

INVESTIGATION OF Mn-DOPED LAYERED DOUBLE HYDROXIDE CATALYSTS FOR THE TREATMENT OF METHYLENE BLUE-CONTAMINATED WASTEWATER

Tran Bao Chau¹, Nguyen Phan Truc Xuyen¹, Cap Hai Minh Nguyen¹, Huynh Thi Phuong Nhung¹, Vo Chau Ngoc Anh², Do Mai Nguyen³, Nguyen Vu Bao Chi⁴, Nguyen Khoa Thi Phuong⁵, Hoang Hien Y^{1,6}, Dao Anh Quang^{1*}

¹School of Engineering and Technology - Duy Tan University, ²University of Medicine and Pharmacy - Hue University,

³University of Sciences - Hue University, ⁴The International Faculty - Hue University,

⁵Quoc Hoc - Hue High School for the Gifted, ⁶Institute of Research and Development - Duy Tan University

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 24/10/2025	In this study, Mg-Al layered double hydroxides modified with manganese nanoparticles were successfully synthesized via a co-precipitation route and subsequently evaluated for their catalytic performance in the degradation of methylene blue. The structural and morphological characteristics of the synthesized materials were thoroughly characterized using X-ray diffraction and scanning electron microscopy, which confirmed the successful synthesis of the investigated material. The effect of varying manganese nanoparticle loadings on the catalytic efficiency was systematically investigated using an advanced oxidation system comprising bicarbonate and hydrogen peroxide. Among the different formulations tested, the material prepared with a molar ratio of Mg:Al:Mn = 0.15:0.05:12.5×10 ⁻⁴ exhibited the highest removal efficiency, achieving over 90% degradation of methylene blue within 35 minutes. Additionally, the catalyst demonstrated remarkable stability, maintaining consistent performance across at least six consecutive reaction cycles. The catalytic role of manganese-modified Mg-Al layered double hydroxides is clearly demonstrated by the experimental results obtained in this study, indicating their strong potential for application in the treatment of wastewater containing organic dyes from the textile dyeing industry.
Revised: 15/12/2025	
Published: 15/12/2025	
KEYWORDS	
Mn-Mg-Al LDH	
Advanced oxidation processes	
Methylene blue removal	
Catalytic oxidation	
Bicarbonate activated hydrogen peroxide	

NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG HỆ XÚC TÁC HYDROXIDE KÉP DẠNG LỚP CHỨA Mn-NANO ĐỂ XỬ LÝ XANH METHYLENE TRONG NƯỚC THẢI

Trần Bảo Châu¹, Nguyễn Phan Trúc Xuyên¹, Cap Hải Minh Nguyễn¹, Huỳnh Thị Phương Nhung¹, Võ Châu Ngọc Anh², Đỗ Mai Nguyễn³, Nguyễn Vũ Bảo Chi⁴, Nguyễn Khoa Thị Phương⁵, Hoàng Hiền Ý^{1,6}, Đào Anh Quang^{1*}

¹Trường Công nghệ - ĐH Duy Tân, ²Trường Đại học Y-Dược - ĐH Huế, ³Trường Đại học Khoa học - ĐH Huế,

⁴Khoa Quốc tế - ĐH Huế, ⁵Trường Trung học phổ thông chuyên Quốc học, Huế

⁶Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao - Đại học Duy Tân

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 24/10/2025	Trong nghiên cứu này, vật liệu hydroxide kép dạng lớp Mg-Al được biến tính bằng hạt nano mangan đã được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa và hoạt tính xúc tác được đánh giá thông qua quá trình xử lý chất màu xanh methylen. Cấu trúc của vật liệu được đặc trưng bởi nhiễu xạ tia X và hiển vi điện tử quét, qua đó xác nhận sự thành công của quá trình tổng hợp vật liệu đang được nghiên cứu. Ảnh hưởng của hàm lượng mangan nano đến hoạt tính xúc tác được khảo sát trong hệ oxy hóa nâng cao sử dụng bicacbonat và hydrogen peroxide. Kết quả cho thấy mẫu vật liệu được tổng hợp với tỉ lệ mol Mg:Al:Mn = 0,15:0,05:12,5×10 ⁻⁴ đạt hiệu quả loại bỏ cao nhất, trên 90% sau 35 phút, vật liệu xúc tác duy trì tính ổn định cao sau ít nhất 6 chu kỳ liên tục. Vai trò xúc tác của vật liệu hydroxide kép dạng lớp Mg-Al được biến tính bằng hạt nano mangan được xác nhận một cách rõ ràng thông qua các kết quả thực nghiệm trong nghiên cứu này, cho thấy tiềm năng ứng dụng trong xử lý nước thải có chứa các hợp chất màu hữu cơ phát sinh từ ngành công nghiệp dệt nhuộm.
Ngày hoàn thiện: 15/12/2025	
Ngày đăng: 15/12/2025	
TỪ KHÓA	
Mn-Mg-Al LDH	
Quá trình oxy hóa nâng cao	
Xử lý xanh methylen	
Oxy hóa xúc tác	
Hydroperoxit hoạt hóa bicacbonat	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.13846>

