

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

DOCTORAL THESIS



VNiVERSiDAD
D SALAMANCA

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



800 AÑOS
VNiVERSiDAD
D SALAMANCA

1218 ~ 2018

**Synthesis and Modification of Layered Double Hydroxides for
Groundwater Remediation**

*Síntesis y Modificación de Hidróxidos Dobles Laminares para la Descontaminación de
Aguas Subterráneas*

by Karen Maria Dietmann

A thesis submitted in fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy with
International Mention in the Department of Inorganic Chemistry under the Doctoral Program
"Chemical Science and Technology" at the University of Salamanca

Supervisor:

Prof. Vicente Rives Arnau

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca
Salamanca, España

Salamanca, November 2020

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

TESIS DOCTORAL



VNiVERSiDAD
D SALAMANCA

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



800 AÑOS
VNiVERSiDAD
D SALAMANCA

1218 ~ 2018

**Síntesis y Modificación de Hidróxidos Dobles Laminares para la
Descontaminación de Aguas Subterráneas**

Synthesis and Modification of Layered Double Hydroxides for Groundwater Remediation

por Karen Maria Dietmann

Tesis remitida para acceder al título de Doctor con Mención Internacional en el Departamento de
Química Inorgánica, dentro del Programa de Doctorado "Ciencia y Tecnología Químicas" de la
Universidad de Salamanca

Director:

Prof. Vicente Rives Arnau

Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Salamanca
Salamanca, España

Salamanca, noviembre de 2020



VNiVERSiDAD
D SALAMANCA

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



800 AÑOS
VNiVERSiDAD
D SALAMANCA

1218 ~ 2018

VICENTE RIVES ARNAU, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca, como Director de la Tesis Doctoral titulada *Synthesis and Modification of Layered Double Hydroxides for Groundwater Remediation – Síntesis y Modificación de Hidróxidos Dobles Laminares para la Descontaminación de Aguas Subterráneas*, hace constar que ha sido realizada en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca por la doctoranda Karen Maria Dietmann para optar al Grado de Doctor con Mención Internacional por la Universidad de Salamanca, y autoriza la presentación de citada Tesis Doctoral, dado que reúne las condiciones necesarias para su defensa ante el tribunal designado.

Salamanca, noviembre de 2020

RIVES
ARNAU
VICENTE
RAFAEL -
18888923N

Firmado digitalmente por
RIVES ARNAU VICENTE
RAFAEL - 18888923N
Nombre de reconocimiento
(DN): c=ES,
serialNumber=IDCES-18888
923N, givenName=VICENTE
RAFAEL, sn=RIVES ARNAU,
cn=RIVES ARNAU VICENTE
RAFAEL - 18888923N
Fecha: 2020.11.17 18:51:20
+01'00'

Vicente Rives Arnau



This doctoral thesis is part of the project METAL-AID, Metal oxide aided subsurface remediation: from invention to injection, which has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie actions with the grant agreement number 675219.

Esta tesis doctoral forma parte del proyecto METAL-AID, “Rehabilitación del subsuelo con ayuda de óxidos metálicos: de la invención a la inyección”, que ha recibido financiación del programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea en el marco de las acciones Marie Skłodowska-Curie con el acuerdo de subvención número 675219.

Declaration of Academic Integrity

I, Karen Maria Dietmann, hereby confirm that the present doctoral thesis with the title *Synthesis and Modification of Layered Double Hydroxides for Groundwater Remediation – Síntesis y Modificación de Hidróxidos Dobles Laminares para la Descontaminación de Aguas Subterráneas* is the result of my own independent work and based on research studies carried out under the supervision of professor Vicente Rives Arnau in laboratories of the Universidad de Salamanca, Salamanca, Spain, as well as during several research stays at the Háskóli Íslands, Reykjavík, Iceland, and at the Københavns Universitet, Copenhagen, Denmark.

I declare, that I have independently written the here presented doctoral thesis in all parts and no sources other than those specified in the bibliography were used. All passages in the text, which I have literally or analogously taken from other works, are marked as such. I further declare that the present work was neither previously presented as an examination work or thesis by me nor – as far as I am aware of – by any other person at this or another university.

Salamanca, November 2020

Karen Maria Dietmann

Declaración de Integridad Académica

Yo, Karen Maria Dietmann, confirmo que la presente tesis doctoral con el título *Synthesis and Modification of Layered Double Hydroxides for Groundwater Remediation – Síntesis y Modificación de Hidróxidos Dobles Laminares para la Descontaminación de Aguas Subterráneas* es el resultado de mi propio trabajo independiente y basado en estudios de investigación llevados a cabo bajo la supervisión del profesor Vicente Rives Arnau en laboratorios de la Universidad de Salamanca, Salamanca, España, así como durante varias estancias de la investigación en la Háskóli Íslands, Reikiavik, Islandia, y en la Københavns Universitet, Copenhague, Dinamarca.

Declaro que he escrito de forma independiente la presente tesis doctoral en todas sus partes y que no he utilizado fuentes distintas de las especificadas en la bibliografía. Todos los pasajes del texto, que he tomado literal o análogamente de otras obras, están marcados como tales. Declaro además que la presente tesis doctoral no fue presentada previamente como un examen o tesis por mí ni – por lo que yo sé – por ninguna otra persona en ésta o cualquier otra universidad.

Salamanca, noviembre de 2020

Karen Maria Dietmann

Acknowledgement

The present doctoral thesis was developed at the Department of Inorganic Chemistry at the Universidad de Salamanca, Spain. This study would not have been completed without the guidance and support of the following people to whom I owe my deepest gratitude:

My supervisor Prof. Vicente Rives for his excellent supervision and continuous scientific as well as moral support during the past years. His wisdom, knowledge, valuable comments and constructive criticism kept me motivated. Vicente, I thank you for believing in me and giving me this wonderful opportunity!

All my colleagues and friends at the Department of Inorganic Chemistry for their great technical and intellectual support. Special thanks go out to Prof. Raquel Trujillano Hernandez, Ms. Genoveva “Vivi” Lucero Monteverde, Mr. Alexander Misol Gallego and Dr. Álvaro Morato Campos for their continuous support in the laboratory and with bureaucratic issues, their friendship, and the many coffee breaks we enjoyed together whenever needed.

Prof. Sigurður Reynir Gíslason, Háskoli Íslands, Iceland, and Dr. Knud Dideriksen, Københavns Universitet, Denmark, now at the Geological Survey of Denmark and Greenland GEUS, Denmark, for their excellent guidance and support during my research stays in Iceland and Denmark. A good deal of this doctorate thesis and the corresponding scientific publications would not exist without them. Best wishes go out to the many nice people I met in Askja and of the Nanogeoscience Group as they made my research stays even more enjoyable.

Dr. Miguel del Nogal Sanchez and Prof. José Luis Pérez Pavón, both at the Universidad de Salamanca, for their help and guidance during the HS-PTV-GC-MS measurements. Without their input and knowledge an important part of this work as well as the corresponding scientific publications would not be existing.

All members of the METAL-AID project. Our regularly meetings and group discussions, from Madeira to Ronda, were absolutely amazing and I will never forget them. Your critical comments and scientific input helped me improving along the way.

To my family and friends, those who knew about this adventure of mine and those who were unaware of it, for your love and support ever since I decided to move to Spain. I know it was not as close as many of you would have liked it, but thank you for understanding my decision.

Last but not least to the important people in my life: Tobias, my brother Oli and my mum. If it was not for you, I would not be writing these lines at the end of this very special journey called PhD. I thank the three of you from the bottom of my heart for all your support, motivation in dark times, discussions – may they have been about science or any other topic, and for pushing me forward whenever it was needed. Thank you Tobias, my partner in crime, not only in lab but also in life. We started this special journey together and I am more than happy that we will be finishing it together. I will forever be grateful for your continuous support, all your valuable comments and suggestions, your friendship, the fun and joy after long working days, and our field trips, may they have been work related or just to enjoy and admire the landscape of Spain and Iceland, or the Northern Lights. Thank you Oli and Mum, as you never stopped believing in me and you were always there for me whenever I was in doubt or needed an open ear. I will never forget the fun we had during your visits in Salamanca, as well as our many trips. Danke Mum, für alles!

This work was financially supported by the European Union Horizon 2020 Marie Skłodowska-Curie actions. Without this investment none of the subsequent research would have been possible.

Agradecimiento

La presente Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca, España. Este estudio no se hubiera completado sin la guía y el apoyo de las siguientes personas a quienes debo mi más profundo agradecimiento:

A mi director Prof. Vicente Rives por su excelente supervisión y continuo apoyo científico y moral durante los últimos años. Su sabiduría, conocimiento, valiosos comentarios y críticas constructivas me mantuvieron motivada. Vicente, ¡te agradezco por haber creído en mí y darme esta maravillosa oportunidad!

A todos mis compañeros y amigos del Departamento de Química Inorgánica por su gran apoyo técnico e intelectual. Un agradecimiento especial para la Prof. Raquel Trujillano Hernández, la Sra. Genoveva “Vivi” Lucero Monteverde, el Sr. Alexander Misol Gallego y el Dr. Álvaro Morato Campos por su continuo apoyo en el laboratorio, su ayuda en asuntos burocráticos, su amistad y las muchas pausas para el café que disfrutamos juntos cuando lo necesitábamos.

Al Profesor Sigurður Reynir Gíslason, Háskoli Íslands, Islandia, y al Dr. Knud Dideriksen, Københavns Universitet, Dinamarca, ahora en el Servicio Geológico de Dinamarca y Groenlandia GEUS, Dinamarca, por su excelente orientación y apoyo durante mis estancias de investigación en Islandia y Dinamarca. Buena parte de esta tesis doctoral y las correspondientes publicaciones científicas no existirían sin ellas. Mis mejores deseos para las muchas personas agradables que conocí en Askja y del Grupo de Nanogeociencia, ya que hicieron que mi investigación fuera aún más agradable.

Al Dr. Miguel del Nogal Sánchez y al Prof. José Luis Pérez Pavón, ambos de la Universidad de Salamanca, por su ayuda y orientación durante las mediciones de HS-PTV-GC-MS. Sin sus aportaciones y conocimientos, una parte importante de esta Tesis Doctoral, así como las publicaciones científicas correspondientes, no existirían.

A todos los miembros del proyecto METAL-AID. Nuestras reuniones y discusiones grupales regulares, desde Madeira hasta Ronda, fueron absolutamente increíbles y nunca las olvidaré. Sus comentarios críticos y aportes científicos me ayudaron a mejorar en el camino.

A mi familia y amigos, a los que supieron de esta aventura mía y a los que no la conocieron, por vuestro cariño y apoyo desde que decidí mudarme a España. Sé que no estuve tan cerca como a muchos de vosotros os hubiera gustado, pero gracias por comprender mi decisión.

Por último, pero no menos importante, a las personas importantes en mi vida: Tobías, mi hermano Oli y mi madre. Si no fuera por vosotros, no estaría escribiendo estas líneas al final de este viaje tan especial llamado PhD. Os agradezco a los tres desde el fondo de mi corazón por todo vuestro apoyo, motivación en tiempos oscuros, discusiones – hayan sido sobre ciencia o cualquier otro tema – y por empujarme hacia adelante cuando fue necesario. Gracias Tobias, mi socio en el crimen, no sólo en el laboratorio sino también la vida. Comenzamos este viaje especial juntos y estoy más que feliz de que lo terminemos juntos. Siempre estaré agradecida por tu continuo apoyo, todos tus valiosos comentarios y sugerencias, tu amistad, la diversión y la alegría después de largas jornadas de trabajo, y nuestras excursiones, ya sean laborales o simplemente para disfrutar y admirar el paisaje de España e Islandia, o la aurora boreal. Gracias Oli y mamá, ya que nunca dejásteis de creer en mí y siempre estuvisteis ahí para cuando tenía dudas o necesitaba que alguien me escuchase. Nunca olvidaré la diversión que tuvimos durante vuestras visitas a Salamanca, así como nuestros numerosos viajes. Danke Mum, für alles!

Este trabajo fue financiado gracias a las acciones de apoyo a la investigación de la Unión Europea Horizonte 2020 Marie Skłodowska-Curie. Sin esta inversión, ninguna de las investigaciones posteriores habría sido posible.

Table of Content

Abstract	4
Resumen	6
List of Abbreviations/ Lista de Abreviaturas	8
List of Figures/ Lista de Figuras.....	10
List of Tables/ Lista de Tablas	14
1 Introduction	17
1.1 Groundwater Contamination	17
1.1.1 Contaminants.....	17
1.1.2 Remediation strategies addressing chlorinated solvents and other contaminants	20
1.2 The METAL-AID project.....	23
1.3 Layered Double Hydroxides	24
1.4 Layered Double Hydroxides and contaminants	27
References	27
2 Overview of the work carried out.....	37
2.1 Reaction of Layered Double Hydroxides with target contaminants.....	37
2.2 Traceability of Layered Double Hydroxides in the subsurface	39
3 Adsorción de disolventes orgánicos clorados por hidróxidos dobles laminares con carácter hidrofóbico inducido.....	40
3.1 Antecedentes y objetivos	40
3.2 Experimental	42
3.2.1 Preparación de las muestras.....	42
3.2.2 Métodos de caracterización	43
3.2.3 Retención de disolventes orgánicos clorados – Experimentos en discontinuo.....	44
3.3 Resultados y discusión	45
3.3.1 Caracterización de los materiales sintetizados	45
3.3.1.1 Análisis químico elemental	45
3.3.1.2 Difracción de rayos X en polvo.....	46
3.3.1.3 Análisis térmicos	50
3.3.1.4 Espectroscopía FTIR	58
3.3.1.5 Distribución de tamaño de partícula.....	61
3.3.1.6 Adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C	67
3.3.2 Estudios de retención.....	69
3.3.2.1 Difracción de Rayos X en polvo.....	69
3.3.2.2 Análisis térmicos	71
3.3.2.3 Espectroscopía FTIR	74
3.4 Conclusiones	75

Referencias.....	76
4 Eliminación reactiva de disolventes orgánicos clorados mediante hidróxidos dobles laminares intercambiados con agentes oxidantes.....	80
4.1.1 Antecedes y objetivos.....	80
4.2 Experimental	82
4.2.1 Preparación de las muestras.....	82
4.2.2 Métodos de caracterización	83
4.2.3 Experimentos en discontinuo - Oxidación de los disolventes orgánicos clorados	84
4.3 Resultados y discusión	85
4.3.1 Caracterización de los materiales sintetizados	85
4.3.1.1 Análisis químico elemental	85
4.3.1.2 Difracción de rayos X en polvo.....	86
4.3.1.3 Análisis térmicos	88
4.3.1.4 Espectroscopía FTIR	93
4.3.1.5 Distribución de tamaño de partícula.....	95
4.3.2 Estudios de la eliminación reactiva	97
4.3.2.1 Sistema TCE-Mg,Al-LDH.....	97
4.3.2.2 Sistema TCE-Ca,Al-LDH.....	100
4.3.2.3 Sistemas TCA-Mg,Al-LDH y TCA-Ca,Al-LDH	104
4.4 Conclusiones	108
Referencias.....	109
5 Uso de hidróxidos dobles laminares como trazadores tras la inyección de partículas para la remediación de aguas subsuperficiales.....	113
5.1 Antecedentes y objetivos.....	113
5.2 Experimental	115
5.2.1 Preparación de muestras.....	115
5.2.2 Métodos de caracterización	116
5.2.3 Trazabilidad de LDHs fluorescentes utilizando el perfilador óptico de imagen (OIP).	117
5.3 Resultados y discusión	118
5.3.4 Caracterización de los materiales sintetizados	118
5.3.4.1 Análisis químico elemental	118
5.3.4.2 Difracción de rayos X en polvo.....	119
5.3.4.3 Análisis térmico y análisis de los gases y vapores desprendidos	122
5.3.4.4 Espectroscopía FTIR	126
5.3.4.5 Pruebas de estabilidad del pigmento fluorescente.....	128
5.3.4.6 Estudio de la capacidad fluorescente.....	129
5.3.4.7 Distribución de tamaño de las partículas.....	130

5.3.4.8 Adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C	136
5.3.5 Detectabilidad de LDHs fluorescentes con el Perfilador óptico de imagen	138
5.4 Conclusiones	139
Referencias	140
6 Conclusions and further work	147
Appendix A	151
Appendix B	155
Appendix C	161
Appendix D	171
Appendix E.....	175

Abstract

As of today, the contamination of groundwater and soils by highly hazardous and toxic chlorinated organic solvents is a global issue. Chlorinated organic solvents can deeply penetrate aquifers and accumulate in the subsurface in persistent lenses of highly hazardous pollutants. Over the past years, different remediation strategies have been developed, involving injection of reactive solutions and/or particles. The present thesis studies various modified Layered Double Hydroxides (LDHs) of different chemical composition, here Mg,Al-LDHs and Ca,Al-LDHs, which provide two different reaction pathways with the target contaminants, here trichloroethylene (TCE), 1,1,2-trichloroethane (1,1,2-TCA) and trichloromethane (chloroform, TCM): a) immobilisation of the contaminant by adsorption and b) *in situ* degradation of the contaminant by oxidation.

Due to their swelling properties, Layered Double Hydroxides (LDHs) are potentially excellent compounds to retain chlorinated organic solvents from aquifers. By intercalating organic anions, the polarity of the interlayer space could be changed from hydrophilic to hydrophobic, enhancing the adsorption of chloro-organic molecules onto the alkyl chains of intercalated organic anions. Organically modified LDHs were synthesized and their efficiency was tested in batch experiments with the three target contaminants to examine the influence of the chain length and the functional group of the intercalated organic anion upon the retention ability of a LDH due to different electronic interactions and different sizes of the interlayer space. Results of the batch experiments showed that only LDHs with intercalated long-chain organic anions could be efficient adsorbents for the removal of chlorinated organic solvents from contaminated water. A selective efficiency towards 1,1,2-trichloroethane and trichloromethane can be proposed for these reactants.

In order to study the second reaction pathway, modified LDHs with intercalated oxidising agents, here permanganate and peroxydisulphate, were synthesised and their efficiency was tested in batch experiments using the three target contaminants. The tested LDHs might serve as support and stabiliser materials for selected oxidising agents during injection, as the uncontrolled reaction and consumption might be inhibited, and guarantee that the selected oxidants persist in the subsurface after injection. Results of the batch experiments confirmed the hypothesis that oxidising agents keep their properties after intercalation. Permanganate intercalated LDHs proved to be most efficient at degrading TCE while peroxydisulphate intercalated Ca,Al-LDHs were the most promising studied reactants degrading 1,1,2-TCA. The detection of dichloroethene as well as the transformation of the studied reactants into new LDH phases confirmed the successful degradation of the target contaminant by oxidation processes generated from the intercalated oxidising agent.

As the monitoring of injected particles during injection and after secondary mobilisation due to the groundwater flow is still a major problem, the final step of the here presented thesis was focussed on the development of directly traceable particles by combining fluorescein, a commonly used and non-toxic tracer, with the studied LDHs.

