

# Nghiên cứu khả năng phân tán mangan dioxit trong hệ polyvinyl alcohol và đánh giá khả năng hấp phụ photphat của vật liệu

Lê Mạnh Cường\*

Khoa Vật liệu Xây dựng, Trường Đại học Xây dựng Hà Nội, 55 Giải Phóng, phường Đồng Tâm, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 28/10/2024; ngày chuyển phản biện 29/10/2024; ngày nhận phản biện 17/12/2024; ngày chấp nhận đăng 3/2/2025

## Tóm tắt:

Nghiên cứu tập trung vào việc cải thiện độ ổn định và hiệu quả hấp phụ của vật liệu  $MnO_2$  kích thước nano trong môi trường ethanol/nước thông qua việc bổ sung polyvinyl alcohol (PVA). Trong khi  $MnO_2$  có xu hướng bị kết tụ và lắng sau 30 ngày trong dung môi ethanol/nước, việc thêm PVA đã tạo ra một hệ ổn định về mặt nhiệt động học, đồng thời tăng khả năng bám dính của vật liệu lên bề mặt nền. Bằng cách sử dụng các phương pháp phân tích hóa học như độ dẫn điện và độ nhớt, kết hợp với kỹ thuật kính hiển vi quang học và hiển vi điện tử truyền qua (TEM), cơ chế tương tác giữa  $MnO_2$  và hệ PVA - nước - ethanol đã được làm rõ. Điều này góp phần làm nổi bật vai trò của PVA trong việc duy trì độ ổn định keo và thúc đẩy sự phân bố hạt đồng đều. Kết quả cho thấy, vật liệu  $MnO_2$ -PVA có khả năng hấp phụ photphat tối đa đạt 50 mg/g, cao hơn 2,4 mg/g so với vật liệu không chứa PVA. Kết quả này mở ra tiềm năng ứng dụng vật liệu  $MnO_2$ -PVA trong xử lý nước ô nhiễm chứa photphat.

Từ khóa: hấp phụ, nano- $MnO_2$ , phân tán, photphat, polyvinyl alcohol.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.7, 2.9

## Study on the dispersibility of manganese dioxide in the polyvinyl alcohol system and evaluation of the material's phosphate adsorption capacity

Manh Cuong Le\*

Faculty of Civil Materials, Hanoi University of Civil Engineering, 55 Giai Phong Street, Dong Tam Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

Received 28 October 2024; revised 17 December 2024; accepted 3 February 2025

## Abstract:

This study focuses on investigating the stabilisation and functional enhancement of  $MnO_2$  nanoparticles in an ethanol/water mixture through the incorporation of polyvinyl alcohol (PVA). While  $MnO_2$  has a tendency to particle aggregation and sedimentation after 30 days in ethanol/water-based solutions, the addition of PVA created a thermodynamically stable system, as well as improved adhesion to substrate surfaces. By using chemical analysis methods such as measurements of electrical conductivity and viscosity, combined with optical microscopy and transmission electron microscopy (TEM) techniques, the interaction mechanisms between  $MnO_2$  and the PVA - water - ethanol system were clarified. This contributes to highlighting the role of PVA in maintaining colloidal stability and promoting uniform particle distribution. The results show that the  $MnO_2$ -PVA material achieved a maximum adsorption capacity of 50 mg/g, representing a significant improvement of 2.4 mg/g compared to the unmodified sample. The findings suggest that PVA is an effective additive for enhancing both the stability and functional performance of  $MnO_2$ -PVA materials for polluted water treatment.

Keywords: adsorption, dispersion, nano- $MnO_2$ , phosphate, polyvinyl alcohol.

Classification numbers: 1.4, 2.7, 2.9

\*Email: cuonglm@huce.edu.vn

## 1. Đặt vấn đề

Trong những thập niên qua,  $MnO_2$  được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như điện hóa, hấp phụ, xúc tác và oxy hóa. Nhiều nghiên cứu tập trung vào khả năng hấp phụ của  $MnO_2$  đối với các cation và anion gây ô nhiễm trong môi trường nước. Các tài liệu cho thấy  $MnO_2$  có khả năng hấp phụ mạnh các ion kim loại nặng như  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , và  $Hg^{2+}$  [1-5], các anion như asenat [6] và photphat [3, 5, 7]. Điều này làm cho  $MnO_2$  trở thành một vật liệu tiềm năng trong xử lý ô nhiễm nước.