* Corresponding author. Email: daoanhquang@duytan.edu.vn

1. Giới thiệu

Ô nhiễm và khan hiếm nước đang kết hợp tạo nên khủng hoảng nước toàn cầu. Mỗi năm, khoảng 380 tỷ m³ nước thải được tạo ra, trong đó hơn 80% không được xử lý triệt để, gây suy giảm nguồn nước ngọt và đe dọa sức khỏe con người cũng như hệ sinh thái thủy sinh [1], [2]. Ngành dệt nhuộm là một trong những ngành có bề dày truyền thống ở nước ta, sự phát triển công nghiệp dệt may, da thuộc đã thải một lượng lớn nước thải ra môi trường. Nước thải dệt nhuộm chứa hàm lượng lớn chất màu hữu cơ bền vững, chất hoạt động bề mặt và kim loại nặng, gây màu, giảm độ thẩm thấu ánh sáng và cản trở quá trình quang hợp trong thủy sinh. Sự tồn tại lâu dài của các hợp chất này không chỉ làm suy giảm chất lượng nguồn nước mà còn gây độc cho hệ sinh thái và sức khỏe con người [3]. Các công nghệ xử lý truyền thống như bùn hoạt tính, lắng, hấp phụ hay lọc màng không thể phân hủy hoàn toàn các hợp chất hữu cơ phân cực cao, dẫn đến nguy cơ ô nhiễm thứ cấp [4]. Do đó, cần phát triển các công nghệ xử lý nước thải hiệu quả, bền vững và thân thiện môi trường để đối phó với thách thức này [1]. Công nghệ oxy hóa bậc cao (AOPs), với khả năng tạo ra các gốc tự do có tính oxy hóa mạnh, được xem là giải pháp tiềm năng nhằm xử lý triệt để các chất ô nhiễm hữu cơ bền [5]. Cơ chế phá hủy cấu trúc phân tử các hợp chất độc hại của AOPs bằng các gốc Oxy hóa hoạt tính (ROS) như gốc hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) gốc carbonate ($\cdot\text{CO}_3^-$, HCO_4^-) và gốc sulfate ($\cdot\text{SO}_4^-$), có tính oxy hóa mạnh. Dưới điều kiện lý tưởng, AOPs có thể khoáng hóa hoàn toàn các chất gây ô nhiễm thành các chất không độc hại như CO_2 và H_2O . Quá trình phân hủy hợp chất độc hại có thể bao gồm nhiều giai đoạn trong đó có quá trình hấp phụ và sau đó là quá trình oxy hóa – khử hóa học. Quá trình oxy hóa nhằm chuyển đổi các hợp chất ô nhiễm thành cacbon đioxit, nước và các hợp chất vô cơ khác, biến đổi chất ô nhiễm thành các sản phẩm vô hại [4], [5]. Do đó, AOPs không những nổi bật với hiệu quả phân hủy cao đối với các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy, vận hành dễ dàng, tiêu thụ năng lượng ít hơn, mà còn tạo ra ít bùn thải hơn so với các công nghệ truyền thống [2]. Trong các AOPs dựa trên tác nhân oxy hóa hydrogen peroxide H_2O_2 đặc biệt là quá trình Fenton truyền thống $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, hiệu quả phản ứng thường bị giới hạn trong điều kiện pH hẹp (2–4) do các tác nhân Fenton bị kết tủa trong môi trường trung tính và môi trường kiềm [2], [4]. Fenton cũng là một phương án có nhiều hạn chế do thiết bị cho quá trình này phải vận hành trong điều kiện ăn mòn, đồng thời việc điều chỉnh pH thấp cho lượng nước lớn sẽ là áp lực chi phí vận hành đáng kể, thậm chí khó chấp nhận được. Việc sử dụng các xúc tác rắn dễ thể như Cu, Co, Fecó thể giúp giảm hạn chế về điều kiện pH và ngăn ngừa sự kết tủa kim loại. Tuy nhiên, các giải pháp này vẫn chưa thật sự tối ưu khi mà chúng có thể đi vào nước và gây ô nhiễm thứ cấp [6]. Hệ Bicarbonate Activated Hydrogen Peroxide (BAP) được Robbins và Drago giới thiệu lần đầu vào năm 1997 với mục tiêu oxy hóa các chất ô nhiễm trong nước [7]. Cơ chế của hệ dựa trên việc sử dụng ion bicarbonate (HCO_3^-) để hoạt hóa H_2O_2 , hình thành peroxymonocarbonate (HCO_4^-) — một tác nhân oxy hóa mạnh có khả năng hoạt động hiệu quả trong điều kiện pH trung tính đến kiềm yếu (pH 6–9) [8]. Trong quá trình này, HCO_3^- không chỉ đóng vai trò chất hoạt hóa mà còn là hệ đệm, giúp ổn định pH, tăng hiệu quả phân hủy H_2O_2 và duy trì độ bền xúc tác [3], [6]. Ngoài ra, H_2O_2 được xem là chất oxy hóa “xanh” do thân thiện với môi trường, dễ xử lý và chỉ tạo ra nước sau phản ứng, đồng thời có chi phí thấp. Nhờ những ưu điểm đó, hệ BAP đã được ứng dụng rộng rãi trong xử lý nước thải, đặc biệt là khử màu và phân hủy các thuốc nhuộm hữu cơ như methylene blue (MB), Acid Red và các thuốc nhuộm azo [6]. Trong số đó, MB thường được lựa chọn làm chất ô nhiễm mô hình do tính bền, khó phân hủy sinh học và độc tính cao. Đây là thuốc nhuộm cationic phổ biến trong dệt nhuộm, sản xuất giấy, mực in, y dược và nuôi trồng thủy sản, nhưng có thể gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sinh vật thủy sinh và sức khỏe con người ngay cả ở nồng độ thấp [9]. Do đó, MB thường được sử dụng làm hợp chất đại diện để đánh giá hiệu quả xử lý của các hệ oxy hóa nâng cao, trong đó có hệ BAP. Trong số các vật liệu xúc tác, hydroxit kép dạng lớp (LDH) nổi bật nhờ cấu trúc lớp bền vững, khả năng thay thế hoặc xen cài cation kim loại và tính linh hoạt trong điều chỉnh cấu trúc [10]. Để nâng cao khả năng xử lý các hợp chất hữu cơ khó phân hủy trong nước thải, nhiều hệ LDH đã được cải tiến bằng cách pha tạp các kim loại chuyển tiếp như Ni, Cu, Co, Fe, Cr và Mn [11]. Trong đó, Jicheng Rui [12] đã sử dụng Mn để pha tạp vào Mg-Al LDH nhằm xúc tiến