Laboratory pre-tests revealed that those fluorescein-LDH-compounds have the ability to mimic particle sizes of previously studied reactive LDH, which proved to be able to adsorb or degrade chlorinated organic solvents from aqueous solutions. Furthermore, tests using a novel Optical Image Profiler confirmed that the fluorescent LDHs can be easily detected with this tool. Even LDHs with the lowest amount of fluorescent dye (0.002 g/ 1g LDH) were detectable. Together with the use of an OIP, that is capable of exciting the fluorescent material and collecting real-time pictures, this can provide a new, efficient, and cost-effective method for *in situ* tracing of injected particles in the subsurface.

Resumen

La contaminación de aguas subterráneas próximas a la superficie (aguas subsuperficiales) y suelos en general por disolventes orgánicos clorados altamente tóxicos es un problema mundial. Los disolventes orgánicos volátiles pueden penetrar en los acuíferos y acumularse en el subsuelo formando bolsas de contaminantes muy peligrosos para el medio ambiente y la salud en general. En los últimos años se han propuesto y desarrollado diversas estrategias para resolver este problema, entre las que destaca la inyección de disoluciones o partículas capaces de reaccionar con estos contaminantes. En esta tesis se han estudiado diversos hidróxidos dobles laminares (LDH) modificados y con diferente composición química (con Mg^{2+} y Al^{3+} , o Ca^{2+} y Al^{3+} en las láminas principales) que pueden intervenir mediante dos vías diferentes para eliminar estos contaminantes, en este caso tricloroetileno (TCE), 1,1,2-tricloroetano (1,1,2-TCA) y triclorometano (TCM). Dicha interacción entre los sólidos citados y estos contaminantes puede consistir en la inmovilización de los contaminantes por su adsorción sobre las partículas sólidas, o bien por degradación *in situ* del contaminante por una reacción de oxidación.

Debido a su capacidad para expandir las láminas, los hidróxidos dobles laminares son, potencialmente, excelentes compuestos para retener disolventes orgánicos existentes en los acuíferos. Mediante la intercalación de aniones orgánicos se puede cambiar la polaridad de la interlámina desde hidrofílica a hidrófoba, favoreciendo así la adsorción de moléculas orgánicas cloradas sobre las cadenas alquílicas de los aniones orgánicos intercalados. En este trabajo se han sintetizado LDHs modificados orgánicamente y se ha comprobado su eficiencia en experimentos en discontinuo para retener los tres contaminantes más arriba citados, para así identificar la influencia de la longitud de la cadena alquílica y del grupo funcional del anión orgánico intercalado sobre la capacidad del LDH para retener a los contaminantes orgánicos clorados, debido a las diferentes interacciones de tipo electrónico y el diferente tamaño del espacio interlaminar. Los resultados de los experimentos en discontinuo han mostrado que únicamente los LDHs con aniones orgánicos intercalados de cadena larga actuaban como adsorbentes eficientes para la eliminación de estos disolventes orgánicos clorados dispersos en agua contaminada. Se ha identificado una cierta eficiencia selectiva hacia el 1,1,2-tricloroetano y el triclorometano.

Con objeto de estudiar la segunda vía de interacción, se han preparado LDHs con aniones inorgánicos con capacidad oxidante, permanganato y peroxidisulfato, en la interlámina, y se ha estudiado su eficiencia en experimentos en discontinuo con los tres mismos disolventes orgánicos clorados. Los LDHs pueden actuar como soportes y estabilizadores de estos agentes oxidantes durante los procesos de inyección en el subsuelo, al inhibir la reacción red-ox y el consumo no controlado de estos oxidantes, garantizando al mismo tiempo que los oxidantes seleccionados persisten en el subsuelo tras su inyección. Los resultados de los estudios en discontinuo confirmaron la hipótesis inicial de que las especies oxidantes mantienen sus propiedades tras la intercalación. Los LDHs intercalados con permanganato eran los más eficientes para degradar TCE, mientras que el LDH de Ca^{2+} y Al^{3+} intercalado con peroxidisulfato presentaron los mejores resultados para la degradación de 1,1,2-TCA. La detección de

dicloroetano así como la transformación de los reactivos en nuevas fases de LDH confirman la degradación de los contaminantes por procesos de oxidación con los agentes oxidantes intercalados.

El seguimiento de las partículas en el subsuelo, una vez inyectadas y tras una segunda movilización en el mismo como consecuencia de los flujos de aguas subsuperficiales en el subsuelo es también un serio problema para conocer el avance del frente de reacción. Con tal motivo, la última fase del presente estudio ha consistido en el desarrollo de partículas directamente detectables mediante el uso simultáneo de fluoresceína, un trazador no tóxico y ampliamente utilizado, junto con el LDH. Los estudios llevados a cabo en el laboratorio indicaron que los LDHs con fluoresceína se podían preparar con un tamaño de sus partículas muy próximo al tamaño de las partículas de los LDHs previamente estudiados, utilizados para la retención o la oxidación de los contaminantes. Los experimentos llevados a cabo con un Perfilador Óptico de Imágenes (OIP) confirmaron que los LDHs con fluoresceína pueden detectarse fácilmente por este procedimiento; LDHs con cantidades mínimas de fluoresceína (0.002 g/ 1g LDH). El equipo OIP es capaz de excitar las moléculas de fluoresceína y al mismo tiempo tomar imágenes en tiempo real de las partículas, por lo que su uso supone un procedimiento eficiente y de bajo coste para el seguimiento *in situ* de las partículas inyectadas en el subsuelo.

List of Abbreviations/ Lista de Abreviaturas

All chemical elements are named after the classification issued by the International Union of Pure and Applied Chemistry. Given units within this thesis correlate with the naming system of the International System of Units and are either provided as base units or derived units.

Abbreviation/ Abreviatura	English	Español
1,1,2,2-TeCA	1,1,2,2-tetrachloroethene	1,1,2,2-tetracloroeteno
1,1,2-TCA	1,1,2-trichloroethane	1,1,2-tricloroetano
1,2-DCA	1,2-dichloroethane	1,2-dicloroetano
BET	Brunauer-Emmett-Teller method	método de Brunauer-Emmett-Teller
BTEX	benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes	benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos
CCD	semiconductor conductor	detector semiconductor
c-DCE	cis-1,2-dichloroethene	cis-1,2-dicloroeteno
DNAPL	dense non aqueous phase liquid	líquido denso en fase non acuosa
DTA	differential thermal analysis	análisis térmico diferencial
FTIR	Fourier transform infrared spectrometry	espectros de infrarrojo con transformada de Fourier
HS-PTV-GC-MS	headspace-programmed temperature vaporiser-gas chromatography-mass spectrometry	espacio de cabeza-inyector de temperatura programada-cromatografía de gases-espectrometría de masas
IARC	International Agency for Research of Cancer	Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer
ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectrometer	espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente
ISCO	<i>in situ</i> chemical oxidation	oxidación química <i>in situ</i>
LDH	Layered Double Hydroxide	hidróxidos dobles laminares
LNAPL	light non aqueous phase liquid	líquido ligero en fase non acuosa
MS	mass spectrometry	espectrometría de masas
NAPL	non aqueous phase liquid	liquido en fase non acuosa
OIP	Optical Image Profiler	perfilador de imágenes ópticas
PCB	polychlorinated biphenyls	bifenilos policlorados
PCE	tetrachloroethene	tetracloroeteno

PTFE	Poly(1,1,2,2-tetrafluoroethylene)	politetrafluoroetileno
PTFE	polytetrafluoroethylene	politetrafluoroetileno
PXRD	powder X-ray diffraction	difracción en polvo de rayos X
SVOC	semi volatile organic compound	compuesto orgánico semi volátil
TCE	trichloroethene	tricloroeteno
TCM	trichloromethane	triclorometano
t-DCE	trans-1,2-dichloroethene	trans-1,2-dicloroeteno
TG	thermogravimetric analysis	análisis termogravimétrico
VC	chloroethene	cloroeteno
VOC	volatile organic compound	compuesto orgánico volátil
WHO	World Health Organization	Organización Mundial de la Salud

List of Figures/ Lista de Figuras

- Figure 1.1** Migration pathways of dense non aqueous phase liquids in the subsurface. 18
- Figure 1.2** Degradation pathways of chlorinated ethenes and ethanes. Modified after O'Loughlin & Burris 2004, Hara et al. 2005, Aulenta et al. 2006, Mattes et al. 2006, Tobiszewski & Namiesnik 2019. 18
- Figure 1.3** Structural formulas of the target contaminants in this study, trichloroethene (A), 1,1,2-trichloroethane (B), and trichloromethane (C). 19
- Figure 1.4** Overview of the three major categories of remediation technologies. After Bennedsen 2014. 20
- Figure 1.5** Schematic illustration of a magnesium atom six-fold coordinated by oxygen (A, B) in the structure of brucite (C). Magnesium as green, oxygen as red and hydrogen as greyish white balls, black lines mark the unit cell of a brucite crystal. Structural data based on Mills et al. 24
- Figure 1.6** Schematic illustration of the structure of a carbonate intercalated hydrotalcite (A) and hydrocalumite (B). Magnesium and calcium are shown as green, aluminium as grey, oxygen as red, and carbon as black balls. For better clarity, the hydrogen atoms are not shown. Structural data based on Allman and Jepsen and Mills et al. 24
- Figure 2.1** Schematic illustration of the modification of LDHs to adsorb target organic contaminants. Grey hexagon depicts the LDH main layer, carbonate anions as blue triangles, functional group of the intercalated organic anion as yellow rhombus, organic contaminant molecule as red ellipse. (A) reference sample, (B) modified LDH with increased interlayer spacing, (C) modified LDH with adsorbed contaminant trapped in the alkyl chain of the organic anion in the LDH. 36
- Figure 2.2** Schematic illustration of the modification of LDHs to directly degrade target contaminants. Red circles indicate the target contaminant, purple triangles show intercalated oxidising agents, broken up purple triangles indicate reduced oxidising agents, green half circles show the intercalated chloride ions, orange half circles indicate produced metabolites of the target contaminant upon reaction with the LDH. 37
- Figura 3.1** Ilustración esquemática de la estructura de la hidrotalcita. Las esferas verdes, grises, negras, rojas y blancas corresponden, respectivamente, a magnesio, aluminio, carbono, oxígeno e hidrógeno. Las líneas negras indican la celda unidad del cristal de hidrotalcita. Los átomos de hidrógeno en la lámina principal se han omitido para una mayor claridad. Los datos estructurales que han permitido elaborar este esquema son los aportados por Allman y Jepsen. 40
- Figura 3.2** Diagrama de difracción de rayos X en polvo de la muestra de referencia MA-CO₃. 45
- Figura 3.3** Diagramas de difracción de rayos X en polvo de las muestras con carboxilato. MA-5COO (A), MA-7COO (B), MA-11COO (C), MA-17COO (D), impureza de nitrato de sodio (*). 46
- Figura 3.4** Diagramas de difracción de rayos X en polvo de las muestras con sulfonato y sulfato. MA-8SO₃ (A), MA-12SO₃ (B), MA-18SO₃ (C), MA-12SO₄ (D), impureza de nitrato de sodio (*). 47
- Figura 3.5** Análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y espectro de masas (TG-DTA-MS) de los gases y vapores desprendidos durante el estudio térmico de la muestra de referencia MA-CO₃. 49
- Figura 3.6** Análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y espectros de masas (TG-DTA-MS) de los gases y vapores desprendidos durante el estudio térmico de las muestras MA-5COO (A) y MA-7COO (B). 51

Figura 3.7 Análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y espectros de masas (TG-DTA-MS) de los gases y vapores desprendidos durante el estudio térmico de las muestras MA-11COO (A) y MA-17COO (B).	52
Figura 3.8 Análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y espectros de masas (TG-DTA-MS) de los gases y vapores desprendidos durante el estudio térmico de las muestras MA-8SO ₃ (A) y MA-12SO ₃ (B).	54
Figura 3.9 Análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y espectros de masas (TG-DTA-MS) de los gases y vapores desprendidos durante el estudio térmico de las muestras MA-18SO ₃ (A) y MA-12SO ₄ (B).	55
Figura 3.10 Espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de los muestras sintetizadas.	57
Figura 3.11 Distribución de tamaño de partícula de la muestra de referencia seca MA-CO ₃ -dry.	61
Figura 3.12 Distribución de tamaño de partícula de las muestras secas con carboxilato interlaminar. MA-5COO-dry (A), MA-7COO-dry (B), MA-11COO-dry (C), MA-17COO-dry (D).	62
Figura 3.13 Distribución de tamaño de partícula de las muestras secas con sulfonato y sulfato interlaminar. MA-8SO ₃ -dry (A), MA-12SO ₃ -dry (B), MA-18SO ₃ -dry (C), MA-12SO ₄ -dry (D).	63
Figura 3.14 Distribución de tamaño de partícula de las muestras con carboxilato que se mantuvieron en suspensión. MA-11COO-wet (A), MA-17COO-wet (B).	64
Figura 3.15 Distribución de tamaño de partícula de las muestras con sulfonato y sulfato que se mantuvieron en suspensión. MA-12SO ₃ -wet (A), MA-18SO ₃ -wet (B), MA-12SO ₄ -wet (C).	65
Figura 3.16 Isotherma de adsorción (círculos llenos) y desorción (círculos vacíos) de N ₂ sobre la muestra de referencia MA-CO ₃ .	66
Figura 3.17 Isotherma de adsorción (círculos llenos) y desorción (círculos vacíos) de N ₂ sobre las muestras con carboxilato en la interlámina. La escala vertical es diferente de una otra. MA-5COO (A), MA-7COO (B), MA-11COO (C), MA, 17COO (D).	67
Figura 3.18 Isotherma de adsorción (círculos llenos) y desorción (círculos vacíos) de N ₂ sobre las muestras con sulfonatos y sulfato en la interlámina. La escala vertical es diferente de una otra. MA-8SO ₃ (A), MA-12SO ₃ (B), MA-18SO ₃ (C), MA, 12SO ₄ (D).	68
Figura 3.19 Diagramas de difracción de rayos X en polvo de las muestras utilizadas tras los experimentos en discontinuo de retención de 1,1,2-TCA. E-MA-11COO (A), E-MA-17COO (B), E-MA-18SO ₃ (C), E-MA-12SO ₄ (D), impureza de nitrato de sodio (*).	69
Figura 3.20 Análisis TG-DTA-MS de las muestras E-MA-11COO (A) y E-MA-17COO (B) tras los experimentos en discontinuo de retención de 1,1,2-TCA.	71
Figura 3.21 Análisis TG-DTA-MS de las muestras E-MA-18SO ₃ (A) y E-MA-18SO ₄ (B) tras los experimentos en discontinuo de retención de 1,1,2-TCA.	72
Figura 3.22 Espectro FTIR de 1,1,2-TCA y de las muestras con carboxilato tras los experimentos en discontinuo de retención de 1,1,2-TCA. MA-11COO (A), MA-17COO (B).	73
Figura 3.23 Espectro FTIR de 1,1,2-TCA y de las muestras con sulfonato y sulfato tras los experimentos en discontinuo de retención de 1,1,2-TCA. MA-18SO ₃ (A), MA-12SO ₄ (B).	74
Figura 4.1 Ilustración esquemática de la estructura del permanganato intercalado en la hidrotalcita (A) y en la hidrocalumita (B). Los iones de magnesio y calcio se representan como esferas verdes, y los de aluminio, oxígeno y manganeso en color gris, rojo y violeta, respectivamente. No se han incluido las esferas representando a los átomos de hidrógeno para	81

una mayor claridad. Los esquemas están basados en los datos estructurales de Allman y Jepsen y de Mills et al.

- Figura 4.2** Diagramas de difracción de rayos X en polvo de las muestras con carboxilato. 85
MA-MnO₄ (A), MA-S₂O₈ (B), CA-MnO₄ (C), CA-S₂O₈ (D).
- Figura 4.3** Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial de las muestras MA- 88
MnO₄ (A), MA-S₂O₈ (B), CA-MnO₄ (C), CA-S₂O₈ (D).
- Figura 4.4** Espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de los muestras 92
sintetizadas. Muestras intercaladas con permanganato (panel izquierda), muestras con peroxidisulfato (panel derecha), muestras MA-X (espectros superiores), muestras CA-X (espectros al fondo).
- Figura 4.5** Distribución de tamaño de partícula de las muestras secas. MA-MnO₄ (A), MA- 94
S₂O₈ (B), CA-MnO₄ (C), CA-S₂O₈ (D).
- Figura 4.6** Espectros de HS-PTV-GC-MS de los experimentos en discontinuo con TCE con 97
2g MA-MnO₄ (A) o 2g MA-S₂O₈ (B).
- Figura 4.7** Evolución de la concentración de TCE en solución con el tiempo durante los 98
experimentos en discontinuo utilizando 2g MA-MnO₄ (A) o 2g MA-S₂O₈ (B).
- Figura 4.8** Diagrama de difracción de rayos X en polvo de la muestra CA-S₂O₈ tras la 99
reacción con el TCE, comparado con el diagrama del material original. Mg,Al-LDH intercalado con cloruro(+), MnO₂ (-).
- Figura 4.9** Espectros de HS-PTV-GC-MS de los experimentos en discontinuo con TCE con 100
2g de CA-MnO₄ (A), 1g de CA-MnO₄ (B) y 2g de CA-S₂O₈ (C).
- Figura 4.10** Evolución de la concentración de TCE en solución con el tiempo durante los 101
experimentos en discontinuo utilizando 2g de CA-MnO₄ (A), 1g de CA-MnO₄ (B) y 2g de CA-S₂O₈ (C).
- Figura 4.11** Diagrama de difracción de rayos X en polvo de la muestra CA-S₂O₈ tras la 102
reacción con el TCE, comparado con el diagrama del material original. hidrocalumita (+), MnO₂ (-).
- Figura 4.12** Espectros de HS-PTV-GC-MS de los experimentos en discontinuo con TCA con 103
2g MA-S₂O₈ (A), 2g CA-S₂O₈ (B) y 1g CA-S₂O₈ (C).
- Figura 4.13** Evolución de la concentración de TCA en solución con el tiempo durante los 105
experimentos en discontinuo utilizando 2g MA-S₂O₈ (A), 2g CA-S₂O₈ (B) y 1g CA-S₂O₈ (C).
- Figura 4.14** Diagrama de difracción de rayos X en polvo de la muestra CA-S₂O₈ tras la 106
reacción con el 1,1,2-TCA, comparado con el diagrama del material original. hidrocalumita (+), kuzelita (*).
- Figura 5.1** Ilustración de la estructura de fluoresceína. 113
- Figura 5.2** Diagramas de difracción de rayos X en polvo de las muestras con fluoresceína. 118
MA-fluo2 (A), CA-fluo2 (B), CA-fluo1 (C), CA-fluo0.2 (D).
- Figura 5.3** Análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y espectro de masas (TG- 122
DTA-MS) de los gases y vapores desprendidos durante el estudio térmico de las muestras MA-fluo2 (A) y CA-fluo2 (B).
- Figura 5.4** Análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y espectro de masas (TG- 123
DTA-MS) de los gases y vapores desprendidos durante el estudio térmico de las muestras CA-fluo1 (A) y CA-fluo0.2 (B).
- Figura 5.5** Espectros FTIR de la sal disódica de la fluoresceína y de las muestras MA-fluo2 126
(A) y CA-fluo2 (B). Se incluye como referencia el espectro de una muestra MA-CO₃, Las líneas discontinuas indican las bandas de absorción debidas a las vibraciones del anión divalente de la fluoresceína.
-