Theo nghiên cứu của V. Valeika và cs (2006) [8],  $MnO_2$  không chỉ hoạt động như một vật liệu hấp phụ mà còn có khả năng xúc tác trong quá trình oxy hóa. Cụ thể, khí cacbon monoxit (CO) bị hấp phụ trên bề mặt  $MnO_2$  và được oxy hóa thành  $CO_2$ . Ở nhiệt độ  $25^\circ C$ , khoảng 8,66 cc CO được hấp phụ trên mỗi gram  $MnO_2$ , chứng tỏ khả năng ứng dụng trong xử lý khí thải. Ngoài ra,  $MnO_2$  cũng đã được nghiên cứu trong việc hấp phụ và xử lý các khí độc hại khác như  $H_2S$ , benzen, phenol.

Trong lĩnh vực xúc tác,  $MnO_2$  được sử dụng làm chất xúc tác chọn lọc và xúc tác quang cho nhiều phản ứng xử lý môi trường [9-11]. Nghiên cứu chỉ ra rằng oxy nguyên tử được hình thành trên bề mặt  $MnO_2$ , đóng vai trò quan trọng trong phản ứng oxy hóa này. Điều này mở ra tiềm năng sử dụng  $MnO_2$  trong xử lý khí thải công nghiệp và làm sạch môi trường [12, 13].

Về mặt tổng hợp,  $MnO_2$  có thể được điều chế thông qua hai phương pháp chính: điện phân và hóa học [7, 12, 14, 15]. Trong phương pháp hóa học, có thể sử dụng phương pháp ướt hoặc khô. Trong nghiên cứu này, nhóm nghiên cứu tập trung điều chế  $MnO_2$  nano từ  $KMnO_4$  và  $H_2O_2$  trong hệ PVA - nước - ethanol. Việc sử dụng PVA giúp cải thiện sự phân tán của các hạt  $MnO_2$  nano, đồng thời tạo ra hệ thống ổn định về mặt nhiệt động lực học.

Để đánh giá hiệu quả của vật liệu, nhóm nghiên cứu đã tiến hành khảo sát khả năng hấp phụ photphat của  $MnO_2$  nano khi không có PVA làm chất phân tán. Kết quả nghiên cứu được thực hiện thông qua phương pháp đo độ dẫn điện, độ nhớt, phân bố kích thước hạt của  $MnO_2$  trong hệ PVA - nước - ethanol. Kết quả này làm sáng tỏ cơ chế tương tác của  $MnO_2$  trong hệ phân tán, cũng như khẳng định vai trò quan trọng của PVA trong việc cải thiện hiệu suất hấp phụ của vật liệu.

Những nghiên cứu bổ sung, bao gồm: ứng dụng của  $MnO_2$  trong lưu trữ năng lượng, xúc tác quang hóa, xử lý nước thải tiếp tục củng cố vị thế của  $MnO_2$  như một vật liệu đa chức năng có giá trị trong các lĩnh vực công nghệ và môi trường.

## 2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

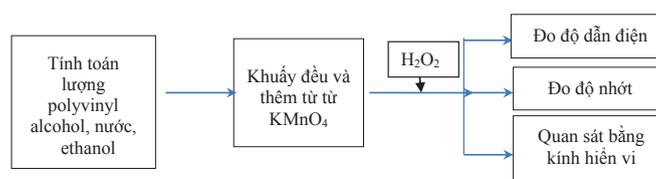
### 2.1. Hóa chất và thiết bị

**Hóa chất:** Là loại hoá chất tinh khiết dùng thí nghiệm:  $KMnO_4$ ,  $H_2O_2$ , cồn etylic 90<sup>0</sup> ( $C_2H_5OH$ ) và nước cất.

