapid Prediction of Polyester Magnetic Tape Playability Using Water Contact Angles. **67(12)**: p. 953-960.
- [27] Duan, N., S.L. Suib, and C.-L. O'Young, Sol-gel synthesis of cryptomelane, an octahedral molecular sieve. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **(13)**: p. 1367-1368.

- [28] Shang, J., M. Chai, and Y. Zhu, Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene plastic with TiO₂ as photocatalyst. *Journal of Solid State Chemistry*, **174(1)**: p. 104-110.
- [29] Yousif, E. and R. Haddad, Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus*, **2(1)**: p. 398.
- [30] Ding, L., et al., High temperature depended on the ageing mechanism of microplastics under different environmental conditions and its effect on the distribution of organic pollutants. *Water Research*, **174**: p. 115634.
- [31] Wang, T., Y. Ma, and R. Ji, Aging Processes of Polyethylene Mulch Films and Preparation of Microplastics with Environmental Characteristics. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **107(4)**: p. 736-740.
- [32] Egerton, T.A. UV-Absorption—The Primary Process in Photocatalysis and Some Practical Consequences. *Molecules*, 2014. **19**, 18192-18214 DOI: 10.3390/molecules191118192.
- [33] Zhang, S., et al., Sustained production of superoxide radicals by manganese oxides under ambient dark conditions. *Water Research*, **196**: p. 117034.