-
- Figura 5.6** Espectros FTIR de la sal disódica de la fluoresceína y de las muestras CA-fluo1 (A) y CA-fluo0.2 (B). Se incluye como referencia el espectro de una muestra CA-CO₃. Las líneas discontinuas indican las bandas de absorción debidas a las vibraciones del anión divalente de la fluoresceína. 127
- Figura 5.7** Estudio de la capacidad fluorescente de la muestra CA-fluo0.2 bajo luz visible (A) y bajo luz ultravioleta A (B). De izquierda a derecha en cada panel: CA-fluo0.2 sólido, en suspensión y disolución del sal disódico de fluoresceína. 128
- Figura 5.8** Estudio comparativo de la distribución del tamaño de las partículas de las muestras sintetizadas tanto seco (columna izquierda) como húmeda (columna derecha). MA-fluo2-dry (A), MA-fluo2-wet (B), CA-fluo2-dry (C), CA-fluo2-wet (D), CA-fluo0.2-dry (E), CA-fluo0.2-wet (F). 130
- Figura 5.9** Estudio comparativo de la distribución de tamaño de las partículas de muestras secas (columna izquierda) y húmedas (columna derecha) de algunos sistemas LDH estudiados en capítulos anteriores, y de LDHs fluorescentes. MA-fluo2-dry (A), CA-fluo2-dry (B), CA-fluo0.2-dry (C), MA-fluo2-wet (D), CA-fluo2-wet (E), CA-fluo0.2-wet (F). 134
- Figura 5.10** Isoterma de adsorción (círculos llenos) y desorción (círculos vacíos) de N₂ sobre las muestras con fluoresceína. MA-fluo2 (A), CA-fluo2 (B), CA-fluo1 (C), CA-fluo0.2 (D). 136
- Figura 5.11** Muestra CA.fluo0-2 dispersa en agua de subsuelo sintética bajo luz infrarroja (A) y excitada a 520 nm (B). 137
- Figura 5.12** Muestra CA-fluo0.2 embebida en una mezcla de agua de subsuelo sintética y arena de cuarzo observada bajo luz infrarroja (A) y excitada a 520 nm (B). 138

List of Tables/ Lista de Tablas

Tabla 3.1 Resultados de análisis químico elemental, indicados como porcentaje en masa, en las muestras sintetizadas, y relaciones molares Mg/Al y S/Al. Los valores se indican redondeados a dos cifras decimales.	44
Tabla 3.2 Parámetros reticulares (Å) de las muestras sintetizadas.	46
Tabla 3.3 Espaciados de las reflexiones debidas a los planos (003) de los organo-LDH sintetizados, longitudes calculadas de las cadenas de los aniones orgánicos y ángulo de inclinación calculado de la cadena alquílica de cada anión orgánico.	48
Tabla 3.4 Análisis cuantitativo de las curvas termogravimétricas (TG). Los valores teóricos se han calculado a partir de la composición química ideal de los LDHs. Las pérdidas de masa experimentales se han calculado utilizando la composición química real de los LDHs (Tabla 3.5). Todos los valores han sido redondeados a dos cifras decimales.	50
Tabla 3.5 Fórmulas químicas de las muestras sintetizadas. Todos los valores han sido redondeados a dos cifras decimales.	56
Tabla 3.6 Posiciones (cm ⁻¹) y asignaciones de las bandas en el espectro FTIR de la muestra de referencia MA-CO ₃ .	59
Tabla 3.7 Posiciones (cm ⁻¹) y asignaciones de las bandas en los espectros FTIR de las muestras MA-XCOO.	59
Tabla 3.8 Posiciones (cm ⁻¹) y asignaciones de las bandas en los espectros FTIR de las muestras MA-XSO ₃ y de la muestra MA-12SO ₄ .	60
Tabla 3.9 Área superficial específica BET (m ² /g) y valores d(0.5) ¹ de distribución de tamaño de partículas para las muestras secas.	65
Tabla 3.10 Parámetros reticulares (Å) de las muestras utilizadas en los estudios de retención. Todos los valores están redondeados a dos cifras decimales.	70
Tabla 4.1 Resultados de análisis químico elemental, indicados como porcentaje en masa, en las muestras sintetizadas, y relaciones molares Mg/Al y S/Al. Los valores se indican redondeados a dos cifras decimales.	84
Tabla 4.2 Parámetros reticulares (Å) y tamaño medio de cristalito D (Å) de las muestras sintetizadas.	87
Tabla 4.3 Resumen de los datos de descomposición térmica para todas las muestras estudiadas.	89
Tabla 4.4 Fórmulas químicas de las muestras sintetizadas. Todos los valores han sido redondeados a dos cifras decimales.	91
Tabla 4.5 Espectros FTIR de las muestras sintetizadas con permanganato.	93
Tabla 4.6 Espectros FTIR de las muestras sintetizadas con peroxidisulfato.	93
Tabla 4.7 Valores de d(0.5) ¹ de distribución de tamaño de partícula de las muestras secas.	95
Tabla 5.1 Resultados de análisis químico elemental, indicados como porcentaje en masa, de las muestras sintetizadas y relaciones molares para los cationes laminares. Los valores se han redondeado a dos cifras decimales.	117
Tabla 5.2 Parámetros reticulares (Å) y tamaño medio de cristalito (D, Å) de las muestras sintetizadas.	120
Tabla 5.3 Resumen de los datos de descomposición térmica para todas las muestras con fluoresceína.	124

Tabla 5.4 Fórmulas químicas de las muestras sintetizadas con fluoresceína. Todos los valores se han redondeado a dos cifras decimales.	125
Tabla 5.5 Valores de mediana $d(0.5)^1$ de la distribución de tamaño de las partículas de las muestras secas y húmedas, tras 15 min de tratamiento en ultrasonidos.	131
Tabla 5.6 Valores de mediana $d(0.5)^1$ de la distribución de tamaño de las partículas de las muestras húmedas de partículas reactivas.	133
Tabla 5.7 Superficies específicas BET (m^2/g) de las muestras sintetizadas.	136

1 Introduction

1.1 Groundwater Contamination

1.1.1 Contaminants

Contamination of groundwater and soil can be induced by natural processes as well as man-made activities. Decomposition of organic materials or leaching of minerals can issue an increase in concentrations of harmful substances. Natural concentrations of inorganic constituents are highly dependent on the nature of the aquifer; aquifers in carbonate and sedimentary rocks usually carry higher amounts of dissolved matter than those in magmatites and metamorphic rocks [1]. Severe inorganic contaminations can be generated by arsenic (As), fluoride (F), nitrate (N), selenium (Se), different heavy metals, such as cadmium (Cd), mercury (Hg), chromium (Cr), copper (Cu), lead (Pb), nickel (Ni), uranium (U), and radionuclides, such as radon (Rn) [1]. Among those, arsenic and fluoride are considered being the most important and dangerous inorganic pollutants in groundwater and drinking water [1-3]. Based on the classification issued by the IARC [4], arsenic is a Group1 agent, meaning it is cancerogenic to humans. Toxicological relevant arsenic species, either volcanogenic or man-made, can be present in the environment as inorganic or organic compounds, or as arsine gas [3,5]. The concentration of arsenic in the surface fresh-water sources, e.g. rivers or lakes, is typically below 0.02 mg/L [6] near anthropogenic sources the levels can significantly increase up to 5 mg/L [1,3,7,8;9]. In the subsurface, arsenic or arsenic species can only be altered via precipitation and adsorption. Special treatment needs to be applied in areas where groundwater with elevated arsenic levels is used for drinking-water supply. As of today, different low-cost household technologies exist, which are capable to reduce the arsenic concentration in the drinking water down to 0.05 mg/L.

[8,9]. Fluorides are classified as Group 3 agents, not classifiable as to its carcinogenicity to humans, by the IARC [4]. Worldwide fluoride concentrations are especially high in regions where the groundwater is associated with alkaline volcanic rocks, e.g. Sudan, Ethiopia, Uganda, Kenya and Tanzania [2], as well as in regions with metamorphic or sedimentary rocks containing high amounts of fluoride-bearing minerals, such as fluorite or apatite. Typically, the fluoride concentration in raw water is below 1.5 mg/L [2,6], but it can go up to 50 mg/L [1,2,11].

The presence of other constituents like chloride, iron, manganese, sulphate, particulate matter, or organic matter can cause aesthetic problems or acceptance issues, such as colour, odour, or taste of the groundwater or drinking water [1] without generating any risk to human health [1,6,11,12].

Organic matter in groundwater usually derive from breakdown and leaching of naturally occurring organic material, such as organic-rich soils, or are induced into the system by human activity [1]. Natural organic matter can be divided into allochthonous, terrestrial input, and autochthonous, algal and/or bacterial input [1]. The biggest constituent of natural organic matter in groundwater is humic acid. Natural organic matter itself is considered environmentally harmless.

Indirect pollution can be induced as other contaminants, e.g. heavy metals, might bind to organic matter colloids thus increasing the transportability of the contaminants in the environment and inducing contamination in yet unaffected aquifers [1,13,14].

Sources of man-made groundwater contamination are diverse and include disseminated as well as point source pollution. Commonly, human induced contamination are related to agricultural activities, industrial activities, and leakage or accidental spill related to waste management, mining, industry, military sites, traffic, or health care facilities [1].

High amounts of organic chemicals used by industry can be found in the environment and many of them show a high potential to generate severe human health issues. Depending on its source, those organic contaminants can be found in drinking water in health-relevant concentrations. Organic contaminants with severe human health impacts and which are commonly and industrial sites are, for example, aromatic hydrocarbons, like benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes, commonly referred to as BTEX, or volatile chlorinated hydrocarbons, especially tetrachloroethene (PCE) or trichloroethene (TCE) [1]. A common feature of organic contaminants is their hydrophobicity given by their relatively large molecule size, a limited polarity, and a low hydrogen-bonding potential [1,15]. Some species are extremely hydrophobic, thus immiscible in water, forming a separate organic phase apart from the aquifer (aqueous phase) with a strict phase boundary between the two phases. Commonly, the organic phase is referred to as the non aqueous phase liquid (NAPL). The density of the NAPL, compared to that of the aqueous phase, is the crucial feature controlling the location of the organic phase relative to the water phase. If the density of the organic phase is lower than that of the water, it will float on the water body and will commonly be referred to as light non-aqueous phase liquid (LNAPL) [1,15]. Due to the location of the organic phase relative to the aqueous phase, remediation of organic contaminants related to LNAPLs is relatively easy and reasonable [1,15]. The biggest group of LNAPLs are hydrocarbon fuels, such as the above mentioned BTEX compounds. Organic phases which show a density higher than that of the aqueous phase, due to the incorporation of dense halogen atoms, are called dense non-aqueous phase liquids (DNAPL)[1,16]. Figure 1.1 summarises the migration pathways of DNAPLs after spilling or leakage. They redistribute in the subsurface as disconnected droplets, commonly referred to as residual DNAL, or, if droplets are connected, as pools [16]. Pools of DNAPLs can be found below as well as above the water body. The three-dimensional distribution of DNAPLs is barely influenced by hydraulic gradients, except for coal tars and creosotes due to their density close to water, but it is highly dependent on the geology at the site, properties of the organic phase, and its release history, especially the location of the leakage and entry in the system, the amount of contaminant leaked, and the duration of the leakage [16]. Migration and spreading of DNAPLs in the bedrock below the water table is limited by the orientation of stratigraphic and structural features. Dense non-aqueous phase liquids include coal tar, creosote, polychlorinated biphenyls (PCB), chlorinated organic solvents, and multi-component DNAPLs. In this PhD study, focus was laid on chlorinated solvents, which are

known to deeply penetrate aquifers, accumulating in the sub-surface [17,18] and forming lenses of recalcitrant, highly hazardous pollutants [19].

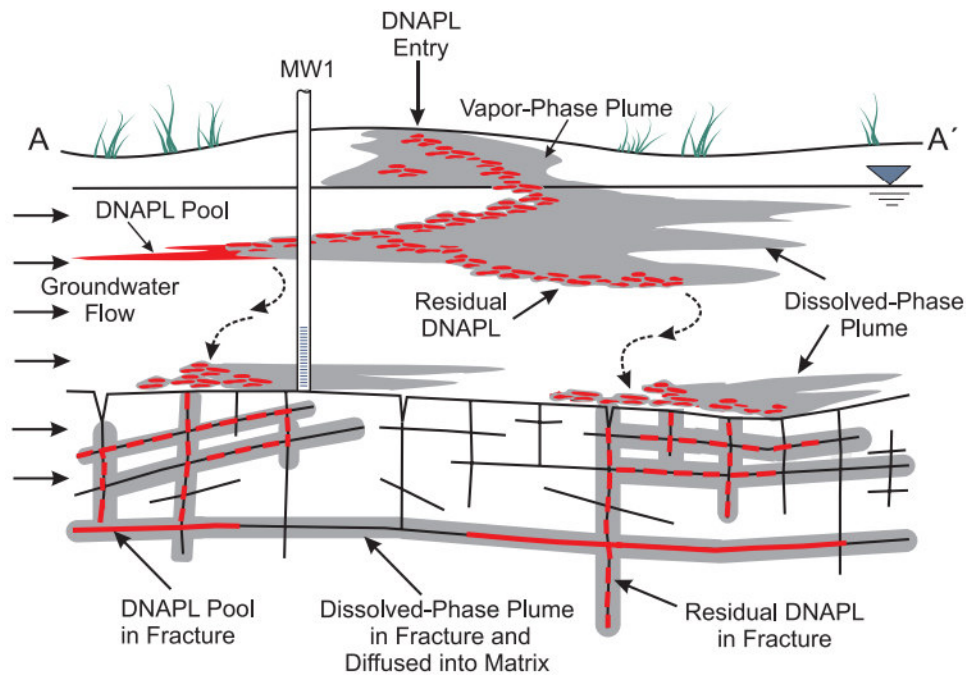


Figure 1.1 Migration pathways of dense non aqueous phase liquids in the subsurface [16].

Figure 1.2 shows the degradation pathways of chlorinated ethenes and ethanes. In the environment, chlorinated organic solvents can be degraded under both, biotic and abiotic conditions [20-24]. Under reductive conditions the chlorinated ethenes and ethanes become gradually dechlorinated by microorganisms. With each step, one chlorine atom is replaced by one hydrogen atom [20]. Transformation of 1,1,2,2-tetrachloroethane (1,1,2,2-TeCA), 1,1,2-Trichloroethane (1,1,2-TCA) and 1,2-Dichloroethane (1,2-DCA) to *cis*- or *trans*-1,2-dichloroethene (*t*-DCE, *c*-DCE), chloroethene (VC), and/or ethene can occur due to dichloroelimination via biotic and abiotic conditions [25-28].

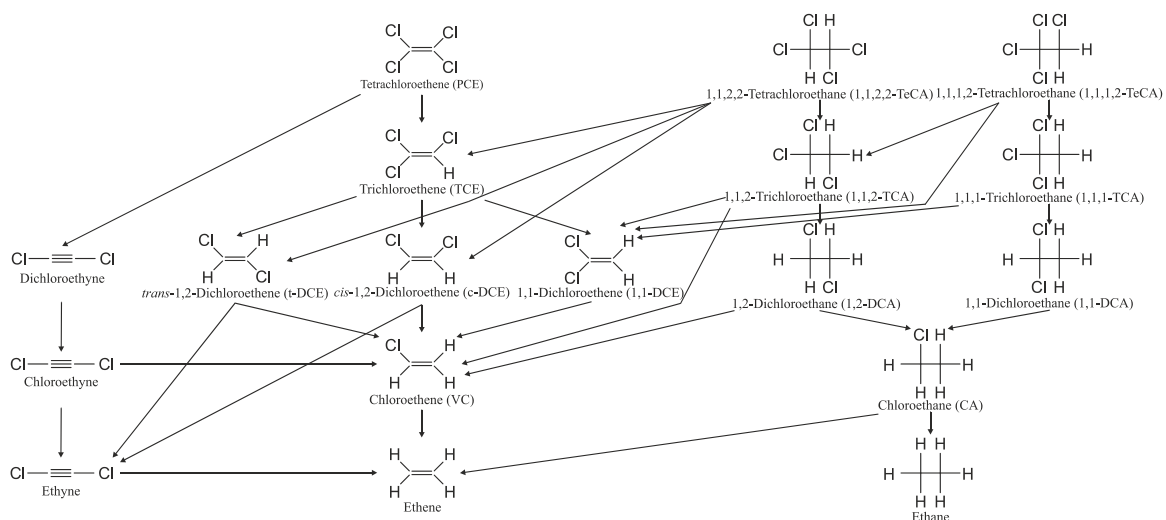


Figure 1.2 Degradation pathways of chlorinated ethenes and ethanes. Modified after O'Loughlin & Burris 2004, Hara et al. 2005, Aulenta et al. 2006, Mattes et al. 2006, Tobiszewski & Namiesnik 2019 [20-24].

Furthermore, degradation of chlorinated ethanes can occur as dehydrohalogenation under abiotic conditions [29,30].

Natural degradation products are often similar or even more harmful and tend to accumulate in the same way as the parent compound. Chlorinated organic solvents have been widely used as degreasing agents, cleaning solutions, especially within dry cleaning processes, paint thinners, as well as pesticides. If present in drinking water they can cause severe health issues. Chlorinated organic solvents are highly toxic, some are cancerogenic (tetrachloroethene, trichloroethene, 1,2-dichloroethane, chloroethene), some are mutagenic, such as chloroethene, or assumed to be mutagenic, like tetra- and trichloroethene [6,31]. Resorption of chlorinated organic solvents into the human body, via skin adsorption or the respiratory system, is facilitated due to their high liposolubility and generates acute health issues to the central nervous system, skin, mucous membranes, liver, or kidneys [6,31]. In this PhD study, trichloroethene (TCE, density 1.460 g/cm^3 at $20 \text{ }^\circ\text{C}$), 1,1,2-trichloroethane (1,1,2-TCA, density 1.435 g/cm^3 at $20 \text{ }^\circ\text{C}$), and trichloromethane (TCM, density 1.480 g/cm^3 at $20 \text{ }^\circ\text{C}$) were selected as the target contaminants. The International Agency for Research on Cancer has classified TCE as Group 1 carcinogenic to humans, 1,1,2-TCA as Group 3 not classifiable as to its carcinogenicity to humans, and TCM as Group 2B possibly carcinogenic to humans based on limited evidence of carcinogenicity in humans, but sufficient evidence of carcinogenicity in experimental animals [4]. Drinking water limitations, issued by the World Health Organisation (WHO) as Guideline for drinking-water quality, give 0.02 mg/L for TCE, marked as a provisional guideline value due to uncertainties in the health database, and 0.3 mg/L for TCM [6]. A guideline value for 1,1,2-TCA has not been specified by the WHO. Figure 1.3 schematically shows the structural formulas of the selected target contaminants.