**Thiết bị:** Máy khuấy cơ, máy đo độ dẫn điện nhãn hiệu Oakton pH/CON 510 với khoảng đo từ 0,00-199,9 mS, độ chính xác  $\pm 1\%$ FS; máy đo độ nhớt rung chấn A&D SV-100, độ chính xác cao, độ lặp lại 1%; kính hiển vi Motic B1-220E với độ phóng đại 10, 40, 100 lần; cân phân tích JJ300, độ chính xác 0,001 g; TEM; tủ sấy và một số các dụng cụ, thiết bị khác.

### 2.2. Quy trình thí nghiệm

Quy trình thí nghiệm được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Quy trình thí nghiệm áp dụng trong nghiên cứu.

Tính toán lượng PVA cố định, nước và ethanol theo các tỷ lệ cho trước (tính theo khối lượng) với tổng khối lượng giữ không đổi là 100 g, sau đó được khuấy đều với tốc độ 6000 vòng/phút, và cho thêm  $KMnO_4$  đã định trước vào hệ. Tiếp tục khuấy đều, cho từ từ  $H_2O_2$  (lượng đã tính toán trước để phản ứng vừa đủ với  $KMnO_4$ ) đến khi có màu nâu đen là được. Sản phẩm thu được tiến hành xác định cấu trúc, tính chất bằng các phương pháp đo độ nhớt, độ dẫn điện, TEM.

### 2.3. Các phương pháp xác định hàm lượng photphat

Nồng độ  $PO_4^{3-}$  được xác định theo TCVN 6202:2008. Phản ứng giữa ion octophosphat và một dung dịch axit chứa molipdat và ion antimon tạo ra phức chất antimon phosphomolipdat. Khử phức chất bằng axit ascorbic tạo thành phức chất molipden màu xanh đậm. Đo độ hấp thụ màu của phức chất ở bước sóng 880 nm để xác định nồng độ ion photphat trong dung dịch [1].

### 2.4. Nghiên cứu khả năng hấp phụ photphat của vật liệu

Xác định dung lượng hấp phụ cực đại photphat trên vật liệu được tiến hành theo phương pháp tĩnh, dùng máy lắc, nồng độ ban đầu của photphat thay đổi từ 1 đến 200 mg/l, khối lượng vật liệu là 1 g, pH 7, ở nhiệt độ phòng khoảng 25°C. Nồng độ  $PO_4^{3-}$  được xác định theo TCVN 6202:2008.

Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu bằng phương trình đẳng nhiệt Langmuir:

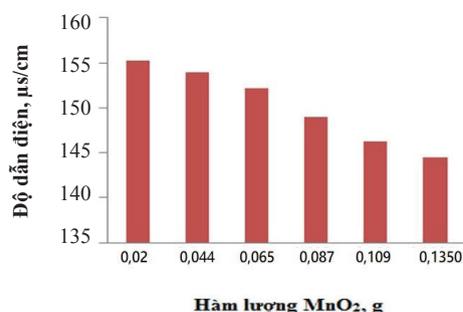
$$\frac{C_1}{C_s - b \cdot C_m} = \frac{1}{C_m} + \frac{C_1}{C_m} \quad (1)$$

trong đó:  $C_m$ : Dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g);  $C_s$ ,  $C_1$ : Dung lượng hấp phụ và nồng độ dung dịch tại thời điểm cân bằng; b: Hệ số của phương trình Langmuir (được xác định từ thực nghiệm). Đường biểu diễn  $C_1/C_s$  phụ thuộc vào  $C_1$  là đường thẳng có độ dốc  $1/C_m$  và cắt trục tung tại  $1/b \cdot C_m$ .

## 3. Kết quả và bàn luận

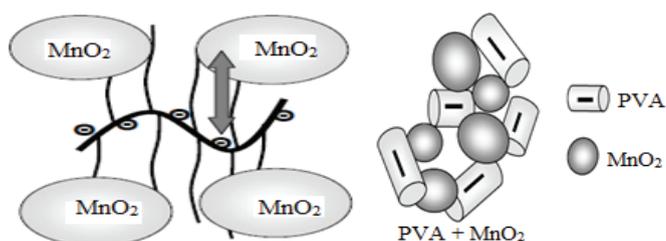
### 3.1. Ảnh hưởng của $MnO_2$ đến độ dẫn điện của hệ polyvinyl alcohol - nước - ethanol

Khảo sát sự phân tán của  $MnO_2$  tạo thành trong hệ chứa PVA - nước - ethanol với tỷ lệ cho trước (tính theo khối lượng). Lượng  $KMnO_4$  0,25 M thay đổi từ 1, 2, 3, 4, 5, 6 ml. Ảnh hưởng của hàm lượng  $MnO_2$  đến độ dẫn điện được trình bày trên hình 2.