quá trình hoạt hóa peroxydisulfate (PDS) cho phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ, cho thấy hiệu suất xúc tác phụ thuộc mạnh vào tỷ lệ Mn trong cấu trúc LDH. Tuy nhiên, các nghiên cứu tương tự đối với hệ Mn-Mg-Al LDH trong phản ứng BAP vẫn còn hạn chế, đặc biệt về mối liên hệ giữa hình thái cấu trúc và hoạt tính xúc tác. Mn là nguyên tố phổ biến với hoạt tính xúc tác mạnh nhờ khả năng biến đổi linh hoạt giữa các trạng thái hóa trị $Mn^{2+}/Mn^{3+}/Mn^{4+}$, cho phép xúc tiến chu trình chuyển electron và tạo ra các gốc oxy hóa mạnh (ROS) thông qua cả cơ chế gốc và phi gốc. Tuy nhiên, việc sử dụng Mn tự do với lượng lớn có thể gây lo ngại về độc tính môi trường. Do đó, việc cố định Mn lên khung LDH không chỉ giúp hạn chế phát tán kim loại mà còn tăng hiệu quả phản ứng và khả năng thu hồi xúc tác. Nghiên cứu này tập trung vào việc tổng hợp và đánh giá đặc trưng cấu trúc, hoạt tính xúc tác của vật liệu Mg-Al-Mn LDH trong xử lý chất màu methylene blue (MB), hướng tới phát triển một hệ xúc tác hiệu quả, bền vững và thân thiện môi trường cho ứng dụng xử lý nước thải.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu, hóa chất và dụng cụ

Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này thuộc nhóm hoá chất cho phân tích và được pha chế bằng nước cất 2 lần. Natri hydroxit ($NaOH$, $\geq 97\%$), natri cacbonat (Na_2CO_3 , $\geq 99\%$), magie nitrat hexahydrat ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $\geq 99\%$), nhôm nitrat nonahydrat ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $\geq 98\%$) và mangan sulfat monohydrat ($MnSO_4 \cdot H_2O$, $\geq 98\%$) được mua từ hãng Xilong (Trung Quốc). Các thiết bị chính sử dụng trong tổng hợp vật liệu bao gồm: cân phân tích Entris (Đức), máy khuấy cơ Daihan Scientific (Hàn Quốc), lò nung điện Nabertherm (Đức) và tủ sấy Memmert (Đức).

2.2. Quy trình chế tạo Mg-Al LDH

Vật liệu Mg-Al LDH được tổng hợp với tỉ lệ mol Mg^{2+}/Al^{3+} bằng phương pháp kết tủa đồng. Dung dịch $Mg(NO_3)_2$ 0,15 M và $Al(NO_3)_3$ 0,05 M được nhỏ giọt vào dung dịch Na_2CO_3 0,6 M (tỉ lệ 1:1), khuấy ở 200 vòng/phút và duy trì pH ≈ 11 bằng $NaOH$ 1,0 M. Hỗn hợp được ủ 24 giờ ở nhiệt độ phòng để ổn định cấu trúc kết tủa, sau đó lọc, sấy ở $80^\circ C$ trong 24 giờ và nung ở $500^\circ C$ trong 12 giờ để thu được Mg-Al LDH dùng cho các thí nghiệm xúc tác [13].

2.3. Quy trình chế tạo Mn-Mg-Al LDH

Vật liệu Mg-Al-Mn LDH với các hàm lượng Mn khác nhau được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Dung dịch chứa $Mg(NO_3)_2$ (0,15 M), $Al(NO_3)_3$ (0,05 M) và $MnSO_4 \cdot H_2O$ ($7,5 \times 10^{-4}$ – 15×10^{-4} M) được nhỏ giọt vào dung dịch Na_2CO_3 0,6 M (tỷ lệ thể tích 1:1) trong khi khuấy liên tục ở nhiệt độ phòng, duy trì pH ≈ 11 bằng $NaOH$ 1,0 M. Hỗn hợp được ủ 24 giờ ở nhiệt độ phòng để ổn định cấu trúc kết tủa, sau đó lọc, sấy ở $80^\circ C$ và nung ở $500^\circ C$ trong 12 giờ để thu các mẫu Mg-Al-Mn LDH, ký hiệu lần lượt là Mg-Al LDH, Mg-Al-Mn-7,5, Mg-Al-Mn-10, Mg-Al-Mn-12,5 và Mg-Al-Mn-15 [12], [13].

2.4. Đặc trưng cấu trúc và hình thái của vật liệu

Thành phần pha tinh thể của Mg-Al LDH và Mg-Al-Mn LDH được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng thiết bị Rigaku SmartLab diffractometer, Cu K α ($\lambda = 1,5406$ Å). Hình thái học và kích thước hạt của các vật liệu được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị Vega3 -Tescan, Czech.

2.5. Thí nghiệm xử lý ô nhiễm chất hữu cơ trong nước

2.5.1. Thí nghiệm khả năng xử lý chất màu MB của hệ BAP trên xúc tác

Khả năng phân hủy MB của hệ phản ứng BAP được khảo sát trên các xúc tác Mg-Al LDH và Mg-Al-Mn LDH. Cụ thể, 0,03 g xúc tác được phân tán trong 30 mL dung dịch MB (100 mg/L) chứa 6,7 mL $NaHCO_3$ và khuấy 30 phút ở nhiệt độ phòng. Phản ứng được khởi đầu bằng cách

thêm 1 mL H_2O_2 . Cứ sau mỗi 5 phút, lấy 1 mL dung dịch, pha loãng bằng nước cất và đo phổ UV-Vis (400–750 nm) để xác định nồng độ MB còn lại dựa trên đỉnh hấp thụ tại 664 nm.