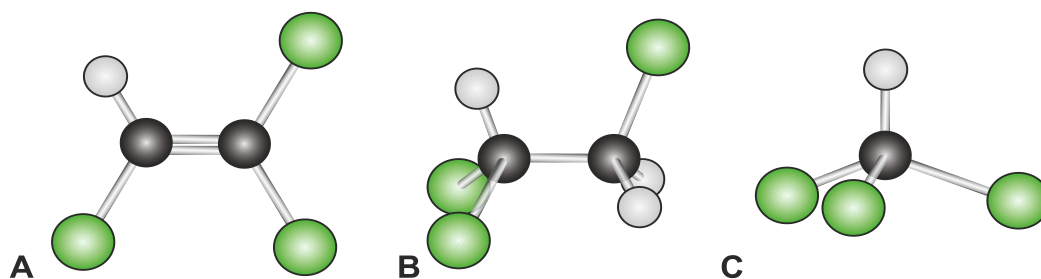


Figure 1.3 Structural formulas of the target contaminants in this study, trichloroethene (A), 1,1,2-trichloroethane (B), and trichloromethane (C).

1.1.2 Remediation strategies addressing chlorinated solvents and other contaminants

Many laboratory- as well as field-scale studies exist, which consider different reaction pathways between reactants and the target contaminant, such as immobilization of contaminants [32-38] or *in situ* degradation of target contaminants into less hazardous or even non-hazardous substances [19,39-46]. Several attempts have been described in the literature to fix these chemicals to cancel their negative effects [17,39,47-49]. However, it needs to be considered that the reactants degrading contaminants are not fixed in the soil, but can be moved and transported by water flow [50-52]. On the other hand, the

physical or chemical properties might be different in different soils, hence further reaction of the selected reactants under the new conditions also needs to be taken into account. Figure 1.4 summarises the different types of remediation technologies, which are widely used to clean up contaminated sites. Selection of one or more technologies highly depends on the character of the contaminant, its abundance in the subsurface, the geological situation on site, and the available budget. Most of the times two or more technologies of the three major categories are combined to achieve the best possible results.

Containment	Removal	Degradation
<ul style="list-style-type: none"> • physical barrier • hydraulic barrier • fixing of contaminants 	<ul style="list-style-type: none"> • excavation • pump and treat • flushing • soil vapour extraction • air sparging • thermal treatment • electrokinetic treatment 	<ul style="list-style-type: none"> • monitored natural attenuation • stimulated attenuation • chemical oxidation • chemical reduction • permeable reactive barrier • phytoremediation

Figure 1.4 Overview of the three major categories of remediation technologies. After Bennedsen 2014 [53].

Containment is applied to isolate and fix contaminants, and prevent their further spreading in the subsurface [53-55] by constructing physical or hydraulic barriers or capture of the contaminants. Fixing of contaminants is usually achieved via solidification, vitrification, or encapsulation of contaminants [53,55,56]. This is carried out to transform contaminants into a less mobile, and if possible, less toxic form, and to enhance its structural integrity [53,55]. Contaminants are not degraded but their transport in the subsurface is significantly decreased by hindering their mobility. Fixing of contaminants can be carried out *in situ*, which requires further stabilization by injecting appropriate stabilizing agents, or *ex situ*, if the contaminated soils is previously excavated. Common stabilizing agents include Type 1 Portland cement, puzzolans, fly ash, and other organic binders [54,56]. Fixing of contaminants is best suited for soils contaminated with metals, other inorganic contaminants, organic contaminants, or radionuclides [53,56]. Physical and/or hydraulic barriers can be applied to limit groundwater flow to prevent further expansion of the contaminant plume [54,55]. Commonly, those barriers are applied in combination with pump and treat technology or phytoremediation strategies [54]. Barrier techniques can be applied for the containment of organic contaminants, heavy metals, or radionuclides in groundwater or wastewater [53,55,57].

Removal strategies include different ways to extract the target contaminant from the subsurface. Excavation and off-site disposal is carried out if *in situ* treatment of contaminated soil in the subsurface is not possible or would further increase the risk to spread contamination [53-55]. Special handling needs to be ensured to prevent the spreading of contamination above ground. Pump and treat is applied to

pump contaminated water to the surface in order to get cleaned up via different technologies and then pumped back into the subsurface in secure distance to the extracting well as decontaminated water. *In situ* soil flushing is applied to purge contaminants from contaminated soil into treatment solution [55,58]. Subsequently, treatment solutions are treated to recover the reactive agents and are properly disposed. Soil flushing can be applied to remove different organic as well as inorganic contaminants [58-63]. Soil vapour extraction is applied to remove volatile organic compounds (VOCs) and semi volatile organic compounds (SVOCs) from unsaturated soils or the vadose zone by applying a vacuum at vapour extraction wells. Contaminated vapour is then moved towards these wells by advection [64-67]. Collected vapours are treated above ground to extract contaminants. Air sparging is a *in situ* process to extract volatile contaminants via volatilisation by bubbling air into the contaminated soil via injection wells to create a stripping system [66,68]. Collection and transport to the surface for further treatment is carried out via soil vapour extraction. Thermal treatment can be applied as a *in situ* or *ex situ* technique by heating contaminated soil to volatilize contained contaminants [54,55]. Usually, temperatures between 100-300 °C and 300-550 °C are applied [54,55]. Vapours are then collected and treated in gas treatment systems, which trap volatile organic compounds. This techniques is proved to be effective to remove LNAPLs, DNAPLs, and pesticides from contaminated soils [54,55]. Furthermore, electric current (electrokinetic treatment) can be applied to remove organic, inorganic, or heavy metal particles from soils. This method can be applied both as an *in situ* or *ex situ* treatment [54,55,69,70].

Degradation technologies include several strategies starting at the natural attenuation of groundwaters. This is defined as “a variety of physical, chemical, or biological processes that, under favourable conditions, act without human intervention to reduce the mass, toxicity, mobility, volume, or concentration of contaminants in soil or groundwater. These *in situ* processes include biodegradation, dispersion, dilution, sorption, volatilization, radioactive decay, and chemical or biological stabilization, transformation, or destruction of contaminants" [71]. Stimulated attenuation includes techniques, which enhance the natural attenuation by supporting the natural processes in order to reduce the contaminant mass flux in the plume from the source [72]. Reports confirmed the successful use of enhanced attenuation to reduce contaminant mass flux generated by chlorinated organic solvents and radionuclides [72,73].

In recent years, the application of *in situ* chemical oxidation (ISCO) strategies to remediate chlorinated organic solvents from groundwater and soil has become more prominent as contaminants are degraded and transformed into less hazardous or even non-hazardous substances [53,74]. These strategies typically include the injection of pure solutions of various oxidising agents such as permanganate, peroxydisulphate, ozone, or Fenton's reagent into the subsurface [19,75,76]. These reactants show high reaction rates and have the potential to remove large amounts of pollution in a short period of time [18, 74]. The limitations of these strategies arise from the short persistence of the injected oxidants due to fast reactions with the contaminants [19,53,76,78]. To address this problem, studies have been carried

out in recent years on the so called controlled release materials. These are capable of slowly releasing active products over a long time, thus being potentially able to guarantee the long-term effectiveness of *in situ* treatments [19,39,49,77,78].

Permeable reactive barriers are used to funnel the groundwater flow through barriers containing reactive materials capable to remove the target contaminants [53,54]. Contaminants can be removed via oxidation or precipitation processes using reactive chemicals [79], via redox reactions using metal catalysts [80-82], via bacteria-induced biodegradation [83,84], or via adsorbents [85,86].

Phytoremediation strategies are commonly applied in combination with other of the above mentioned techniques, commonly containment strategies [54,87]. Phytoremediation is defined as “the direct use of green plants and their associated microorganisms to stabilize or reduce contamination in soils, sludges, sediments, surface water, or ground water. Sites with low concentrations of contaminants over large cleanup areas and at shallow depths present especially favorable conditions for phytoremediation.” [88]. This *in situ* strategy can be applied on low and moderate contaminated sites showing a homogeneous distribution of the contaminants in the subsurface [88,89]. Removal of contaminants is limited to the rooting zone of the selected plants. It can be applied to minimize the risk of the prevalent contaminants, to remove contamination, and to apply a further hydraulic control in the contaminated system. Literature confirms the successful use of phytoremediation to remove contamination caused by heavy metals, pesticides, fuels, and others [89- 91].

1.2 The METAL-AID project

The goal of the METAL-AID, Metal oxide aided subsurface remediation: from invention to injection) project was to develop a new method for remediating contaminated soil and groundwater *in situ*, without disturbing ongoing activities on the surface e.g., houses or businesses. To achieve that goal, a partnership of six European universities (Københavns Universitet, Denmark, Helmholtz Zentrum Potsdam Deutsches Geoforschungszentrum, Germany, Universidad de Salamanca, Spain, University College London, United Kingdom, Karlsruhe Institut für Technologie, Germany, Háskóli Íslands, Iceland), four international consulting companies (Arcadis Deutschland GmbH Ade, Germany, Amphos 21 Consulting SL, Spain, Níras Rådgivende Ingeniører og Planlæggere, Denmark, AECOM SLU (formerly Aecom URS España SL), Spain) and one government agency (Region Hovedstaden, Denmark) was formed and finally financed by a Horizon 2020 grant from the European Union under project number 675219 [92]. The project attempted to tackle different contamination types caused by organic solvents and heavy metals. The aim was to develop new materials for remediation and conduct laboratory and field tests to investigate physical and chemical properties and the behaviour and effectiveness of the new material under different conditions. To achieve these goals, fourteen PhD students from all around the World were enrolled, working on different tasks, e.g., synthesis, characterisation, modelling or field application; and on different synthesis materials and target contaminants. The here presented PhD study focused on the synthesis, modification, and characterisation of Layered Double Hydroxides (LDHs) and

their potential use to remediate organic solvents. Different contaminants (TCE, 1,1,2-TCA and TCM) were selected due to their common occurrence in contaminated sites and their persistence, making it very important to find remediation strategies for those compounds. The study comprises the synthesis of well known LDH compounds, their modification and their testing as remediation materials for the target contaminants. Two different remediation approaches were investigated, the adsorption of contaminants to the remediating LDH material and the decontamination by oxidising agents that were incorporated into the LDH structure. Additionally, a new particle for *in situ* tracing has been developed and tested.

1.3 Layered Double Hydroxides

Layered Double Hydroxides is the name of a group of substances which consists of natural minerals as well as synthetic compounds providing the typical layered structure. Synthetic Layered Double Hydroxides are compounds which show the same structure and properties as their natural analogues and which are yet undiscovered or not existent in Nature. Layered Double Hydroxides are structurally very similar to clay minerals and due to their ability to exchange the intercalated anions they are sometimes known as anionic clays.

In accordance with Mills et al. [93], natural Layered Double Hydroxides are compiled within the so called hydrotalcite-super group which consists of eight subgroups. In 1842 Scheerer discovered the first LDH in the Solvverkets Pyrite mine in Snarum, Buskerud, Norway [94]. Due to its resemblance to talc and its high water content this natural mineral was named as hydrotalcite by Hochstetter [94]. Since then every newly discovered natural Layered Double Hydroxide has been added to the hydrotalcite-super group and subdivided into one of the eight subgroups. Based on the structural specification and lattice parameters, resulting in the specific structure, each Layered Double Hydroxide can be assigned to one subgroup. The subgroups are: (1) hydrotalcite group, (2) quintinite group, (3) fougèrite group, (4) woodwardite group, (5) cuatibite group, (6) glaucocerinite group, (7) wermlandite group, (8) hydrocalumite group. Currently the hydrotalcite-super group comprises 44 natural Layered Double Hydroxides. The structure of the Layered Double Hydroxides can basically be derived from the mineral brucite [Mg(OH)₂]. There, each magnesium atom is surrounded by six oxygen atoms spanned as octahedra (figure 1.5, A). Consequently, every magnesium is six-fold coordinated by oxygen [95]. Additionally, every oxygen is accompanied by one hydrogen atom. As it can be seen in figure 1.5 panel B, the oxygen-octahedra are edge-linked to each other. In a brucite layer the edge-linked oxygen-octahedra span two hexagonally closed-packed layers with magnesium in the resulting spaces (figure 1.5, C). Alternatively, it can be also described as an hexagonal close packing of hydroxyl groups, where all octahedra holes every two interlayers are occupied by Mg²⁺ cations. Brucite-layers extend their selves in two spatial directions which are crystallographically called as *a*- and *b*- directions. The distance between two neighboured metal cations laying in the same plane corresponds to lattice parameter *a*.

If various brucite layers are stacked above each other, the stacking direction is crystallographically called as c -direction and the distance between two layers is called c .

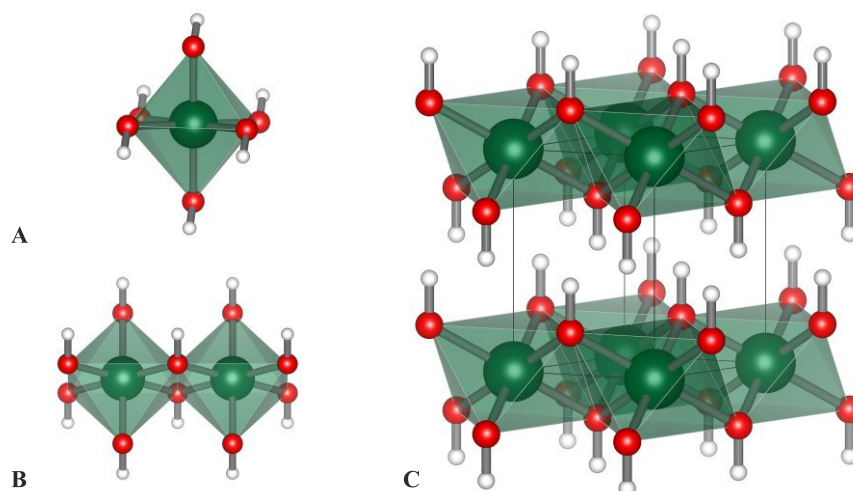


Figure 1.5 Schematic illustration of a magnesium atom six-fold coordinated by oxygen (A, B) in the structure of brucite (C). Magnesium as green, oxygen as red and hydrogen as greyish white balls, black lines mark the unit cell of a brucite crystal. Structural data based on Mills et al. [93].

Commonly, the octahedral positions do not show an ideal symmetry but are flattened in the stacking-direction (c -direction) [95]. Consequently, the thickness of the main layer is decreased by increasing the distance a between two metal cations [95]. The structure of Layered Double Hydroxides is based on the partial exchange of divalent by trivalent metal cations in the main layer [95,96]. The excess of positive charges is then balanced by the intercalation of anions in the interlayer space between two main layers (the originally empty interlayers in the brucite structure). Commonly, the interlayer anions are linked to the main layer via weak bonds like hydrogen bonds.

The most common divalent cations within the main layers of LDHs are Ca, Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn. As typical trivalent cations serve Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga [93,95,96]. If cations of larger ion radii are substituted, e.g. Ca, Cd, Sc, La, the distance between neighbouring atoms in the main layer is increased. The strict octahedral order in the main layer becomes disintegrated as it opens towards the interlayer and the divalent cation (e. g., Ca) becomes seven-fold, coordinated by one additional oxygen of the interlayer [95,96]. Figure 1.6 compares the structure of carbonate intercalated Mg,Al-LDHs (A) and Ca,Al-LDHs (B), the reference samples in this study. The seven fold coordination of the larger calcium cation can be seen in the right panel.

The most common interlayer anions are OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} [93]. Additionally, organic compounds like carboxylates, sulfonates or alkyl sulphates [98,99], oxometalates and polyoxometalates [100], as well as neutral molecules, e.g. H_2O or MgSO_4 [93], can be intercalated in the interlayer of a LDH.

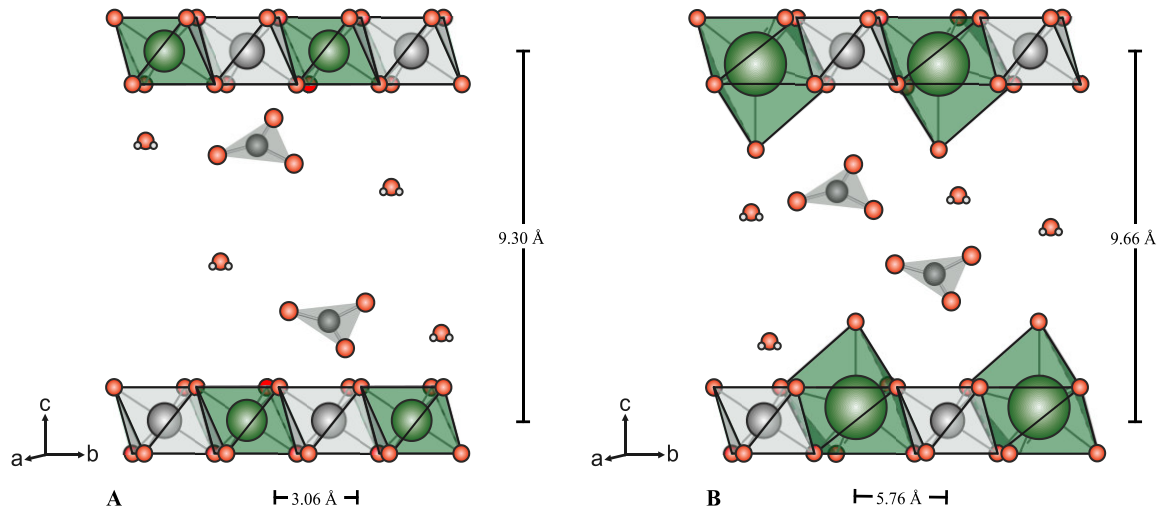


Figure 1.6 Schematic illustration of the structure of a carbonate intercalated hydroxalcite (A) and hydrocalumite (B). Magnesium and calcium are shown as green, aluminium as grey, oxygen as red, and carbon as black balls. For better clarity, the hydrogen atoms are not shown. Structural data based on Allman and Jepsen [97] and Mills et al. [93].

According to de Roy et al. the general formula of Layered Double Hydroxides can be written as $[Me_{1-x}^{II} Me_x^{III} (OH)_2]^{x+} [A_x^{m-} \cdot nH_2O]^{x-}$ [95]. The present study focusses on LDHs related to the hydroxalcite sub-group, with Mg^{2+} and Al^{3+} in a 3:1 molar ratio, furthermore labelled as Mg,Al-LDHs, and others related to the hydrocalumite subgroups, with Ca^{2+} and Al^{3+} in a 2:1 molar ratio, subsequently named as Ca,Al-LDHs.