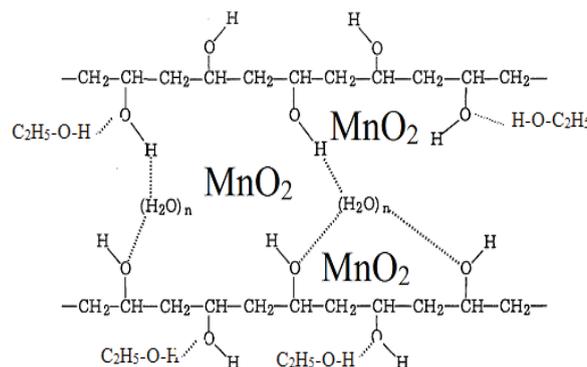
Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng  $MnO_2$  đến độ dẫn điện của hệ.

Kết quả cho thấy, ở tất cả các mẫu từ 1 đến 6 khi tăng dần khối lượng  $MnO_2$  tạo thành (từ 0,02 đến 0,1305 g) thì độ dẫn điện giảm dần. Điều này có thể do tương tác tĩnh điện và hiệu ứng cản trở không gian giữa  $MnO_2$  với PVA [9, 12, 15]. Sự phân tán  $MnO_2$  trong hệ với sự tương tác khác nhau được mô tả ở hình 3.



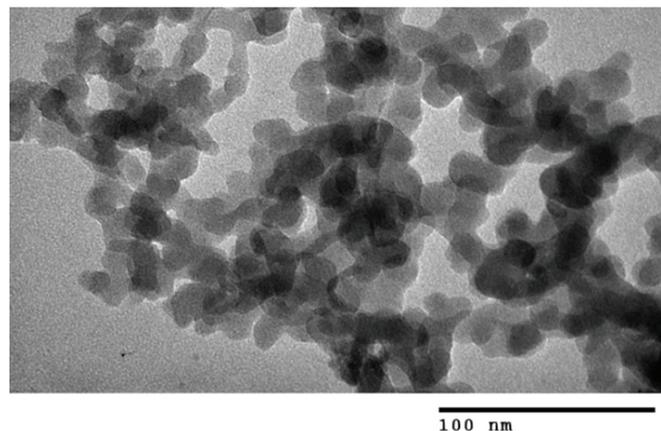
Hình 3. Tương tác tĩnh điện  $MnO_2$  và polyvinyl alcohol.

Trên bề mặt các tiểu phân  $MnO_2$  nano mang điện dương [6], sự tương tác tĩnh điện trái dấu dẫn đến các hạt  $MnO_2$  bị hấp phụ trên bề mặt PVA theo tương tác tĩnh điện hoặc cũng có thể các hạt  $MnO_2$  nằm trong các hốc trống được tạo bởi liên kết hydro giữa nước và PVA như hình 4.



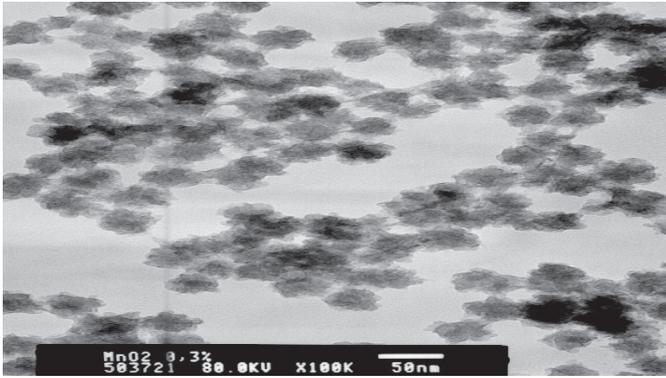
Hình 4. Tương tác không gian  $MnO_2$  và polyvinyl alcohol.