2.5.2. Thí nghiệm xác định vai trò của các thành phần trong hệ phản ứng

Để xác định vai trò của các thành phần trong hệ phản ứng, các thí nghiệm nghiên cứu khả năng xử lý chất màu MB được tiến hành tương tự nhưng bao gồm: Hệ phản ứng xử lý MB bằng BAP không sử dụng xúc tác; Hệ phản ứng xử lý MB bằng H_2O_2 , xúc tác Mg-Al-Mn LDH (không có $NaHCO_3$); Hệ phản ứng xử lý MB bằng $NaHCO_3$, xúc tác Mg-Al-Mn LDH (không có H_2O_2).

2.5.3. Thí nghiệm xác định độ bền xúc tác

Để xác định độ bền xúc tác, thí nghiệm được thực hiện tương tự, mỗi vòng lặp thí nghiệm là 20 phút. Sau mỗi 20 phút phản ứng của hệ, một lượng 5 mL MB 600 mL, 6,7 mL $NaHCO_3$, 1 mL H_2O_2 được thêm vào hệ phản ứng để lặp lại điều kiện tương tự ban đầu.

2.5.4. Tính toán hiệu suất phản ứng

Hiệu suất (E, %) của phản ứng xử lý chất màu MB được tính theo các công thức sau:

$$E = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó: A_0 và A_t lần lượt là mật độ quang của MB trước và tại thời điểm t khi xử lý.

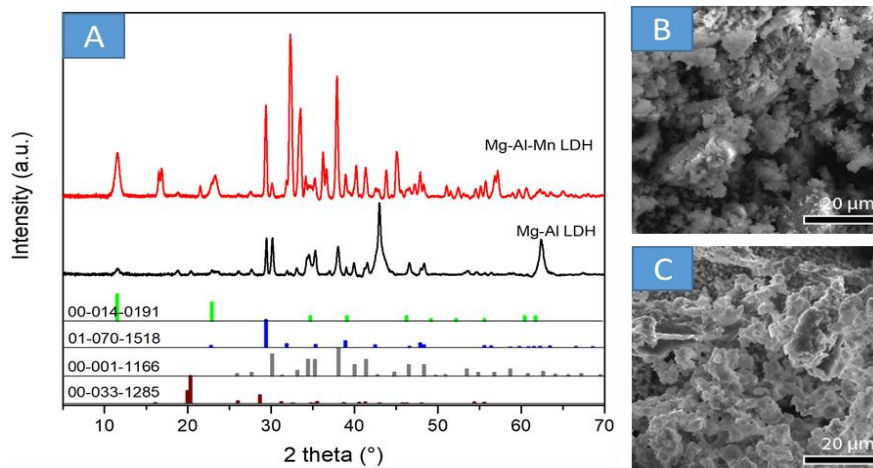
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Xác định các đặc trưng của vật liệu xúc tác

Cấu trúc của vật liệu Mg-Al LDH và Mg-Al-Mn LDH được đặc trưng bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD) như thể hiện trong Hình 1A. Cả hai mẫu đều thể hiện cấu trúc LDH đặc trưng với anion carbonate (CO_3^{2-}) xen kẽ, được xác nhận bởi khoảng cách lớp d_{003} gần với mẫu Hydrotalcite tham chiếu (JCPDS 00-014-0191). Trong đó các đỉnh nhiễu xạ 2 theta tại khoảng $11,6^\circ$; $34,5^\circ$; $43,0^\circ$; $62,4^\circ$ tương ứng với các đỉnh (003); (009); (015); (110). Qua tính toán dựa trên thông số nhiễu xạ, khoảng cách lớp d_{003} của vật liệu Mg-Al LDH là 7,620 Å, hằng số c là 22,86 Å, hằng số a là 2,978 Å. Điều này cũng xác nhận vật liệu có cấu trúc cơ bản là dị thể kép dạng lớp (LDH), hệ tinh thể mặt thoi (Rhombohedral), tương đồng với Hydrotalcite JCPDS 00-014-0191 [14]. Khi tính toán trên dữ liệu XRD của Mg-Al LDH, giá trị d_{110} là 1,489 Å trong khi kích thước tinh thể (áp dụng công thức Scherrer cho giá trị đỉnh 003) là 20,05 nm. Kích thước tinh thể cho thấy mẫu có kích thước tinh thể nhỏ kết tinh dọc theo phương c. Tính toán trên đỉnh (110) cho thấy kích thước tinh thể mặt trong ab là khoảng 34,8 nm lớn hơn so với chiều dày, đây là đặc trưng của cấu trúc LDH với hình dạng đĩa mỏng. Các đỉnh nhiễu xạ khác được gán cho các tinh thể $NaNO_3$ (Nitratine, JCPDS 01-070-1518), Na_2CO_3 (JCPDS 00-001-1166) và $Na_2S_2O_3$ (JCPDS 00-033-1285) là các tinh thể hình thành do sự tham gia của các hóa chất là nguyên liệu ban đầu để điều chế LDH.