Due to their ability to intercalate or absorb anions, to exchange interlayer species and to reduce the concentration of environmental relevant substances, natural as well as synthetic Layered Double Hydroxides offer a wide range of applications. In the medical sector, they are for instance used as supporting materials for amino acids, pharmaceuticals or enzymes [101-103]. One of the best-known examples should be the usage of Hydroxalcite as an antacid binding and neutralizing the excess of acid in stomach and healing heartburn, as well as slow release of drugs [104-106]. Additionally, LDHs are widely applied within the metal, paper or agricultural industry, as catalysts [107,108], flame retardants for polymers [109-111] and short- or long-time fertilizers [112,113]. Furthermore, Layered Double Hydroxides of the hydrocalumite-group are especially applied in the cement industry. There they are used as additives in the Ordinary Portland Cement, as flame retardants with a high chemical resistance, as hardening accelerators or as set retarders [114]. Because of their layered structure and their capability to exchange the intercalated anions, LDHs can be used as storage minerals [56,115]. On the one hand, heavy metals like iron, zinc, copper, cobalt, arsenic, and fertilizers like phosphate or nitrate, organic compounds as well as radioactive elements are immobilized by Layered Double Hydroxides upon sorption or intercalation processes. Furthermore, contaminants can be rendered harmless to the environment by reduction processes using natural and synthetic (Fe,Mn),Fe-LDHs related to the fougèrite-group. For instance, the natural Fe^{2+}/Fe^{3+} -Layered Double Hydroxides, which are commonly

known as Green Rust, show the ability to reduce hexavalent chromium, which is highly toxic to single organisms or entire biocoenoses, to the less toxic and less mobile trivalent chromium, while the LDHs itself gets oxidised [116].

1.4 Layered Double Hydroxides and contaminants

Layered Double Hydroxides show a huge potential to cancel most groundwater and drinking water pollutants due to their high anion exchange capacity [115]. Thus, properties of LDHs can easily be tuned, and contaminants, inorganic as well as organic ones, can be intercalated or adsorbed with nearly no limitations reducing their mobility in the environment [34,56,117]. By intercalation of oxidising or reducing agents into the structure of the LDH, they are able to directly degrade the target contaminants and potentially minimizing the hazardous potential of the contaminants [42,118]. Layered Double Hydroxides, their calcined derivates, and LDH composites are known to be able to intercalate or adsorb different heavy metals [119-127], radionuclides [128-136], nutrients [137], other inorganic contaminants [138-141], and organic contaminants [37,38,142-149] from synthetic aqueous solutions. In recent years, studies were carried out to investigate their remediation potential using field samples. Literature has reported the successful use of LDHs to remove heavy metals, such as arsenic [151-155], or chromium [156,157] from contaminated groundwater or waste streams. Further research was carried out to investigate the potential of different LDHs to retain radioactive materials [158,159] from wastewater or contaminated groundwater. Layered Double Hydroxides are known to easily intercalate nutrients [160-163] from natural aqueous solutions. In 2014, Delzare and colleagues reported the successful use of Mg,Al-LDHs to remove boron from oilfield wastewater [164]. Up to now, LDHs and their calcined derivates have not yet been used as adsorbents for the remediation of waste water or groundwater polluted by organic contaminants. To the knowledge of the author, the first lab scale study using contaminated groundwater has been carried out within the framework of the project METAL-AID [38].

References

- 1 Schmoll, O.; Howard, G.; Chilton, J.; Chorus, I.; World Health Organization Water, Sanitation and Health Team. Protecting groundwater for health: managing the quality of drinking-water sources, IWA Publishing: London, UK, 2006, ISBN: 9781843390794.
- 2 Fawell, J.; Bailey, K.; Chilton, J.; Dahi, E.; Fewtrell, L.; Magara, Y. Fluoride in Drinking-water, IWA Publishing: London, UK, 2006, ISBN: 9789241563192.
- 3 IARC Monographs. Arsenic. Metals, Fibres, and Dusts, IARC: Lyon, France, 2012, ISBN: 9789283201359.
- 4 IARC Monographs On the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans. Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–127. Available online: <https://monographs.iarc.fr/agents-classified-by-the-iarc/>(last updated: 25 June 2020; last accessed: 1 October 2020)
- 5 International Program on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 224: Arsenic and Arsenic Compounds, 2nd ed., WHO Press: Geneva, Switzerland, 2001, ISBN: 9241572248.
- 6 World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality, 4th ed., incorporating the 1st addendum, WHO Press: Geneva, Switzerland, 2017, ISBN: 9789241549950

- 7 Flanagan, S.V.; Johnston, R.B.; Zheng, Y. Arsenic in tube well water in Bangladesh: health and economic impacts and implications for arsenic mitigation. *Bull. World Health Organ.* 2012, 90, 11, 839-846, doi: 10.2471/BLT.11.101253.
- 8 Ali, A. Arsenic Contamination of Groundwater in Bangladesh. *IRES* 2006, 6, 2, 329-360.
- 9 Luqman, M.; Javed, M.M.; Yasar, A.; Ahmad, J.; Khan, A. An overview of the sustainable techniques used for arsenic removal from drinking water in rural areas of the Indo-Pak subcontinent – Review. *Soil Environ.* 2013, 32, 2, 87-95, ISSN: 2075-1141.
- 10 Kimambo, V.; Bhattacharya, P.; Mtalo, F.; Mtamba, J.; Ahmad, A. Fluoride occurrence in groundwater systems at global scale and status of defluoridation – State of the art *J. Gsd.* 2019, 9, doi: 10.1016/j.gsd.2019.100223.
- 11 Council of the European Union. Drinking Water Directive – On the quality of water intended for human consumption, Council Directive 98/83/EC, including Commission Directive EU 2015/1787. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:01998L0083-20151027&from=EN> (last accessed: 1 October 2020).
- 12 Office of Water US Environmental Protection Agency. 2018 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories, US Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 2018, EPA 822-F-18-001.
- 13 McCarthy, J.F. Colloid-facilitated transport of contaminants in groundwater: mobilization of transuranic radionuclides from disposal trenches by natural organic matter. *Phys. Chem. Earth* 1998, 23, 2, 171-178, doi: 10.1016/S0079-1946(98)00009-3.
- 14 Glodowska, M.; Stopelli, E.; Schneider, M.; Lightfoot, A.; Rathi, B.; Straub, D.; Patzner, M.; Duyen, V.T.; Berg, M.; Kleindienst, S.; Kappler, A. Role of in Situ Natural Organic Matter in Mobilizing As during Microbial Reduction of Fe^{III}-Mineral-Bearing Aquifer Sediments from Hanoi (Vietnam). *Environ. Sci. Technol.* 2020, 54, 7, 4149-4159, doi: 10.1021/acs.est.9b07183.
- 15 Newell, C.J.; Acree, S.D.; Ross, R.R.; Huling, S.G. Light Nonaqueous Phase Liquids, U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, 1995, EPA/540/S-95/500 (NTIS 95-267738).
- 16 Kueper, B.H.; Davies, K. Assessment and Delineation of DNAPL Source Zones at Hazardous Waste Sites, U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, 2009, EPA/600/R-09/119.
- 17 Sobsey, M.D.; Bartram, S. Water quality and health in the new millennium: The role of the World Health Organization Guidelines for Drinking-Water Quality. *Forum Nutr.* 2003, 56, 396-405, PMID: 15806952.
- 18 Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC). Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, 2nd ed., Interstate Technology & Regulatory Council: Washington, DC, USA 2005, ISCO-2.
- 19 O'Connor, D.; Hou, D.; Ok, Y.S.; Song, Y.; Sarmah, A.K.; Li, X.; Tack, F.M.G. Sustainable in situ remediation of recalcitrant organic pollutants in groundwater with controlled release materials: A review. *J. Con. Rel.* 2018, 283, 200-213, doi: 10.1016/j.jconrel.2018.06.007.
- 20 O'Loughlin, E.J.; Burris, D.R. Reduction of halogenated ethanes by green rust. *Environ. Toxicol. Chem.* 2009, 23, 1, 41-48, doi: 10.1897/03-45.
- 21 Hara, J.; Ito, H.; Suto, K.; Inoue, C.; Chida, T. Kinetics of trichloroethene dechlorination with iron powder. *J. Wat. Res.* 2004, 39, 6, 1165-1173, doi: 10.1016/j.watres.2004.12.011.
- 22 Aulenta, F.; Majone, M.; Tandoi, V. Enhanced anaerobic bioremediation of chlorinated solvents: environmental factors influencing microbial activity and their relevance under field conditions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2006, 81, 9, 1463-1474, doi: 10.1002/jctb.1567.
- 23 Mattes, T.E.; Alexander, A.K.; Coleman, N.V. Aerobic biodegradation of the chloroethenes: pathways, enzymes, ecology, and evolution. *FEMS Microbiol. Rev.* 2010, 34, 4, 445-475, doi: 10.1111/j.1574-6976.2010.00210.x.
- 24 Tobiszewski, M.; Namieśnik, J. Abiotic degradation of chlorinated ethanes and ethenes in water *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2012, 19, 1994-2006, doi: 10.1007/s11356-012-0764-9.
- 25 Chen, C.; Puhakka, J.A.; Ferguson, J.F. Transformations of 1,1,2,2-Tetrachloroethane under Methanogenic Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 2, 542-547, doi: 10.1021/es9502987.

-
- 26 Klečka, G. M.; Carpenter, C. L.; Gonsior, S. J. Biological transformations of 1,2-dichloroethane in subsurface soils and groundwater. *J. Contam. Hydrol.* 1998, 34, 1, 139-154, doi: 10.1016/S0169-7722(98)00096-5.
- 27 Lorah, M.M.; Olsen, L.D. Degradation of 1,1,2,2-tetrachloroethane in a freshwater tidal wetland: Field and laboratory evidence. *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33, 2, 227-234, doi: 10.1021/es980503t.
- 28 Arnold, W.A.; Winget, P.; Cramer, C.J. Reductive Dechlorination of 1,1,2,2-Tetrachloroethane. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 21, 3536-3541, doi: 10.1021/es020947w
- 29 Jeffers, P.M.; Ward, L.M.; Woytowitch, L.M.; Wolfe, N.L. Homogeneous hydrolysis rate constants for selected chlorinated methanes, ethanes, ethenes, and propanes. *Environ. Sci. Technol.* 1989, 23, 8, 965-969, doi: 10.1021/es00066a006.
- 30 Pagan, M., Cooper, W.J.; Joens, J.A. Kinetic studies of the homogeneous abiotic reactions of several chlorinated aliphatic compounds in aqueous solution. *J. Appl. Geochem.* 1998, 13, 6, 779-785, doi: 10.1016/S0883-2927(98)00005-5.
- 31 World Health Organization. Trichloroethene in Drinking-water – Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, WHO Press: Geneva, Switzerland, 2017, WHO/SDE/WSH/05.08/22.
- 32 Chuang, Y.H.; Tzou, Y.M.; Wang, M.K.; Liu, C.H.; Chiang, P.N. Removal of 2-Chlorophenol from Aqueous Solution by Mg/Al Layered Double Hydroxide (LDH) and Modified LDH. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 11, 3813-3819, doi: 10.1021/ie071508e.
- 33 Kameda, T.; Yamazaki, T.; Yoshioka, T. Effect of intercalated aromatic sulfonates on uptake of aromatic compounds from aqueous solutions by modified Mg–Al layered double hydroxide. *Mater. Res. Bull.* 2010, 45, 751–753, doi:10.1016/j.materresbull.2010.03.004.
- 34 Chaara, D.; Bruna, F.; Ulibarri, M.A.; Draoui, K.; Barriga, C.; Pavlovic, I. Organo/layered double hydroxide nanohybrids used to remove non ionic pesticides. *J. Hazard. Mater.* 2011, 196, 350–359, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.09.034.
- 35 Gao, Z.; Du, B.; Zhang, G.; Gao, Y.; Zejiang, L.; Zhang, H.; Duan, X. Adsorption of Pentachlorophenol from Aqueous Solution on Dodecylbenzenesulfonate Modified Nickel–Titanium Layered Double Hydroxide Nanocomposites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 5334–5345, doi:10.1021/ie101766e.
- 36 Omonmhenle, S.L.; Shannon, I.J. Synthesis and characterisation of surfactant enhanced Mg–Al hydrotalcite-like compounds as potential 2-chlorophenol scavengers. *Appl. Clay Sci.* 2016, 127–128, 88–94, doi:10.1016/j.clay.2016.03.033.
- 37 Dietmann, K.M.; Linke, T.; Trujillano, R.; Rives, V. Effect of Chain Length and Functional Group of Organic Anions on the Retention Ability of MgAl-Layered Double Hydroxides for Chlorinated Organic Solvents. *ChemEngineering* 2019, 3, 89, doi:10.3390/chemengineering3040089.
- 38 Alonso-De-Linaje, V.; Mangayayam, M.C.; Tobler, D.J.; Dietmann, K.M.; Espinosa, R.; Rives, V.; Dalby, K.N. Sorption of chlorinated hydrocarbons from synthetic and natural groundwater by organo-hydrotalcites: Towards their applications as remediation nanoparticles. *Chemosphere* 2019, 236, 124369, doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124369.
- 39 Semkiw, S.E.; Barcelona, M.J. Field Study of Enhanced TCE Reductive Dechlorination by a Full-Scale Whey PRB. *Ground Water Monit. Remediat.* 2011, 31, 68–78, doi:10.1111/j.1745-6592.2010.01321.x.
- 40 Bhattacharjee, S.; Ghoshal, S. Sulfidation of nanoscale zerovalent iron in the presence of two organic macromolecules and its effects on trichloroethene degradation. *Environ. Sci. Nano* 2018, 5, 782–791, doi:10.1039/C7EN01205E.
- 41 Mangayayam, M.C.; Perez, J.P.H.; Dideriksen, K.; Freeman, H.M.; Bovet, N.; Benning, L.G.; Tobler, D.J. Structural transformation of sulfidized zerovalent iron and its impact on long-term reactivity. *Environ. Sci. Nano* 2019, 6, 3422–3430, doi:10.1039/C9EN00876D.
- 42 Dietmann, K.M.; Linke, T.; del Nogal Sánchez, M.; Pérez Pavón, J.L. Layered Double Hydroxides with Intercalated Permanganate and Peroxydisulphate Anions for Oxidative Removal of Chlorinated Organic Solvents Contaminated Water. *Minerals* 2020, 10, 462, doi:10.3390/min10050462.
-

-
- 43 Liu, B.; Li, G.; Mumford, K.G.; Keuper, B.H.; Zhang, F. Low permeability zone remediation of trichloroethene via coupling electrokinetic migration with in situ electrochemical hydrodechlorination. *Chemosphere* 2020, 250, 126209, doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126209.
- 44 He, F.; Gong, L.; Fan, D.; Tratnyek, P.G.; Lowry, G.V. Quantifying the efficiency and selectivity of organohalide dechlorination by zerovalent iron. *Environ. Sci. Processes Impacts* 2020, 22, 528–542, doi:10.1039/C9EM00592G.
- 45 Nunez Garcia, A.; Bopari, H.K.; Chowdhury, A.I.A.; de Boer, C.V.; Kocur, C.M.D.; Passeport, E.; Sheerwood Lollar, B.; Austrins, L.M.; Herrera, J.; O'Carroll, D.M. Sulfidated Nano Zerovalent Iron (S-nZVI) for in Situ Treatment of Chlorinated Solvents: A Field Study. *Water Res.* 2020, 174, 115594, doi:10.1016/j.watres.2020.115594.
- 46 Sun, Y.; Gu, M.; Lyu, S.; Brusseau, M.L.; Li, M.; Lyu, Y.; Xue, Y.; Qiu, Z.; Sui, Q. Efficient removal of trichloroethene in oxidative environment by anchoring nano FeS on reduced graphene oxide supported nZVI catalyst: The role of FeS on oxidant decomposition and iron leakage. *J. Hazard. Mater.* 2020, 392, 112328, doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122328.
- 47 Kambhu, A.; Comfort, S.; Chokeyaroenrat, C.; Sakulthaew, C. Developing slow-release persulfate candles to treat BTEX contaminated groundwater *Chemosphere* 2012, 89, 6, 656-664, doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.06.004.
- 48 Sheu, Y.T.; Chen, S.C.; Chien, C.C.; Chen, C.C.; Kao, C.M. Application of a long-lasting colloidal substrate with pH and hydrogen sulfide control capabilities to remediate TCE-contaminated groundwater. *J. Hazard Mater.* 2015, 284, 222-232, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.11.023.
- 49 Christenson, M.; Kambhu, A.; Reece, J.; Comfort, S.; Brunner, L. A five-year performance review of field-scale, slow-release permanganate candles with recommendations for second-generation improvements. *Chemosphere* 2016, 150, 239-247, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.01.125.
- 50 Christensen, T.H.; Bjerg, P.L.; Banwart, S.A.; Jakobsen, R.; Heron, G.; Albrechtsen, H.-J. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes *J. Contam. Hydrol.* 2000, 45, 3-4, 165-241, doi: 10.1016/S0169-7722(00)00109-1.
- 51 Mercer, J.W.; Cohen, R.M., Noel, M.R. DNAPL Site Characterization Issues at Chlorinated Solvent Sites. In *In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes*; Stroo, H.F.; Ward, C.H., Eds; Springer: New York, NY, USA, 2010, pp 217-280, doi: 10.1007/978-1-4419-1401-9.
- 52 Engelmann, C.; Händel, F.; Binder, M.; Yadav, P.K.; Dietrich, P.; Liedl, R.; Walther, M. The fate of DNAPL contaminants in non-consolidated subsurface systems – Discussion on the relevance of effective source zone geometries for plume propagation *J. Hazard. Mater.* 2019, 375, 233-240, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.04.083.
- 53 Bennedsen, L.R. In situ Chemical Oxidation – The Mechanisms and Applications of Chemical Oxidants for Remediation Purposes – In: *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water – Fundamentals and Applications*, Sorgaard, E., Ed., Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2014, pp 26-87, doi: ISBN 978-0-444-53178-0.
- 54 Sharma, H.D.; Reddy, K.R. *Geoenvironmental Engineering: Site Remediation, Waste Containment, and Emerging Waste Management Technologies*, John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2004, ISBN: 0471215996.
- 55 National Research Council. *Contaminants in the Subsurface: Source Zone Assessment and Remediation*. Washington, The National Academic Press: Washington, DC, USA, 2005; ISBN: 9780309133487, doi: 10.17226/11146.
- 56 Pöllmann, H. *Immobilisierung von Schadstoffen Durch Speichermineralbildung*, Shaker: Aachen, Germany, 2007, ISBN: 978-3-8322-6377-5.
- 57 Office of Solid Waste and Emergency Response US Environmental Protection Agency. *Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils*, US Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 1997, EPA 542-R-97-004.
- 58 Martel, R.; Gelinas, P.J.; Lefebvre, R.; Hébert, A.; Foy, S.; Saumure, L.; Roy, A.; Roy, N. Laboratory and Field Soil Washing Experiments with Surfactant Solutions – NAPL Recovery Mechanisms. In
-