Tiến hành chụp ảnh TEM của hệ keo  $MnO_2$  tại Viện Vệ sinh Dịch tễ trung ương, kết quả được trình bày ở các hình 5 và 6.



Hình 5. Ảnh kính hiển vi điện từ truyền qua của mẫu có polyvinyl alcohol, phóng đại 100.000 lần.

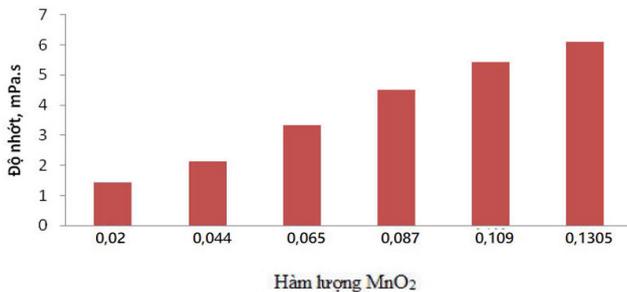
Từ ảnh TEM cho thấy, các hạt  $MnO_2$  có kích cỡ nanomet bám trên các chuỗi mạch PVA tạo thành những mạch xoắn dài. Điều này khác hẳn so với mẫu tổng hợp trước đó khi không có PVA (hình 6).



Hình 6. Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua khí không có polyvinyl alcohol với độ phóng đại 100.000 lần.

### 3.2. Ảnh hưởng của MnO<sub>2</sub> đến độ nhớt của hệ polyvinyl alcohol - nước - ethanol

Tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng của MnO<sub>2</sub> đến độ nhớt của hệ PVA - nước - ethanol cho thấy rằng, khi lượng MnO<sub>2</sub> tăng từ 0,02 đến 0,13 g (tương ứng với tỷ lệ KMnO<sub>4</sub> tăng từ 1 đến 6 ml), độ nhớt tăng gần 25%. Kết quả được trình bày trên hình 7.



Hình 7. Ảnh hưởng của hàm lượng MnO<sub>2</sub> đến độ nhớt của hệ.

Điều này được giải thích bằng sự hình thành lớp polyme bao quanh hạt MnO<sub>2</sub>, làm tăng độ cản trở không gian trong hệ. Theo K.M. Parida và cs (1981) [12], polyme PVA có khả năng tăng độ nhớt khi tương tác với oxit kim loại như MnO<sub>2</sub>. Ngoài ra, S.P. Mishra và cs (2027) [6] cũng nhận định rằng, độ nhớt tăng khi hệ oxit hydrat được phân tán tốt trong dung dịch, điều này giảm sự chuyển động tự do của ion [6]. Trong nghiên cứu này, độ nhớt cao nhất được quan sát là 6,5 mPa.s với tỷ lệ KMnO<sub>4</sub> cao nhất. Kết quả TEM ở các hình 5 và 6 cho thấy rằng, MnO<sub>2</sub> phân tán đồng đều trong polyme nhờ vai trò của PVA. M.I. Zaman và cs (2029) [14] khẳng định rằng, polyme tăng tính ổn định làm hạn chế tình trạng vón cục, giúp duy trì độ nhớt đồng nhất trong hệ.

Quá trình thí nghiệm cũng cho thấy, tỷ lệ nước/ethanol phù hợp là 1/2. Lượng MnO<sub>2</sub> nano phân tán tối đa trong hệ 100 g là 0,1305 g.

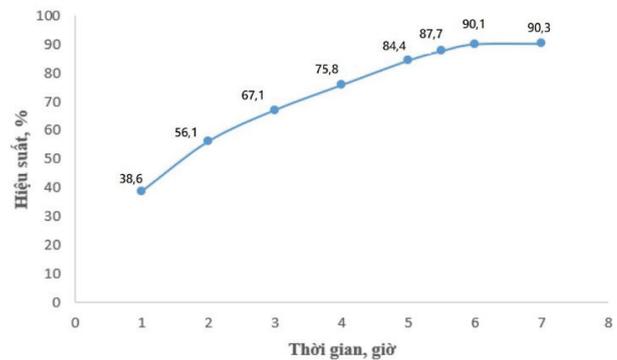
### 3.3. Khảo sát khả năng hấp phụ photphat của vật liệu

**Xác định thời gian cân bằng hấp phụ photphat:** Nồng độ đầu vào: 10 mg/l; khối lượng vật liệu: 1 g; thể tích dung dịch hấp phụ: 100 ml; thời gian hấp phụ: 1, 2, 3, 4, 5, 5,5, 6, 7 giờ. Kết quả khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Kết quả khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu.