Trong khi đó, khi có sự tham gia của Mn, vật liệu Mg-Al-Mn LDH có hằng số c là 22,99 Å, hằng số a là 3,054 Å, các vị trí đỉnh (003) và đỉnh (110) tại 2 theta là $11,54^\circ$ và $10,60^\circ$ [15]. Giá trị a Mg-Al-Mn LDH lớn hơn đáng kể so với Mg-Al LDH chứng tỏ Mn^{2+} đã tham gia trực tiếp vào cấu trúc lớp của LDH. Trong khi đó, sự mở rộng nhẹ của lớp hydroxide ($d_{003} = 7,662$ Å) có thể do Mn^{2+} đã ảnh hưởng gián tiếp đến khoảng cách lớp. Ngoài ra, đỉnh $32,3^\circ$ của Mg-Al-Mn LDH hiển thị rất mạnh, chứng tỏ sự pha tạp vô cơ kết tinh của Mn trong tinh thể rất mạnh, khác biệt so với các LDH thông thường. Ngoài ra các đỉnh đặc trưng tại vị trí $52,5^\circ$ và $55,8^\circ$ là ước tính cho pha (422) và (511) của MnO_2 thể hiện các tinh thể nano MnO_2 hình thành ở trạng thái không liên kết vào trong mặt LDH mà có thể gắn trên mặt chứng tỏ cấu trúc pha tạp đa pha của Mg-Al-Mn LDH. Độ dày tinh thể theo phương c (003) của Mg-Al-Mn LDH theo tính toán là 15,0 nm, trong khi kích thước mặt trong ab là 14,7 nm, đặc trưng cho cấu trúc lớp của LDH đã được tạo thành hoàn chỉnh. Ảnh chụp SEM cho thấy vật liệu Mg-Al LDH (Hình 1B) được hình thành với các

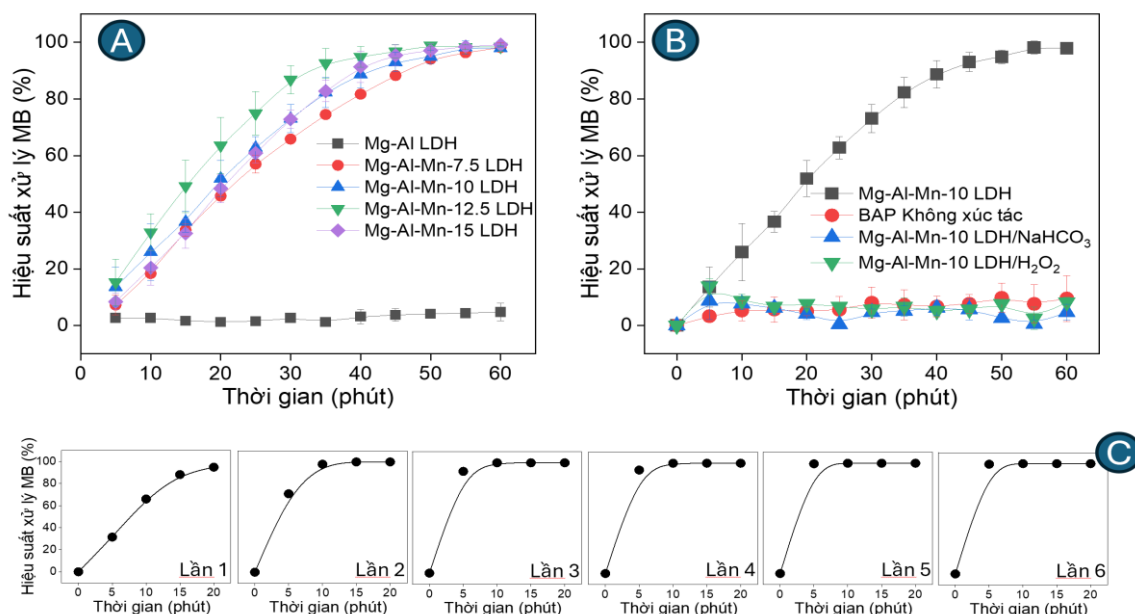
cấu trúc tấm/lớp có kích thước vài nanometer xếp lại với nhau thành những cụm hạt lớn xốp đặc trưng cho các LDH. Trong khi với sự tham gia của Mn (Hình 1C), vật liệu Mg-Al-Mn LDH có sự thay đổi đáng kể về hình thái. Cấu trúc Mg-Al-Mn dường như đồng đều hơn và tạo thành những tấm lớn hơn kết tụ thành lớp một cách đồng đều. Các tấm LDH hình hoa kích thước dưới 20 nm được xếp đan xen theo chiều ngang đều đặn. Cấu trúc này có khả năng gia tăng độ xốp và diện tích bề mặt hỗ trợ cho sự khuếch tán của các chất ô nhiễm. Việc thay đổi hình thái này cũng chứng minh sự tham gia của Mn vào trong cấu trúc của LDH là đáng kể. Điều này cũng chứng minh phương pháp đồng kết tủa đáp ứng yêu cầu tạo thành cấu trúc nano của Mg-Al-Mn LDH.



Hình 1. Phổ XRD của Mg-Al LDH, Mg-Al-Mn LDH (A) và ảnh SEM của Mg-Al LDH (B), và Mg-Al-Mn LDH (C)

3.2. Khả năng xử lý MB của phản ứng BAP trên các chất xúc tác

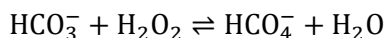
Khả năng xử lý chất màu MB trên các hệ xúc tác có sự tham gia của Mg-Al LDH và Mg-Al-Mn-x LDH được biểu thị trong Hình 2A. Trong đó, hiệu suất oxy hóa xử lý màu được tiến hành trong khoảng thời gian 60 phút, tính từ thời điểm H_2O_2 bắt đầu được bơm vào hệ.