-
- Emerging Technologies in Hazardous Waste Management 8; Tedder, D.W., Pohland, F.G.; Kluwer Academic Publishers: New York, NY, USA, 2002, ISBN: 0306469219.
- 59 Francis C.W.; Timpon M.E.; Wilson J.H. Bench-and pilot-scale studies relating to the removal of uranium from uranium-contaminated soils using carbonate and citrate lixivants. *J. Hazard. Mater.* 1999, 66, 67–87, doi: 10.1016/s0304-3894(98)00209-x.
- 60 Lee, S.W.; Kim, J.Y.; Lee, J.U.; Ko, I.W., Kim, K.W. Removal of arsenic in tailings by soil flushing and the remediation process monitoring. *Environ. Geochem. Health* 2004, 26, 403-409, doi: 10.1007/s10653-005-0928-3.
- 61 Um, J.Y.; Lee, G.; Song, S.H.; Hong, S.; Lee, M. Pilot Scale Feasibility Test of In-situ Soil Flushing by using 'Tween 80' Solution at Low Concentration for the Xylene Contaminated Site. *J. Soil Groundw.* 2013, 18, 6, 38–47, doi:10.7857/JSGE.2013.18.6.038
- 62 Mousset, E.; Oturan, M.A.; Van Hullebusch, E.D.; Guibaud, G.; Esposito, G. Soil Washing/Flushing Treatments of Organic Pollutants Enhanced by Cyclodextrins and Integrated Treatments: State of the Art. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2014, 44, 705-795, doi: 10.1080/10643389.2012.741307.
- 63 Seo, S.J.; Kim, J.H.; Shin, J.W.; Park, J.Y. Treatment of Artificial and Real Co-contaminated Soil by an Enhanced Electrokinetic-Fenton Process with a Soil Flushing Method *Water Air Soil Pollut.* 2015, 226, 86, doi: 10.1007/s11270-015-2320-y.
- 64 Reddy, K.R.; Kosgi, S.; Zhou, J. A Review of In-Situ Air Sparging for the Remediation of VOC-Contaminated Saturated Soils and Groundwater. *Hazardous Waste & Hazardous Mat.* 1995, 12, 2, doi: 10.1089/hwm.1995.12.97.
- 65 Braida, W.; Ong, S. K. Modeling of air sparging of VOC-contaminated soil columns. *J. Contam. Hydrol.* 2000, 41, 3-4, 385–402, doi: 10.1016/S0169-7722(99)00075-3.
- 66 Reddy, K.R.; Adams, J.A. Effects of Soil Heterogeneity on Airflow Patterns and Hydrocarbon Removal during In Situ Air Sparging. *J. Geotech. Geoenviron.* 2001, 127, 3, doi: 10.1061/(ASCE)1090-0241(2001)127:3(234).
- 67 Kaslusky, K.F.; Udell, K.F. Co-injection of air and steam for the prevention of the downward migration of DNAPLs during steam enhanced extraction: An experimental evaluation of optimum injection ratio predictions. *J Contam. Hydrol.* 2005, 77, 4, 325-347, doi: 10.1016/j.jconhyd.2005.02.003.
- 68 Bass, D.H.; Hastings, N.A.; Brown, R.A. Performance of air sparging systems: a review of case studies. *J. Hazard. Mater.* 2000, 72, 2-3, 101-119, doi: 10.1016/s0304-3894(99)00136-3.
- 69 Ottosen, L.M.; Hansen, H.K.; Laursen, S.; Villumsen, A. Electrodialytic Remediation of Soil Polluted with Copper from Wood Preservation Industry. *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 6, 1711-1715, doi: 10.1021/es9605883.
- 70 Ho, S.V.; Athmer, S.; Sheridan, P.W.; B.M. Hughes, Orth, R.; McKenzie, D.; Brodsky, P.H.; Shapiro, A.; Thronton, R.; Salvo, J.; Schultz, A.; Landis, R.; Griffith, R.; Shoemaker, S. The Lasagna Technology for In Situ Soil Remediation. 1. Small Field Test. *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33, 7, 1086-1091, doi: 10.1021/es980414g.
- 71 Office of Solid Waste and Emergency Response US Environmental Protection Agency. Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites, US Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 1999, Directive 9200.4-17P.
- 72 Truex, M.J.; Newell, C.J.; Looney, B.B.; Vangelas, K.M. Scenarios Evaluation Tool for Chlorinated Solvent MNA – A Research Study of the Monitored Natural Attenuation/ Enhanced Attenuation for Chlorinated Solvents Technology Alternative Project. Savannah River National Laboratory: Aiken, SC, USA, 2007, WSRC-STI-2006-00096, doi: 10.2172/891994.
- 73 Truex, M.; Brady, P.; Newell, C.; Rysz, M.; Denham, M.; Vangelas, K. The Scenarios Approach to Attenuation-Based Remedies for Inorganic and Radionuclide Contaminants. Savannah River National Laboratory: Aiken, SC, USA, 2011, SRNL-STI-2011-00459, doi: 10.2172/1023615.
- 74 Huling, S.G.; Pivetz, B.E. In-Situ Chemical Oxidation Engineering Issue, U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 2007, EPA/600/R-06/072.
- 75 Watts, R.J.; Teel, A.L. Treatment of Contaminated Soils and Groundwater Using ISCO. *Pr. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manag.* 2006, 10, 2–9, doi:10.1061/(asce)1090-025x(2006)10:1(2).
-

- 76 Siegrist, R.L.; Urynowicz, M.A.; Crimi, M.; Lowe, K.S. Genesis and Effects of Particles Produced during In Situ Chemical Oxidation Using Permanganate. *J. Environ. Eng.* 2002, 128, 1068–1079, doi:10.1061/(asce)0733-9372(2002)128:11(1068).
- 77 Yuan, B.; Chen, Y.; Fu, M.-L. Degradation efficiencies and mechanisms of trichloroethylene (TCE) by controlled-release permanganate (CRP) oxidation. *Chem. Eng. J.* 2012, 192, 276–283, doi:10.1016/j.cej.2012.03.049.
- 78 Evans, P.J.; Dugan, P.J.; Nguyen, D.; Lamar, M.; Crimi, M. Slow-release permanganate versus unactivated persulfate for long-term in situ chemical oxidation of 1,4-dioxane and chlorinated solvents. *Chemosphere* 2019, 221, 802–811, doi:10.1016/j.chemosphere.2019.01.075.
- 79 Abdul, J.M.; Vigneswaran, S.; Kandasamy, J.; Mahinthakumar, G. Fenton Oxidation of Methylsulfonyl Methyl with Application to Permeable Reactive Barriers. *Environ. Model. Assess.* 2015, 21, 149–158
- 80 Bostick, W.D.; Shoemaker, J.L.; Osborne, P.E.; Evans-Brown, B. Treatment and Disposal Options for a Heavy Metals Waste Containing Soluble Technetium-99 – In: *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management*, Tedder, D. Pohland, F.G., Eds., ACS Symposium Series 422, American Chemical Society: Washington, DC, USA, 1990, 345–367, doi: 10.1021/bk-1990-0422.
- 81 Powell, R.M., Puls, R.W.; Blowes, D.W.; Vogan, J.L.; Gilham, R.W.; Powell, P.D.; Schultz, D.; Landis, R.; Sivavec, T. *Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation*, US Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 1997, EPA/600/R-98/125 (NTIS 99-105702).
- 82 Fiore, S.; Zanetti, M.C. Preliminary Tests Concerning Zero-Valent Iron Efficiency in Inorganic Pollutants Remediation. *Am. J. Environ. Sci.* 2009, 5, 4, 556–561, doi: 10.3844/ajessp.2009.556.561.
- 83 Robertson, W.D.; Cherry, J.A. In Situ Denitrification of Septic-System Nitrate Using Reactive Porous Media Barriers: Field Trials. *Groundwater* 1995, 33, 1, 99–111, doi: 10.1111/j.1745-6584.1995.tb00266.x.
- 84 Parsons Infrastructure & Technology Group Inc. (Parsons) Technical Protocol for Enhanced Anaerobic Bioremediation Using Permeable Mulch Biowalls and Bioreactors for Air Force Center for Engineering and the Environment (AFCEE). Parsons: Pasadena, CA, USA, F41624-00-D-8024 (Task Order 0011), F41624-03-D-8613 (Task Order 0157). Available online: <https://clu-in.org/download/techfocus/prb/Final-Biowall-Protocol-05-08.pdf> (Last accessed: 13 September 2020).
- 85 Vignola, R.; Bagatin, R.; de Folly D’Auris, A.; Flego, C.; Nalli, M.; Ghisletti, D.; Millini, R.; Sisto, R. Zeolites in a permeable reactive barrier (PRB): One year of field experience in a refinery groundwater—Part 1: The performances. *Chem. Eng. J.* 2011, 178, 204–209, doi: 0.1016/j.cej.2011.10.050.
- 86 Vinati, A.; Rene, E. R.; Pakshirajan, K.; Behera, S. K. Activated red mud as a permeable reactive barrier material for fluoride removal from groundwater: parameter optimisation and physico-chemical characterisation. *Environ. Technol.* 2019, doi: 10.1080/09593330.2019.1609591
- 87 Evans, G.M.; Furlong, J.C. *Phytotechnology and Photosynthesis* – In: *Environmental Biotechnology: Theory and Application*, 2nd Ed., Evans, G.M., Furlong, J.C., Eds., ACS Symposium Series 422, Wiley & Sons: Chichester, West Sussex, UK, 2011, 145–174, doi: 10.1002/9780470975152.
- 88 Rock, S., Pivetz, B., Madalinski, K., Adams, N., Wilson, T. *Introduction to Phytoremediation*. US Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 2000, EPA/600/R-99/107 (NTIS PB2000-106690).
- 89 Dushenkov, S.; Mikheev, A.; Prokhnevsky, A.; Ruchko, M.; Sorochinsky, B. Phytoremediation of Radiocesium-Contaminated Soil in the Vicinity of Chernobyl, Ukraine. *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33, 3, 469–475, 10.1021/es980788+.
- 90 North Atlantic Treaty Organisation (NATO); Committee on the Challenges of Modern Society (CCMS) Pilot Study Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment of Contaminated Land and Groundwater (Phase III) 2001 Annual Report, Number 250, US Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 2001, EPA 542-R-02-001.
- 91 Shah, S.D.; Braun, C.L. Demonstration-Site Development and Phytoremediation Processes Associated With Trichloroethene (TCE) in Ground Water, Naval Air Station-Joint Reserve Base Carswell Field,

-
- Fort Worth, Texas. US Geological Survey Fact Sheet 2004–3087. Available online: https://pubs.usgs.gov/fs/2004/3087/pdf/FS_2004-3087.pdf (Last Accessed: 2 October 2020)
- 92 European Commission Research Executive Agency (REA) Grant Agreement Number 675219 METAL-AID, H2020-MSCA-ITN-2015/H2020-MSCA-ITN-2015, Ares(2016)324604 - 21/01/2016.
- 93 Mills, S.J.; Christy, A.G.; Génin, J.-M.R.; Kameda, T.; Colombo, F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: Natural layered double hydroxides *Mineral. Mag.* 2012, 76, 1289–1336, doi:10.1180/minmag.2012.076.5.10.
- 94 Hochstetter, C. Untersuchung über die Zusammensetzung einiger Mineralien. *J. prakt. Chem.* 1842, 27, 1, 375-378, doi: 10.1002/prac.18420270156.
- 95 de Roy, A.; Forano, C.; Besse, J.P. Layered Double Hydroxides: Synthesis and Post-Synthesis Modification – In: *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Rives, V., Ed., Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2001, 1–39, ISBN: 978-61209-289-8.
- 96 Bookin, A.S.; Drits, V.A. Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals – I. Possible polytypes and their diffraction features *Clays Clay Min.* 1993, 41, 551–557, doi:10.1346/CCMN.1993.0410504.
- 97 Allmann, R.; Jepsen, H.P. Die Struktur des Hydrotalkits. *Neues Jahrb. Für Mineral. Mon.* 1969, 1969, 544–551.
- 98 Young, J.F. Effect of organic compounds on the interconversions of calcium aluminate hydrates. Hydration of monocalcium aluminate. *Cement Concrete Res.* 1971, 1, 1, 113-122, doi: 10.1016/0008-8846(71)90088-3.
- 99 Carlino, S. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods. *Solid State Ion.* 1997, 98, 1-2, 73-84, doi: 10.1016/S0167-2738(96)00619-4.
- 100 Rives, V.; Ulibarri, M.A. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coord. Chem. Rev.* 1999, 181, 1, 61-120, doi:10.1016/S0010-8545(98)00216-1.
- 101 Costantino, U.; Nocchetti, M. Layered Double Hydroxides and their Intercalation Compounds in Photochemistry and in Medicinal Chemistry– In: *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Rives, V., Ed., Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2001, 435-468, ISBN: 978-61209-289-8.
- 102 Gao, X.; Lei, L.; O’Hare, D.; Xie, J.; Gao, P.; Chang, T. Intercalation and controlled release properties of vitamin C intercalated layered double hydroxide. *J. Solid State Chem.* 2013, 2013, 174-180, doi: 10.1016/j.jssc.2013.04.028.
- 103 Joy, M.; Iyengar, S.J.; Chakraborty, J.; Ghosh, S. Layered double hydroxide using hydrothermal treatment: morphology evolution, intercalation and release kinetics of diclofenac sodium. *Front. Mater. Sci.* 2017, 11, 395-408, doi: 10.1007/s11706-017-0400-1.
- 104 Miederer, S.E.; Wirtz, M.; Fladung, B. Acid neutralization and bile acid binding capacity of hydrotalcite compared with other antacids: An in vitro study. *Chin. J. Dig. Dis.* 2003, 4, 3, 140-146, doi: 10.1046/j.1443-9573.2003.00132.x.
- 105 Rives, V.; del Arco, M.; Martín C. Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): A review. *J. Control. Release* 2013, 169, 1-2, 28-39, doi: 10.1016/j.jconrel.2013.03.034.
- 106 Rives, V.; del Arco, M.; Martín C. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review. *Appl. Clay Sci.* 2014, 88-89, 28-39, doi: 10.1016/j.clay.2013.12.002.
- 107 Cavani, F.; Trifiró, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today* 1991, 11, 2, 173-301, doi: 10.1016/0920-5861(91)80068-K.
- 108 Pinnavaia, T.J.; Chibwe, M.; Constantino, V.R.L.; Yun, S.K. Organic chemical conversions catalyzed by intercalated layered double hydroxides (LDHs). *Appl. Clay Sci.* 1995, 10, 117-129, doi: 10.1016/0169-1317(95)00010-2.
- 109 Pereira, C.M.C.; Herrero, M.; Labajos, F.M.; Marques, A.T.; Rives, V. Preparation and properties of new flame retardant unsaturated polyester nanocomposites based on layered double hydroxides. *Polym. Degrad. Stabil.* 2009, 94, 6, 939-946, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.009.
-

- 110 Gao, Y.; Wu, J.; Wang, Q.; Wilkie, C.A.; O'Hare D. Flame retardant polymer/layered double hydroxide nanocomposites. *J. Mater. Chem. A* 2014, 2, 10996-11016, doi: 10.1039/C4TA01030B.
- 111 Elbasuney, S. Surface engineering of layered double hydroxide (LDH) nanoparticles for polymer flame retardancy. *Powder Technol.* 2015, 227, 63-73, doi: 10.1016/j.powtec.2015.02.044.
- 112 Torres-Dorante, L.O., Lammel, J.; Kuhlmann, H. Use of a layered double hydroxide (LDH) to buffer nitrate in soil: long-term nitrate exchange properties under cropping and fallow conditions. *Plant Soil* 2009, 315, 257–272, 10.1007/s11104-008-9748-4.
- 113 Mohammadi, M.; Mohammadi Torkashvand, A.; Biparva, P.; Esfandiari, M. The ability of layered double hydroxides for nitrate absorption and desorption in crop and fallow rotation. *Global J. Environ. Sci. Manage.* 2021, 7, 1, 59-78, doi: 10.22034/gjesm.2021.01.05.
- 114 Hewlett, P. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th Ed., Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2003, ISBN: 9780750662567, doi: 10.1016/B978-0-7506-6256-7/50032-1.
- 115 Evans, D.G.; Slade, R.C.T. *Structural Aspects of Layered Double Hydroxides – In: Layered Double Hydroxides Structure and Bonding* 119, Duan, X, Evans, D.G., Eds., Springer Verlag: Berlin Heidelberg, Germany, 2006, ISBN: 978-3-540-28279-2.
- 116 Skovbjerg, L.L.; Stipp, S.L.S.; Utsunomiya, S.; Ewing, R.C. The mechanisms of reduction of hexavalent chromium by green rust sodium sulphate: Formation of Cr-goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2006, 70, 14, 3582-3592, doi: 10.1016/j.gca.2006.02.017.
- 117 Deng, L.; Zeng, H.; Shi, Z.; Zhang, W.; Luo, J. Sodium dodecyl sulfate intercalated and acrylamide anchored layered double hydroxides: A multifunctional adsorbent for highly efficient removal of Congo red. *J. Colloid Interface Sci.* 2018, 521, 172–182, doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.150.
- 118 Kim, J.Y.; Komarneni, S.; Parette, R.; Cannon, F.; Katsuki, H. Perchlorate uptake by synthetic layered double hydroxides and organo-clay minerals. *Appl. Clay Sci.* 2011, 51, 1-2, 158-164, doi: 10.1016/j.clay.2010.11.025.
- 119 Gillman, G.P. A simple technology for arsenic removal from drinking water using hydrotalcite. *Sci. Total Environ.* 2006, 366, 2-3, 926-931, doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.01.036.
- 120 Caporale, A.G.; Pigna, M.; Dynes, J.J.; Cozzolino, V.; Zhu, J.; Violante, A. Effect of inorganic and organic ligands on the sorption/desorption of arsenate on/from Al-Mg and Fe-Mg layered double hydroxides. *J. Hazard. Mater.* 2011, 198, 291-298, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.10.044.
- 121 Zhao, D.; Sheng, G.; Hu, J.; Chen, C.; Wang, X. The adsorption of Pb(II) on Mg₂Al layered double hydroxide. *Chem. Eng. J.* 2011, 171, 1, 167-174, doi: 10.1016/j.cej.2011.03.082.
- 123 Kang, D.; Yu, X.; Tong, S.; Ge, M.; Zuo, J.; Cao, C.; Song, W. Performance and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxides for fluoride and arsenate removal from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 2013, 228, 731-740, doi: 10.1016/j.cej.2013.05.041.
- 124 González, M.A.; Pavlovic, I.; Rojas-Delgado, R.; Barriga, C. Removal of Cu²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ by layered double hydroxide–humate hybrid. Sorbate and sorbent comparative studies. *Chem. Eng. J.* 254, 605-611, doi: 10.1016/j.cej.2014.05.132.
- 125 González, M.A.; Pavlovic, I.; Barriga, C. Cu(II), Pb(II) and Cd(II) sorption on different layered double hydroxides. A kinetic and thermodynamic study and competing factors. *Chem. Eng. J.* 2015, 269, 221-228, doi: 10.1016/j.cej.2015.01.094
- 126 Rahmanian, O.; Amini, S.; Dinari, M. Preparation of zinc/iron layered double hydroxide intercalated by citrate anion for capturing Lead (II) from aqueous solution. *J. Mol. Liq.* 2018, 256, 9-15, doi: 10.1016/j.molliq.2018.02.018.
- 127 Tran, H.N.; Lin, C.-C.; Woo, S.H.; Chao, H.-P. Efficient removal of copper and lead by Mg/Al layered double hydroxides intercalated with organic acid anions: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics. *Appl. Clay Sci.* 2018, 154, 17-27, doi: 10.1016/j.clay.2017.12.033.
- 128 Torashi, T.; Nagasaki, S.; Tanaka, S. Adsorption behavior of IO₃⁻ by CO₃²⁻ and NO₃⁻ hydrotalcite. *Appl. Clay Sci.* 2002, 22, 1-2, 17-23, doi: 10.1016/S0169-1317(02)00108-4.
- 129 Kulyukhin, S.A.; Krasavina, E.P.; Gredina, I.V.; Rumer, I.A.; Mizina, L.V. Sorption of cesium, strontium, and yttrium radionuclides from the aqueous phase on layered double hydroxides. *Radiochemistry* 2008, 50, 493-501, doi: 10.1134/S1066362208050111.