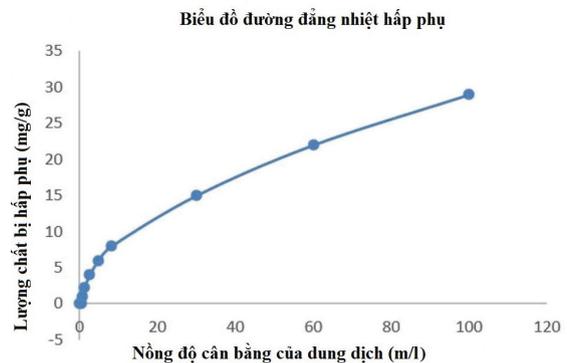
Thời gian (giờ)	1	2	3	4	5	5,5	6	7
Hiệu suất hấp phụ (%)	38,6	56,1	67,1	75,8	84,4	87,7	90,1	90,3

Từ đồ thị hình 8 có thể thấy, đến khoảng thời gian 6 giờ thì khả năng hấp phụ của vật liệu gần như đạt cân bằng. Vậy thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu là 6 giờ.

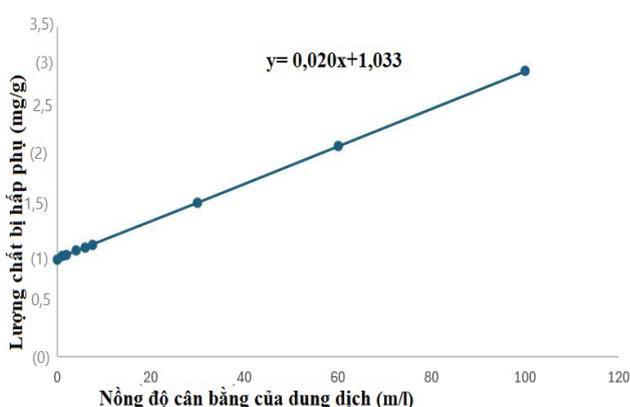


Hình 8. Đồ thị biểu diễn thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu.

**Xác định tải trọng hấp phụ cực đại photphat của vật liệu:** Kết quả các hình 9, 10 cho thấy, tải trọng hấp phụ cực đại ion photphat của vật liệu là 50,00 mg/g. Tải trọng này cao hơn 2,4 mg/g so với mẫu vật liệu không sử dụng phân tán PVA [2]. Điều này có thể do khi sử dụng PVA các hạt MnO<sub>2</sub> nano được phân tán đồng đều trên vật liệu này và không bị vón cục, dẫn đến tăng khả năng hấp phụ PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> của vật liệu hấp phụ.



Hình 9. Đường cong hấp phụ của vật liệu.



Hình 10. Đường xác định tải trọng hấp phụ của vật liệu.

#### 4. Kết luận

Các kết luận chính của nghiên cứu như sau: Đã tổng hợp được  $MnO_2$  kích thước 15 nm (có PVA) và 30 nm (không có PVA). PVA có vai trò làm phân tán các hạt  $MnO_2$  nano gắn lên mạch polyme hoặc cũng có thể nằm trong các hốc trống được tạo bởi PVA - nước - ethanol. Hàm lượng  $MnO_2$  tối đa có thể phân tán là 0,1305 g trong hệ 100 g hỗn hợp PVA - nước - ethanol; tạo được vật liệu có tải trọng hấp phụ ion photphat cao, cụ thể là 50 mg/g.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] L.M. Cuong, N.T. Uyen, N.T.T. Phuong (2013), "Synthesis and evaluation of arsenic (III) removal ability of nanometer-sized  $MnO_2$ -based material on silicagel, pyrolusite", *Journal of Chemistry*, **51(3AB)**, pp.311-314.