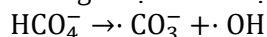
Hình 2. Hiệu suất khử màu MB của phản ứng BAP trên các chất xúc tác (A), với các thành phần hệ phản ứng khác nhau (B), và hiệu quả xử lý sau 6 vòng lặp (C)

Kết quả thu được cho thấy rằng, trong trường hợp hệ BAP được xúc tác bởi Mg-Al LDH, đường biểu diễn hiệu suất xử lý MB gần như là một đường thẳng nằm ngang, cho thấy tốc độ phân hủy MB là cực kỳ chậm trong suốt 60 phút. Mặc dù bản thân Mg-Al LDH thể hiện vai trò rất tốt trong phản ứng AOPs, ví dụ như phản ứng Fenton-like [13]. Tuy nhiên trong hệ BAP thì chất xúc tác này tỏ ra kém hiệu quả. Trên thực tế, nhiều báo cáo cho thấy “LDH thuần” đôi khi ít có khả năng tạo ra radical, từ đó ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý [12]. Hiệu năng này sẽ được cải thiện đáng kể khi trong cấu trúc LDH được tích hợp thêm các kim loại chuyển tiếp [16], [17]. Đúng như vậy, khi có sự tham gia của Mg-Al-Mn-x LDH, hiệu suất phản ứng trở nên vượt trội. Sau gần 40 phút phản ứng, 80% MB trong dung dịch đã bị loại bỏ. Tất cả các thí nghiệm đều cho thấy tốc độ phản ứng nhanh, đặc trưng bởi đường cong dốc trong giai đoạn đầu, cho thấy quá trình phân hủy xảy ra hiệu quả trong thời gian ngắn. Kết quả của chúng tôi vượt trội so với nghiên cứu trước đây sử dụng Zn-Al LDH, vốn chỉ loại bỏ được 78% MB sau thời gian xử lý kéo dài tới 100 phút [18]. Với khoảng thời gian tương tự, hiệu suất xử lý MB chỉ đạt 60% khi có mặt Mg-Al LDH biến tính bề mặt [19]. Việc đưa Mn vào hệ xúc tác đã chứng minh vai trò của Mn là trung tâm hoạt động chính của LDH để kích hoạt AOP của hệ BAP. Với hiệu suất xử lý chất màu như MB gần như hoàn toàn trong điều kiện phòng, các vật liệu Mg-Al-Mn-x LDH đã cho thấy tiềm năng lớn để ứng dụng trong xử lý nước thải công nghiệp chứa thuốc nhuộm và các chất ô nhiễm hữu cơ khác như một công nghệ an toàn thân thiện với môi trường. Khi so sánh hiệu quả giữa các chất xúc tác, chúng tôi nhận thấy Mg-Al-Mn-7,5 LDH có hiệu quả xúc tác thấp nhất, có thể do mật độ tâm xúc tác Mn còn hạn chế dẫn đến tốc độ phản ứng chưa cao. Khi số lượng tâm xúc tác tăng lên, tốc độ phản ứng cũng tăng lên rõ rệt. Cụ thể, trong 20 phút đầu, hiệu suất khử màu MB là 48,7%, 51,9% và 63,9% lần lượt đối với các mẫu xúc tác Mg-Al-Mn-7,5 LDH, Mg-Al-Mn-10 LDH, Mg-Al-Mn-12,5 LDH. Tuy nhiên, khi tỷ lệ Mn cao hơn nữa, cụ thể ở mẫu xúc tác Mg-Al-Mn-15 LDH, hiệu suất phản ứng có xu hướng giảm mạnh (48,4%) tương đương với hiệu suất thu được của Al-Mn-7,5 LDH. Điều này có thể do khi nồng độ tâm xúc tác quá cao, các hạt Mn có thể kích thích cho các gốc tự do mà mình đã sinh ra tự phản ứng với nhau (tự tiêu thụ gốc tự do) làm giảm hiệu suất phản ứng. Đây là hiện tượng thường xuyên bắt gặp trong các hệ AOPs và đã được đề cập trong khá nhiều nghiên cứu về hệ AOPs, đặc biệt là các hệ phản ứng Fenton-like [20], [21]. Trong nghiên cứu này, hiệu ứng “tái kết hợp gốc tự do” được củng cố một lần nữa khi từ phút thứ 35 của thí nghiệm, khi số lượng gốc tự do bắt đầu suy giảm, hiện tượng tự tiêu thụ gốc tự do không còn có ưu thế đáng kể thì tốc độ phản ứng làm mất màu MB ở mẫu Mg-Al-Mn-15 LDH lại tăng lên vượt trội hơn so với thí nghiệm ở mẫu Mg-Al-Mn-10 LDH. Trong suốt quá trình phản ứng, tốc độ phản ứng của hệ chứa xúc tác Mg-Al-Mn-12,5 LDH thể hiện hiệu quả tối ưu, khi đạt hiệu suất hơn 90% ở khoảng 35 phút phản ứng. Mặc dù hoạt tính rất cao, các thí nghiệm cho thấy độ lệch chuẩn cao trong giai đoạn động học, đặc biệt từ 10 đến 40 phút cho thấy, khả năng phản ứng ở giai đoạn này là mạnh mẽ nhưng cũng phụ thuộc nhiều vào điều kiện thí nghiệm, cần phải có những khảo sát sâu hơn để có được cái nhìn toàn diện về động học của phản ứng xúc tác. Trong các thí nghiệm tiếp theo, khi theo dõi hiệu suất khử màu MB trên các hệ phản ứng đối chứng, vai trò của các thành phần trong hệ được chứng minh một cách rõ ràng. Đối với hệ BAP không sử dụng xúc tác, quá trình xử lý MB vẫn diễn ra, nhưng hiệu suất phản ứng không cao (Hình 2B). Bản thân hệ BAP cũng tạo một lượng nhỏ gốc tự do như carbonate radical $\cdot\text{CO}_3^-$ khi tương tác giữa H_2O_2 và HCO_3^- . Tuy nhiên các gốc tự do này không được duy trì nếu không có chất xúc tác, dẫn đến hiệu suất xử lý chưa được tối ưu [22], sự suy giảm nồng độ MB không rõ rệt. Trong khi đó, khi không bổ sung NaHCO_3 , hệ xử lý MB có thể được kích hoạt nhẹ trong khoảng 2 phút đầu, đây là kết quả của phản ứng Fenton-like. Tuy nhiên hệ này cũng không được duy trì bền vững, cho nên càng về sau hiệu quả oxy hóa MB càng giảm. Về mặt lý thuyết, Hệ H_2O_2 được hoạt hóa bằng bicarbonate (BAP) có khả năng tự tạo ra các ROS mà không cần xúc tác kim loại. Bicarbonate phản ứng với H_2O_2 trong một phản ứng cân bằng thuận nghịch để tạo ra peroxymonocarbonate (HCO_4^-). HCO_4^- có tốc độ phản ứng với các phân tử mục tiêu (MB) nhanh hơn từ 100 đến 500 lần so với H_2O_2 , vì thế nó có thể tham gia vào quá trình oxy hóa

không gốc tự do. Tuy nhiên, là một phản ứng thuận nghịch, nên hệ BAP gặp nhiều hạn chế khi phân hủy chất màu.