-
- 130 Yu, S.; Zha, C.; Lu, F.; Wei, X.; Wang, K. Simultaneous separation of simulated radionuclides strontium and neodymium using in situ hydrotalcite synthesis. *J. Radioanal. Nucl.* 2013, 298, 877-882, doi: 10.1007/s10967-013-2499-6.
- 131 Gräfe, M.; Bunney, K.G.; Cumberland, S.; Douglas, G. Mechanisms of Uranyl Sequestration by Hydrotalcite. *ACS Omega* 2017, 2, 10, 7112-7119, doi: 10.1021/acsomega.7b01050.
- 132 Zhu, K.; Lu, S.; Gao, Y.; Zhang, R.; Tan, X.; Chen, C. Fabrication of hierarchical core-shell polydopamine@MgAl-LDHs composites for the efficient enrichment of radionuclides. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 396, 1726-1735, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.11.230.
- 133 Song, S.; Yin, L.; Wang, X.; Liu, L.; Huang, S.; Zhang, R.; Wen, T.; Yu, S.; Fu, Dong; Hayat, T.; Wang, X. Interaction of U(VI) with ternary layered double hydroxides by combined batch experiments and spectroscopy study. *Chem. Eng. J.* 2018, 338, 579-590, doi: 10.1016/j.cej.2018.01.055.
- 134 Yao, W.; Wang, X.; Liang, Y.; Gu, P.; Sun, Y.; Xu, C.; Chen, J.; Hayat, T.; Alsaedi, A.; Wang, X. Synthesis of novel flower-like layered double oxides/carbon dots nanocomposites for U(VI) and ²⁴¹Am(III) efficient removal: Batch and EXAFS studies. *Chem. Eng. J.* 2018, 332, 775-786, doi: 10.1016/j.cej.2017.09.011.
- 135 Guo, B.; Kamura, Y.; Koilraj, P.; Sasaki, K. Co-sorption of Sr²⁺ and SeO₄²⁻ as the surrogate of radionuclide by alginate-encapsulated graphene oxide-layered double hydroxide beads. *Environ. Res.* 2020, 187, doi: 10.1016/j.envres.2020.109712.
- 136 Kulyukhin, S.A.; Krasavina, E.P.; Rumer, I.A.; Gordeev, A.V. Use of Layered Double Oxides and Hydroxides of Mg and Al for Removing Dyes from Aqueous Solutions Containing ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁹⁰Y, and U(VI). *Radiochemistry* 2019, 61, 585-591, doi: 10.1134/S1066362219050102.
- 137 Seida, Y.; Nakano, Y. Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. *Water Res.* 2002, 36, 5, 1306-1312, doi: 10.1016/S0043-1354(01)00340-2.
- 138 Das, D.P.; Das, J.; Parida, K. Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al hydrotalcite-like compound (HTlc) towards removal of fluoride from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 2003, 261, 2, 213-220, doi: 10.1016/S0021-9797(03)00082-1.
- 139 Wang, H.; Chen, J.; Cai, Y.; Ji, J.; Teng, H.H. Defluoridation of drinking water by Mg/Al hydrotalcite-like compounds and their calcined products. *Appl. Clay Sci.* 2007, 35, 1-2, 59-66, doi: 10.1016/j.clay.2006.08.005.
- 140 Kang, D.; Yu, X.; Tong, S.; Ge, M.; Zuo, J.; Cao, C.; Song, W. Performance and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxides for fluoride and arsenate removal from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 2013, 228, 731-740, doi: 10.1016/j.cej.2013.05.041.
- 141 Wu, H.; Zhang, H.; Yang, Q.; Wang, D.; Zhang, W.; Yang, X. Calcined Chitosan-Supported Layered Double Hydroxides: An Efficient and Recyclable Adsorbent for the Removal of Fluoride from an Aqueous Solution. *Materials* 2017, 10, 11, 1320, doi: 10.3390/ma10111320.
- 142 Sato, T.; Okawaki, A. Intercalation of benzenecarboxylate ions into the interlayer of hydrotalcite. *Solid State Ion.* 1991, 45, 1-2, 43-48, doi: 10.1016/0167-2738(91)90101-G.
- 143 Hermosín, M.C.; Pavlovic, I.; Ulibarri, M.A.; Cornejo, J. Trichlorophenol adsorption on layered double hydroxide: A potential sorbent. *J. Environ. Sci. Health A* 1993, 28, 9, 1875-1888, doi: 10.1080/10934529309375984.
- 144 Lakraimi, M.; Legrouri, A.; Barroug, A.; de Roy, A.; Besse, J.-P. Removal of Pesticides from Water by Anionic Clays. *J Chim. Phys.* 1999, 96, 3, 470-478, doi: 10.1051/jcp:1999154.
- 145 Cardoso, L.P.; Tronto, J.; Crepaldi, E.L.; Valim, J.B. Removal of Benzoate Anions from Aqueous Solution Using Mg-Al Layered Double Hydroxides. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2003, 390, 1, 49-56, doi: 10.1080/10587250216162.
- 146 Li, F.; Wang, Y.; Yang, Q.; Evans, D.G.; Forano, C.; Duan, X. Study on adsorption of glyphosate (N-phosphonomethyl glycine) pesticide on MgAl-layered double hydroxides in aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 2005, 125, 1-2, 89-95, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.04.037.
- 147 Bruna, F.; Pavlovic, I.; Barriga, C.; Cornejo, J.; Ulibarri, M.A. Adsorption of pesticides Carbetamide and Metamitron on organohydrotalcite. *Appl. Clay Sci.* 2006, 33, 2, 116-124, doi: 10.1016/j.clay.2006.04.004.
-

- 148 Zaghouane-Boudiaf, H.; Boutahala, M.; Arab, L. Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs). *Chem. Eng. J.* 2012, 187, 142-149, doi: 10.1016/j.cej.2012.01.112.
- 149 Zhang, B.; Dong, Z.; Sun, D.; Wu, Tao, Li, Y. Enhanced adsorption capacity of dyes by surfactant-modified layered double hydroxides from aqueous solution. *J. Ind. Eng. Chem.* 2017, 49, 208-218, doi: 10.1016/j.jiec.2017.01.029.
- 150 Kovačević, D.; Džakula, B.N.; Hasenay, D.; Nemet, I.; Rončević, S.; Dékány, I.; Petridise, D. Adsorption of Arsenic on MgAl Layered Double Hydroxide. *Croat. Chem. Acta* 2013, 86, 3, 273-279, doi: /10.5562/cca2283.
- 151 Wu, X.; Tan, X.; Yang, S.; Wen, T.; Guo, H.; Wang, X.; Xu, A. Coexistence of adsorption and coagulation processes of both arsenate and NOM from contaminated groundwater by nanocrystallined Mg/Al layered double hydroxides. *Water Res.* 2013, 47, 12, 4159-4168, doi: 10.1016/j.watres.2012.11.056.
- 152 Jiang, J.-Q.; Ashekuzzaman, S.M.; Hargreaves, J.S.J.; McFarlane, A.R.; Badruzzaman, A.B.M.; Tarek, M.H. Removal of Arsenic (III) from groundwater applying a reusable Mg-Fe-Cl layered double hydroxide. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2015, 90, 6, 1160-1166, doi: doi.org/10.1002/jctb.4607.
- 153 Lu, H.; Zhu, Z.; Zhang, H.; Zhu, J.; Qiu, Y. Simultaneous removal of arsenate and antimonate in simulated and practical water samples by adsorption onto Zn/Fe layered double hydroxide. *Chem. Eng. J.* 2015, 276, 365-375, doi: 10.1016/j.cej.2015.04.095.
- 154 Kundu, S.; Naskar, M.K. Al-Mg-Ca-Layered Double Oxides for Efficient Removal of As(V) from Water: The Role of Amides. *J. Chem. Eng. Data* 2019, 64, 4, 1594-1604, doi: 10.1021/acs.jced.8b01154.
- 155 Perez, J.P.H.; Schiefler, A.A.; Navaz, Rubio, S.; Reischer, M.; Døssing Overheu, N.; Benning, L.G.; Tobler, D.J. Arsenic removal from natural groundwater using 'green rust': Solid phase stability and contaminant fate. *J. Hazard. Mater.* 2021, 401, 123327, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123327.
- 156 Chao, H.-P.; Wang, Y.C.; Tran, H.N. Removal of hexavalent chromium from groundwater by Mg/Al-layered double hydroxides using characteristics of in-situ synthesis. *Environ. Pollut.* 2018, 243, A, 620-629, doi: 10.1016/j.envpol.2018.08.033.
- 157 Xu, Y.; Li, J.; Xia, W.; Sun, Y.; Qian, G.; Zhang, J. Enhanced remediation of arsenic and chromium co-contaminated soil by eletrokinetic-permeable reactive barriers with different reagents. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019, 26, 3392-3403, doi: 10.1007/s11356-018-3842-9.
- 158 Douglas, G.B.; Wendling, L.A.; Pleysier, R.; Trefry, M.G. Hydrotalcite Formation for Contaminant Removal from Ranger Mine Process Water. *Mine Water Environ.* 2010, 29, 108-115, doi: 10.1007/s10230-010-0106-4.
- 159 Douglas, G.; Shackleton, M.; Woods, P. Hydrotalcite formation facilitates effective contaminant and radionuclide removal from acidic uranium mine barren lixiviant. *Appl. Geochem.* 42, 27-37, doi: 10.1016/j.apgeochem.2013.12.018.
- 160 Cheng, X.; Huang, X.; Wang, X.; Zhao, B.; Chen, A.; Sun, D. Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc-aluminum layered double hydroxides. *J. Hazard. Mater.* 2009, 169, 1-3, 958-964, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.052.
- 161 Lee, C.-G.; Kim, S.-B. Magnetic alginate-layered double hydroxide composites for phosphate removal. *Environ. Technol.* 2013, 34, 19, doi: 10.1080/09593330.2013.788043.
- 162 Khitous, M.; Salem, Z.; Halliche, D. Removal of phosphate from industrial wastewater using uncalcined MgAl-NO₃ layered double hydroxide: batch study and modelling. *Desalin. Water Treat.* 2016, 57, 34, 15920-15931, doi: 10.1080/19443994.2015.1077745.
- 163 Maia, M.A.; Dotto, G.L.; Perez-Lopez, O.W.; Gutterres, M. Phosphate removal from industrial wastewaters using layered double hydroxides. *Environ. Technol.*, doi: 10.1080/09593330.2020.1722257
- 164 Delzare, T.; Ferreira, L.P.; Ribeiro, N.F.P.; Souza, M.M.V.M., Campos, J.C.; Yokohama, L. Removal of boron from oilfield wastewater via adsorption with synthetic layered double hydroxides. *J. Environ. Sci. Health A* 2014, 49, 8, 923-932, doi: 10.1080/10934529.2014.893792.

2 Overview of the work carried out

2.1 Reaction of Layered Double Hydroxides with target contaminants

To study the reaction of hydrotalcite and hydrocalumite-like LDHs with the target contaminants, the LDHs were modified to provide different reaction pathways with the chlorinated organic solvents. The aim of this study was to provide LDHs that are able to a) immobilise contaminants by adsorption processes (Chapter 3) and directly degrade contaminants to less hazardous products (Chapter 4). Therefore, different interlayer anions were selected to adapt the properties of the hydrotalcite- and hydrocalumite-like materials and thus to enhance their retention potential with respect to the selected chlorinated organic solvents TCE, 1,1,2-TCA, and TCM.

In order to be able to immobilise target contaminants by adsorption, it is required first to change the polarity of the interlayer of a LDH from hydrophilic to hydrophobic. This can rather easily be done by intercalating organic anions of various chain lengths and functional groups, each providing different properties to the modified LDH. Here, carboxylates, alkyl sulphates and alkyl sulphonates were selected to test the effect of different functional groups on the retention potential of the modified LDHs to adsorb chlorinated organic solvents from aqueous solutions. Furthermore, different chain lengths were selected, ranging from 5 to 18 carbon atoms in the alkyl chain, to equally test its effect on the retention potential of the modified LDH. Figure 2.1 schematically shows the modification of the LHDs by intercalation of larger organic anions to a) extend the interlayer spacing, compared to the reference sample hydrotalcite, and b) change the polarity of their interlayer space to increase their potential to adsorb the selected chlorinated organic solvents.

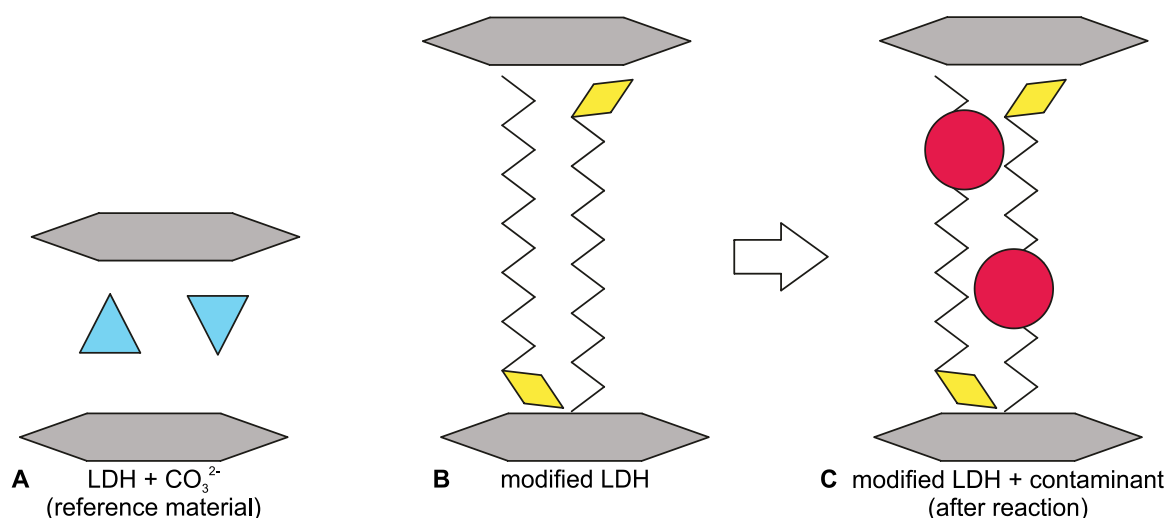


Figure 2.1 Schematic illustration of the modification of LDHs to adsorb target organic contaminants. Grey hexagon depicts the LDH main layer, carbonate anions as blue triangles, functional group of the intercalated organic anion as yellow rhombus, organic contaminant molecule as red ellipse. (A) reference sample, (B) modified LDH with increased interlayer spacing, (C) modified LDH with adsorbed contaminant trapped in the alkyl chain of the organic anion in the LDH.

Depending on the selected remediation strategy and the existing conditions in the contaminated zone, a simple retention of contaminants by adsorption onto the alkyl chain of intercalated organic molecules might be unfavoured or even useless due to the instability of LDHs under acidic conditions, which would lead to the destruction of the selected reactant and the release of the adsorbed contaminants into the environment. A good alternative could be the use of modified LDH particles that are able to directly degrade the target contaminants by oxidation processes. LDHs might serve as support and stabiliser materials for selected oxidising agents during injection as the uncontrolled reaction and consumption might be inhibited, and guarantee that the selected oxidants persist in the subsurface after injection.

In this approach, permanganate and peroxydisulphate ions were selected as the interlayer anions. It is assumed that the intercalation does not have any negative effects on the oxidising potential of the selected oxidising agents. Upon reaction with the target contaminants the oxidising agents get reduced and the target contaminants are degraded to less hazardous products.

Figure 2.2 schematically shows the modification of LDHs in order to get reactants which are able to directly degrade chlorinated organic solvents in aqueous solutions.

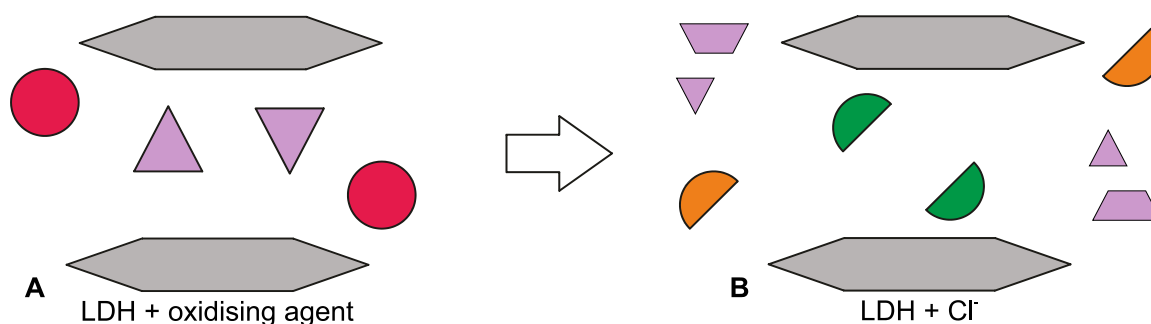


Figure 2.2 Schematic illustration of the modification of LDHs to directly degrade target contaminants. Red circles indicate the target contaminant, purple triangles show intercalated oxidising agents, broken up purple triangles indicate reduced oxidising agents, green half circles show the intercalated chloride ions, orange half circles indicate produced metabolites of the target contaminant upon reaction with the LDH.

Upon reaction with the target contaminant the intercalated oxidising agent is released into the solution and reduced while the contaminant itself gets degraded to potentially less hazardous metabolites, most likely following the dehydrochlorination pathway. The newly produced metabolite remains in solution while the simultaneously produced free chloride ions are intercalated into the structure of the LDH to balance the net positive charge of the main layers forming non-hazardous chloride-containing LDHs, such as hydrocalumite.

2.2 Traceability of Layered Double Hydroxides in the subsurface

As of today, monitoring of reactants during the injection and after secondary mobilisation by groundwater flow is quite problematic and limited to a specific kind of materials. So far, only a few methods for direct particle detection exist, mainly via magnetic susceptibility measurements, which are only applicable for a limited group of commonly available materials, such as iron-containing particles. The behaviour of injected particles in the sub-surface is usually estimated based on data gathered about contaminant transport behaviour and source zone geometries.

The aim of this part of the doctoral thesis was to develop directly traceable particles for *in situ* remediation, which are easily synthesisable and easily adjustable to mimic properties, e.g. particle size, of co-injected reactants, and which would show similar transport properties as the reactive particles (Chapter 5). Experiments were carried out to compare the novel fluorescent LDHs with previously studied reactive LDHs, which proved to be able to absorb and thus immobilize (Chapter 3) or degrade (Chapter 4) chlorinated organic solvents from aqueous solutions.