[2] L.M. Cuong, T.T.M. Nguyet, D.T.T. Ha, et al. (2020), "Synthesis and evaluation of phosphate and chromate adsorption capacity of nanosized manganese dioxide on silica gel substrate", *Journal of Analytical Chemistry, Physics and Biology*, **25(4)**, pp.120-125.

[3] S. Ling, R. Yuan, Y. Chai, et al. (2009), "Study on immunosensor based on gold nanoparticles/chitosan and  $MnO_2$  nanoparticles composite membrane/Prussian blue modified gold electrode", *Bioprocess Biosyst. Eng.*, **32(3)**, pp.407-414, DOI: 10.1007/s00449-008-0260-2.

[4] T. Takamatsu, M. Kawashima, M. Koyama (1985), "The role of  $Mn^{2+}$ -rich hydrous manganese oxide in the accumulation of arsenic in lake-sediments", *Water Res.*, **19(8)**, pp.1029-1032, DOI: 10.1016/0043-1354(85)90372-0.

[5] M. Kawashima, Y. Tainaka, T. Hori, et al. (1986), "Phosphate adsorption onto hydrous manganese (IV) oxide in the presence of divalent-cations", *Water Res.*, **20(4)**, pp.471-475, DOI: 10.1016/0043-1354(86)90195-8.

[6] S.P. Mishra, Vijaya (2007), "Removal behavior of hydrous manganese oxide and hydrous stannic oxide for Cs (I) ions from aqueous solutions", *Sep. Purif. Technol.*, **54(1)**, pp.10-17, DOI: 10.1016/j.seppur.2006.08.018.

[7] S.S. Tripathy, J.L. Bersillon, K. Gopal (2006), "Adsorption of  $Cd^{2+}$  on hydrous manganese dioxide from aqueous solutions", *Desalination*, **194 (1-3)**, pp.11-21, DOI: 10.1016/j.desal.2005.10.023.

[8] V. Valeika, K. Beleška, V. Valeikienė (2006), "Oxidation of sulphides in tannery wastewater by use of manganese (IV) oxide", *Polish J. of Environ. Stud.*, **15(4)**, pp.623-629.

[9] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, et al. (2010), "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review", *Journal of Hazardous Materials*, **177(1-3)**, pp.70-80, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.047.

[10] J. Huang, L. Peng, G. Zeng, et al. (2014), "Evaluation of micellar enhanced ultrafiltration for removing methylene blue and cadmium ion simultaneously with mixed surfactants", *Separation and Purification Technology*, **125**, pp.83-89, DOI: 10.1016/j.seppur.2014.01.020.

[11] Y. Wang, X. Zhang, X. He, et al. (2014), "In situ synthesis of  $MnO_2$  coated cellulose nanofibers hybrid for effective removal of methylene blue", *Carbohydrate Polymers*, **110**, pp.302-308, DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.04.008.

[12] K.M. Parida, S.B. Kanungo, B.R. Sant (1981), "Studies on  $MnO_2$  chemical-composition, microstructure and other characteristics of some synthetic  $MnO_2$  of various crystalline modifications", *Electrochim. Acta*, **26(3)**, pp.435-443, DOI: 10.1016/0013-4686(81)85033-5.

[13] D.M. Robinson, Y.B. Go, M. Mui, et al. (2013), "Photochemical water oxidation by crystalline polymorphs of manganese oxides: Structural requirements for catalysis", *Journal of The American Chemical Society*, **135(9)**, pp.3494-3501, DOI: 10.1021/ja310286h.

[14] M.I. Zaman, S. Mustafa, S. Khan, et al. (2009), "Effect of phosphate complexation on  $Cd^{2+}$  sorption by manganese dioxide (beta- $MnO_2$ )", *J. Colloid Interface Sci.*, **330(1)**, pp.9-19, DOI: 10.1016/j.jcis.2008.10.053.

[15] T.H. Le, T.H.A. Ngo, V.T. Doan, et al. (2019), "Preparation of manganese dioxide nanoparticles on laterite for methylene blue degradation", *Journal of Chemistry*, **2019**, DOI: 10.1155/2019/1602752.