Khi có mặt trung tâm xúc tác Mn (trong Mg-Al-Mn-x LDH), liên kết peroxide (O – O) trong H_2O_2 và HCO_4^- dễ dàng bị phá vỡ để sinh ra các ROS có tính oxy hóa cao hơn như gốc carbonate CO_3^- và gốc perhydroxyl ($\cdot\text{OH}$). Đồng thời, với hóa trị linh hoạt, Mn dễ dàng liên tục chuyển đổi trạng thái hóa trị để đảm bảo quá trình sinh gốc tự do liên tục.



Các ROS như $\cdot\text{CO}_3^-$, $\cdot\text{OH}$ có khả năng phản ứng mạnh mẽ, phá hủy cấu trúc của chất màu MB, thông qua cơ chế này làm tăng hiệu quả của phản ứng. Tóm lại quá trình phân hủy MB diễn ra theo cơ chế oxy hóa nâng cao, trong đó Mg–Al–Mn LDH xúc tác cho sự phân hủy H_2O_2 tạo ra các gốc hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) và superoxide ($\cdot\text{O}_2^-$) có tính oxy hóa mạnh. Các gốc này phá vỡ cấu trúc vòng thơm của MB, dẫn đến quá trình khoáng hóa thành CO_2 và H_2O . Sự có mặt của Mn trong cấu trúc LDH làm tăng mật độ tâm hoạt động và thúc đẩy sự hình thành gốc oxy hóa, giúp vật liệu Mg–Al–Mn LDH đạt hiệu suất xử lý cao hơn so với Mg–Al LDH thuần.

3.3. Độ bền xúc tác

Kết quả ở Hình 2C cho thấy tốc độ phản ứng trên xúc tác Mg-Al-Mn-10 LDH tăng dần qua các chu kỳ phản ứng lặp lại trong 120 phút. Trong chu kỳ đầu tiên, hệ xúc tác cần một giai đoạn khởi động để kích hoạt và hình thành các gốc oxy hóa mạnh, chủ yếu do quá trình thiết lập cân bằng giữa các trạng thái hóa trị $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ và tạo ra các tâm hoạt động bề mặt trên LDH [23]. Ở các chu kỳ tiếp theo, khi các tâm xúc tác đã đạt trạng thái ổn định, sự tái tạo gốc oxy hóa trung gian (HCO_4^-) diễn ra nhanh hơn, giúp phản ứng bắt đầu gần như ngay lập tức với hiệu suất cao [24]. Đáng chú ý, xúc tác duy trì hiệu suất xử lý ổn định qua nhiều lần sử dụng mà không có dấu hiệu suy thoái hoặc nhiễm độc xúc tác, chứng tỏ tính bền vững và khả năng tái tạo gốc tự do vượt trội của vật liệu. Hệ phản ứng đạt trạng thái ổn định sau khoảng 50 phút, khi tốc độ tạo và tiêu thụ gốc tự do đạt cân bằng, cho phép phân hủy hoàn toàn MB ngay khi được bổ sung. Những kết quả này khẳng định tiềm năng của Mg-Al-Mn LDH như một xúc tác hiệu năng cao, ổn định và bền vững cho hệ BAP.

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã chứng minh hiệu quả vượt trội của hệ xúc tác dị thể Mg–Al–Mn LDH trong xử lý chất màu xanh methylene (MB) thông qua quá trình BAP. Vật liệu được tổng hợp thành công với cấu trúc hydrotalcite pha tạp Mn^{2+} và các tinh thể MnO_2 nano gắn trên bề mặt, tạo hình thái dạng hoa đồng đều và tăng đáng kể hoạt tính xúc tác. Mn đóng vai trò là trung tâm hoạt động chính, thúc đẩy sự hình thành ROS mạnh trong quá trình kích hoạt hệ BAP. Hệ Mg–Al–Mn–12,5 LDH đạt hiệu suất loại bỏ MB trên 90% sau 35 phút, đồng thời thể hiện độ bền và ổn định cao sau nhiều chu kỳ phản ứng, không có dấu hiệu suy thoái hoặc độc xúc tác. Những kết quả này khẳng định Mg–Al–Mn LDH là vật liệu xúc tác tiềm năng, hiệu năng cao và bền vững cho xử lý nước thải công nghiệp bằng công nghệ BAP.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] E. O. Atakpa *et al.*, “Hybrid layered double hydroxide–bacteria systems for wastewater treatment: Toward tunable bio-inorganic interfaces and environmental remediation,” *Sci. Total Environ.*, vol. 1002, 2025, Art. no. 180575.
- [2] L. Li *et al.*, “A systematic review on percarbonate-based advanced oxidation processes in wastewater remediation: From theoretical understandings to practical applications,” *Water Res.*, vol. 259, 2024, Art. no. 121842.
- [3] L. Ge *et al.*, “Layered double hydroxide based materials applied in persulfate based advanced oxidation processes: Property, mechanism, application and perspectives,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 424, 2022, Art. no. 127612.

- [4] A. E. Gahrouei, S. Vakili, A. Zandifar, and S. Pourebrahimi, "From wastewater to clean water: Recent advances on the removal of metronidazole, ciprofloxacin, and sulfamethoxazole antibiotics from water through adsorption and advanced oxidation processes (AOPs)," *Environ. Res.*, vol. 252, 2024, Art. no. 119029.
- [5] A. Faggiano, A. B. Martínez-Piernas, M. Ricciardi, O. Motta, A. Fiorentino, and A. Proto, "A chemometric approach to the interaction of hydrogen peroxide and thermally activated persulfate in the removal of aromatic compounds," *J. Environ. Manage.*, vol. 373, 2025, Art. no. 123957.
- [6] H. Pan, Y. Gao, N. Li, Y. Zhou, Q. Lin, and J. Jiang, "Recent advances in bicarbonate-activated hydrogen peroxide system for water treatment," *Chem. Eng. J.*, vol. 408, 2021, Art. no. 127332.
- [7] G. Zhang *et al.*, "Freezing-enhanced degradation of naproxen by bicarbonate activated hydrogen peroxide: Performance and mechanisms," *Chem. Eng. J.*, vol. 514, Jun. 2025, Art. no. 163373.
- [8] A. Jawad, Z. Chen, and G. Yin, "Bicarbonate activation of hydrogen peroxide: A new emerging technology for wastewater treatment," *Chinese J. Catal.*, vol. 37, no. 6, pp. 810–825, 2016.
- [9] W. Zhang *et al.*, "Vacancy-strengthened Cu/Co composite oxides for efficient removal of methylene blue via peroxymonosulfate activation: Synergism of multiple Lewis acid sites," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 12, no. 5, 2024, Art. no. 113889.
- [10] A. Sharmin, G. Zhang, M. A. Bhuiyan, and B. K. Pramanik, "A high-flux atomically dispersed MIL-100 (Fe) incorporated PMS-based LDH catalytic membrane for the removal of micropollutants from secondary effluent wastewater," *Chem. Eng. J.*, vol. 495, 2024, Art. no. 153572.
- [11] G. Radji, N. Bettahar, A. Bahmani, I. Boukhetache, and S. Contreras, "Heterogeneous Fenton-like degradation of organic pollutants in petroleum refinery wastewater by copper-type layered double hydroxides," *J. Water Process Eng.*, vol. 50, 2022, Art. no. 103305.
- [12] J. Rui *et al.*, "Activation of persulfate via Mn doped Mg/Al layered double hydroxide for effective degradation of organics: Insights from chemical and structural variability of catalyst," *Chemosphere*, vol. 302, 2022, Art. no. 134849.
- [13] M. Samandari, A. T. Manesh, S. A. Hosseini, and S. Mansouri, "Mg-Al LDH and calcined LDH: Green nanocatalysts for wet peroxide oxidation of phenol in wastewater," *J. Water Environ. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, pp. 72–80, 2021.
- [14] K. Warmuz and D. Madej, "Synthesis and evaluation of Mg-Al hydrotalcite formation and its influence on the microstructural evolution of spinel-forming refractory castables under intermediate temperatures," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 42, no. 5, pp. 2545–2555, 2022.
- [15] Heriyanto, E. Herald, and K. D. Nugrahaningtyas, "X-RAY Diffraction and Fourier Transform Infrared Study of Ca-Mg-Al Hydrotalcite from Artificial Brine Water with Synthesis Hydrothermal Treatments," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 333, 2018, Art. no. 012006.
- [16] Y. Hanifah, R. Mohadi, M. Mardiyanto, N. Ahmad, S. Suheryanto, and A. Lesbani, "Polyoxometalate Intercalated M₂+Al (M₂=Ni, Mg) Layered Double Hydroxide for Degradation of Methylene Blue," *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, vol. 18, no. 2, pp. 210–221, 2023.
- [17] H. T. Berede *et al.*, "Photocatalytic activity of the biogenic mediated green synthesized CuO nanoparticles confined into MgAl LDH matrix," *Sci. Rep.*, vol. 14, no. 1, Jan. 2024, Art. no. 2314.
- [18] K. G. Omdeo *et al.*, "Surface Modification of Synthesized Layered Double Hydroxide [LDH] for Methylene Blue Dye Removal in Textile Industry via Photocatalytic Activity under Visible Light," *J. Nano Res.*, vol. 46, pp. 135–147, 2017.
- [19] R. H. Al-Ammari, S. D. Al-Malwi, M. A. Abdel-Fadeel, S. M. Bawaked, and M. M. M. Mostafa, "Zn-Layered Double Hydroxide Intercalated with Graphene Oxide for Methylene Blue Photodegradation and Acid Red Adsorption Studies," *Catalysts*, vol. 14, no. 12, 2024, doi: 10.3390/catal14120897.
- [20] Q. Li, X. Jiang, and Y. Lian, "The Efficient Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants on the MnFe₂O₄/BGA Composite under Visible Light," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 5, 2021, doi: 10.3390/nano11051276.
- [21] J. J. Pignatello, E. Oliveros, and A. MacKay, "Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 1, 2006, doi: 10.1080/10643380500326564.
- [22] N. A. Urbina-Suarez, C. Rivera-Caicedo, Á. D. González-Delgado, A. F. Barajas-Solano, and F. Machuca-Martínez, "Bicarbonate-Hydrogen Peroxide System for Treating Dyeing Wastewater: Degradation of Organic Pollutants and Color Removal," *Toxics*, vol. 11, no. 4, 2023, doi: 10.3390/toxics11040366.
- [23] B. Li *et al.*, "Complexation between butyl xanthate and Cu enhanced peroxydisulfate activation and cation redox cycle by Fe-Cu-LDH/biochar," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 12, no. 2, 2024, Art. no. 112466.
- [24] R. Ma *et al.*, "Decoding the entropy-stabilized matrix of high-entropy layered double hydroxides: Harnessing strain dynamics for peroxymonosulfate activation and tetracycline degradation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 680, pp. 676–688, 2025.