3 Adsorción de disolventes orgánicos clorados por hidróxidos dobles laminares con carácter hidrofóbico inducido

3.1 Antecedentes y objetivos

La contaminación de acuíferos y suelos por disolventes orgánicos disolventes es un importante problema a nivel global debido a su toxicidad y persistencia. Estos compuestos han sido ampliamente utilizados como agentes desengrasantes, en disoluciones para limpieza, especialmente en los procesos de limpieza en seco, diluyentes de pinturas, así como pesticidas. Una vez incorporados al medio ambiente pueden penetrar profundamente en los acuíferos y acumularse en el subsuelo como fases líquidas densas no acuosas, que son inmiscibles con y más densas que el agua. Los productos de su degradación natural presentan a menudo efectos dañinos similares o incluso mayores, y tienden a acumularse de la misma manera que el material de partida.

En años recientes, los hidróxidos dobles laminares (LDHs) han sido ampliamente utilizados en procesos de remediación, dado que pueden intercalar y adsorber contaminantes y por tanto reducir su movilidad [1-4]. Los LDHs, también conocidos como compuestos tipo hidrotalcita, están constituidos por una estructura laminar similar a la de la brucita, $Mg(OH)_2$ [5]. La estructura de la brucita está formada por octaedros de grupos hidroxilo que comparten aristas, de modo que todos los octaedros en una de cada dos interláminas están ocupados por iones Mg^{2+} ; son muchos los hidróxidos de cationes metálicos divalentes los que adoptan esta estructura [5,6]. La estructura de los LDHs se caracteriza por una sustitución parcial divalente/trivalente, dando lugar a una carga positiva neta de las láminas principales, que se contrarresta por aniones intercalados en las interláminas sin cationes, donde coexisten con moléculas de agua [5,6]. Los aniones interlaminares están unidos a la lámina principal mediante enlaces débiles y las moléculas de agua intercaladas permiten el establecimiento de enlaces de hidrógeno con las láminas tipo brucita y con los aniones interlaminares [7]. La fórmula general de los LDHs puede escribirse como $[Me_{1-x}^{II}Me_x^{III}(OH)_2]^{x+}[A_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O]^{x-}$ [5]. En los LDHs, los cationes divalentes más frecuentes son los de Mg, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, y Zn, mientras que los de Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr y Ga son los cationes trivalentes más comunes [5-7]. En los LDHs naturales los aniones interlaminares (A^{m-}) más frecuentes son CO_3^{2-} , OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} [5-7]. Los estudios realizados muestran que es posible intercalar compuestos de coordinación aniónicos y polioxometalatos [5,8], moléculas bioquímicas [9] o incluso compuestos orgánicos voluminosos [6,10-13], así como especies neutras como etilenglicol o glicerina, que se utilizan algunas veces para expandir (hinchar) la estructura de los LDHs [14].

El presente Capítulo se centra en los LDHs relacionados con el subgrupo de las hidrotalcitas, donde los cationes de la lámina principal son Mg^{2+} y Al^{3+} en una relación molar 3:1, con aniones carbonato en la interlámina. La Figura 3.1 muestra la estructura del mineral natural hidrotalcita $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$, que puede formularse como $[Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)_2](CO_3)_{0.13} \cdot 0.5H_2O$ para poner el énfasis en su relación con la estructura de la brucita.

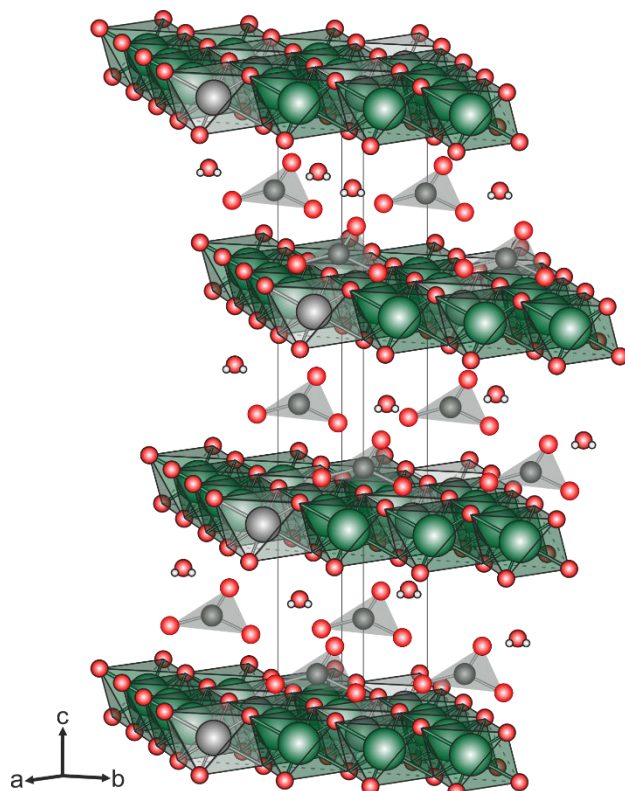


Figura 3.1 Ilustración esquemática de la estructura de la hidrotalcita. Las esferas verdes, grises, negras, rojas y blancas corresponden, respectivamente, a magnesio, aluminio, carbono, oxígeno e hidrógeno. Las líneas negras indican la celda unidad del cristal de hidrotalcita. Los átomos de hidrógeno en la lámina principal se han omitido para una mayor claridad. Los datos estructurales que han permitido elaborar este esquema son los aportados por Allman y Jepsen [5].

Los LDHs presentan una alta capacidad de intercambio aniónico, que se aprovecha en algunas ocasiones para su síntesis, donde en primer lugar se prepara un precursor, habitualmente con aniones fácilmente intercambiables, como cloruro o nitrato, que se sustituyen posteriormente por el anión deseado.

Debido a su capacidad de expansión estructural, los LDHs son potencialmente excelentes compuestos para retener disolventes orgánicos clorados de los acuíferos, si previamente se cambia la polaridad de la interfase desde hidrofílica a hidrofóbica para facilitar la adsorción de las moléculas orgánicas cloradas. Tal cambio puede hacerse simplemente por intercalación de carboxilatos, sulfatos o sulfonatos orgánicos de cadena larga.

En este Capítulo se presenta una síntesis fácil de LDHs con magnesio y aluminio y con aniones orgánicos intercalados preparados por la vía de coprecipitación directa bajo condiciones de supersaturación. La síntesis elegida es fácil, bastante rápida y económica, para sintetizar en un solo paso los materiales finales sin tener que preparar materiales precursores intermedios. Se han descrito en la bibliografía numerosos procedimientos para preparar este tipo de sólidos, la mayoría de ellos en medio acuoso; otras vías de síntesis implican reacciones en estado sólido a altas temperaturas y presiones, molienda en medio líquido o procedimientos de síntesis directa sin la formación de productos intermedios [6,16-21]. La vía de síntesis directa fue la seleccionada teniendo en cuenta el potencia uso comercial de los LDHs aquí estudiados para tratamientos de remediación *in situ* dirigidos a la eliminación de disolventes orgánicos clorados.

Se han preparado muestras con aniones orgánicos de diferente longitud de cadena y diferentes grupos funcionales (carboxilato, sulfato o sulfonato), para estudiar el efecto de estas dos variables sobre la capacidad de estos materiales para retener disolventes orgánicos clorados de disoluciones acuosas. Los contaminantes seleccionados han sido tricloroetano (TCE), 1,1,2-tricloroetano (1,1,2-TCA) y triclorometano (TCM).

Con objeto de disponer de una caracterización completa de las muestras, se han aplicados diversas técnicas experimentales complementarias. La difracción de rayos X en polvo se aplicó para determinar las fases cristalinas presentes en cada muestra y detectar la presencia de componentes amorfos o impurezas. El análisis termogravimétrico y el análisis térmico diferencial se aplicaron para determinar la estabilidad térmica de las muestras, aunque es obvio que la retención de los aniones orgánicos nunca se llevará a cabo a las temperaturas tan altas como las ensayadas en estos análisis térmicos. La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier se utilizó para identificar los aniones existentes en la región interlaminar de los sólidos. Las isotermas de adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ permitieron determinar la superficie específica y la distribución de tamaño de los poros, de gran importancia para entender los fenómenos que tienen lugar en la superficie de las partículas; de forma complementaria, la dispersión de radiación láser se utilizó para determinar la distribución del tamaño de las partículas.

3.2 Experimental

3.2.1 Preparación de las muestras

Todas las muestras se sintetizaron por el método de coprecipitación [6] bajo condiciones de supersaturación, utilizando hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante. Los reactivos utilizados, con una pureza mínima del 95%, fueron proporcionados por diversas casas comerciales, según se recoge en el apéndice A, y no fueron sometidos a ningún tipo de purificación previamente a su uso. Se prepararon un total de ocho muestras con aniones orgánicos intercalados; se utilizó como referencia una muestra con carbonato interlaminar.

Para sintetizar las muestras, se mezclaron disoluciones acuosas 1 M de los nitratos de los cationes metálicos en una relación molar $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ de 3 y esta disolución se añadió gota a gota utilizando una bomba peristáltica (a una velocidad de 1 mL/min) a 100 mL de una disolución acuosa que contenía la cantidad estequiométrica del anión cuya intercalación se perseguía. Las síntesis se llevaron a cabo a un pH de 9, que se mantuvo a lo largo de todo el proceso añadiendo al medio la cantidad necesaria de NaOH 1 M utilizando una bureta automática Crison pH-burette 24. Una vez la adición fue completada, las muestras se envejecieron en la disolución original durante 24 horas a temperatura ambiente y con agitación magnética. Para evitar la carbonatación de las muestras por CO_2 atmosférico, todas las disoluciones se prepararon con agua descarbonatada, que había sido previamente hervida y a través de la cual se burbujeó N_2 durante varias horas. La atmósfera de nitrógeno se mantuvo durante todo el proceso de síntesis y el envejecimiento posterior. Tras el envejecimiento, las muestras se centrifugaron y se lavaron con agua destilada descarbonatada. Dado que los estudios preliminares realizados indicaron

que las partículas estaban fuertemente agregadas entre sí como consecuencia del proceso de secado, una porción de la suspensión preparada se separó para analizar la distribución del tamaño de las partículas, mientras que la suspensión resultante se secó en una estufa al aire a 40 °C durante 24 h.

Las muestras han sido designadas como MA-X, donde X corresponde a una abreviatura del anión interlamilar que indica el número de átomos de la cadena alquílica y el grupo funcional; por ejemplo, MA-11COO corresponde a la muestra con dodecanoato intercalado. Las muestras que se utilizaron para los experimentos de retención se recuperaron tras los mismos y se han denominado muestras “usadas”; se han designado de la misma manera que las originales, pero anteponiendo la letra “E”; por ejemplo, E-MA-11COO corresponde a la muestra usada que contiene dodecanoato.

3.2.2 Métodos de caracterización

Para analizar la composición química de las muestras originales y las usadas se utilizó un espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, Cirus Vision, Spectro, Kleve, Alemania) equipado con un detector semiconductor (CCD). El equipo se calibró con referencias (SEL-11, Spoi17). Una porción de 20 mg de muestra se disolvió en 0.77 mL de HNO₃ (65%, Suprapur®, Merck, Darmstadt, Alemania) y se completó el volumen hasta 100 mL con agua ultrapura (milliQ). A continuación, 2 mL de esta disolución se filtraron utilizando filtros de membrana de acetato de celulosa con un diámetro de poro de 0.2 µm (Advantec®, Toyo Roshi Kaisha Ltd., Tokio, Japón) y se diluyó con 10 mL de disolución (agua ultrapura con 0.5% HNO₃). Las medidas se llevaron a cabo por doble triplicado para cada disolución de LDH. En caso necesario se llevaron a cabo más diluciones.

Las fases cristalinas se identificaron por difracción en polvo de rayos X (PXRD) utilizando un difractómetro D5000 (Bruker, Billerica, Massachusetts, Estados Unidos de América) con geometría 2θ equipado con un ánodo de rayos X de cobre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}/0.154 \text{ nm}$) con filtro de Ni, con una potencia de 1200 W, en el intervalo 2-70° (2θ), un paso de 0.05° (2θ) y un tiempo de toma de datos de 1.5 s por paso.

El análisis termogravimétrico (TG) y el análisis térmico diferencial (DTA) se realizaron simultáneamente en un equipo SDT Q600 (TA Instruments, New Castle, Delaware, Estados Unidos de América), utilizando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, previamente calcinada durante una noche a 1200 °C en aire, como referencia para las medidas de DTA. Todas las muestras se calentaron hasta 900 °C a una velocidad de 5 °C/min bajo flujo de O₂ (50 mL/min). Los gases y vapores liberados durante el proceso de calentamiento se analizaron simultáneamente utilizando un espectrómetro de masas acoplado (MS, ThermoStar GSD 301 2, Pfeiffer Vacuum, Aßlar, Alemania).

Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se registraron en un espectrómetro FTIR (Spectrum Two, Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, Estados Unidos de América) con software Spectrum. Se utilizó el método de las pastillas de KBr para la preparación de las muestras. Los espectros se registraron en el intervalo 4000-400 cm⁻¹, promediando un total de 20 barridos para mejorar la relación señal-ruido, a una resolución nominal de 4 cm⁻¹.

La distribución del tamaño de las partículas de las muestras preparadas se determinó por difracción láser (Mastersizer 2000, Malvern, Malvern, Reino Unido) con software de la propia casa comercial, siguiendo la norma ISO13320. Las muestras se dispersaron en agua desionizada, la suspensión se agitó a 800 rpm y se bombeó (2050 rpm) a la unidad de medida. La intensidad de la luz dispersada por las partículas se midió a las longitudes de onda de 632.8 nm (radiación roja, láser de He-Ne) y 470 nm (radiación azul, LED). Estos datos luego se analizaron para calcular el tamaño de las partículas causantes de la curva de dispersión; todos los cálculos están basados en la teoría de Fraunhofer y Mie [22,23]. La desaglomeración de las partículas se realizó mediante tratamiento *in situ* con ultrasonidos durante 5, 10, o 15 minutos.

La superficie específica de las muestras se determinó a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C en un aparato Gemini VII 2390t (Micromeritics, Norcross, Georgia, Estados Unidos de América) previamente calibrado con He. Una cantidad de 0.1 g de la muestra se pretrató a 110 °C durante 2 h bajo un flujo continuo de nitrógeno (aproximadamente 30 mL/min) en un sistema de desgasificación (Flowprep 060, Micromeritics, Norcross, Georgia, Estados Unidos de América) para eliminar las especies débilmente adsorbidas. La superficie específica se determinó según el método BET, Brunauer, Emmett y Teller [24].

3.2.3 Retención de disolventes orgánicos clorados – Experimentos en discontinuo

Para cada experimento, se dispersó 1 g del LDH con agitación suave en 95 mL de agua desionizada. Se añadió la cantidad necesaria de cada contaminante para tener una concentración final de éste de 4 mmol/L (TCE 36 mL, TCA 37 mL, TCM 32 mL) utilizando una jeringa Hamilton Microliter (Hamilton, Reno, Nevada, Estados Unidos de América). Para mejorar la miscibilidad de los disolventes orgánicos clorados con el agua, se añadieron también a cada disolución 5 mL de etanol. Los envases (botellas de vidrio de color ámbar de 120 mL, suministradas por Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri, Estados Unidos de América) se taparon con Teflón y con tapones de plástico recubiertos de PTFE y una película de silicona (Sigma Aldrich). Para evitar la evaporación del disolvente orgánico clorado, todas las botellas se almacenaron cabeza abajo durante los experimentos en discontinuo, en un baño termostático (WNB 49, Memmert, Büchenbach, Alemania) acoplado a un agitador (SV 49, Memmert, Büchenbach, Alemania) operando a razón de 105 golpes por minuto.

Tras un tiempo de contacto de 30 días, las muestras fueron filtradas y la torta de filtrado se mantuvo sobre papel de filtro en un desecador a temperatura ambiente durante 2 días. Una pequeña porción de cada muestra utilizada se sometió a análisis químico elemental, mientras que el resto se almacenó en una botella cerrada hasta que se sometió a los distintos estudios de caracterización.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Caracterización de los materiales sintetizados

3.3.1.1 Análisis químico elemental

Los resultados de análisis químico elemental para Mg y Al para todas las muestras están incluidos en la Tabla 3.1. También se indican en la misma los contenidos en sodio y azufre para las muestras que contienen sulfatos o sulfonatos en la interlámina.

Tabla 3.1 Resultados de análisis químico elemental, indicados como porcentaje en masa, en las muestras sintetizadas, y relaciones molares Mg/Al y S/Al. Los valores se indican redondeados a dos cifras decimales.

Muestra	Na	Mg	Al	S	Mg/Al	S/Al
MA-CO ₃		22.23	7.94		3.13	
MA-5COO	0.15	10.49	4.14		2.77	
MA-7COO	0.31	9.06	3.40		2.92	
MA-11COO	0.24	7.37	2.56		3.15	
MA-17COO	0.68	5.17	2.09		2.77	
MA-8SO ₃	0.16	14.67	5.41	5.79	3.01	0.90
MA-12SO ₃	1.58	11.87	4.21	5.56	3.13	1.11
MA-18SO ₃	1.98	8.15	2.85	5.75	3.17	1.70
MA-12SO ₄	0.14	13.14	4.58	6.72	3.14	1.22

La presencia de sodio no es, en principio, de esperar, pero puede estar presente en las muestras si éstas no han sido suficientemente lavadas tras la síntesis, pudiendo en tal caso quedar pequeñas cantidades de sodio sobre la superficie de los cristales de LDH. También de esta manera pueden quedar retenidas sobre la superficie de los cristales especies alquil-sulfato o alquil-sulfonato. Por tanto, el azufre se analizó con objeto de justificar las desviaciones en su caso observadas para el contenido en azufre, respecto al esperado para una relación molar S:Al de 1. Las relaciones molares Mg/Al y S/Al para las muestras, calculadas a partir de los datos de análisis químico elemental, también se indican en la Tabla 1.

La relación molar Mg/Al es próxima a 3, con una desviación máxima del 10%, en todos los casos, valor que se encuentra dentro del rango generalmente aceptado para la formación de estructuras tipo hidrotalcita bien definidas [6]. En el caso de las muestras que contienen aniones con azufre, la relación teórica S/Al es 1 si el anión orgánico monovalente fuese el único anión en la interlámina que se encuentra compensando la carga positiva originada por la sustitución Mg²⁺/Al³⁺. La relación molar S/Al calculada para las muestras MA-8SO₃ y MA-12SO₃ es próxima a la unidad, aunque con una pequeña deficiencia de azufre en la primera muestra. Por el contrario, la relación S/Al para las muestras MA-18SO₃ y MA-12SO₄ es mucho mayor que la unidad. Estas dos muestras también contienen cantidades apreciables de sodio, llevando por tanto a la conclusión de que parte del organosulfato u organosulfonato (para las muestras MA-18SO₃ y MA-12SO₄, respectivamente) de sodio debe estar adsorbido sobre la superficie

externa de los cristales, debido a un lavado deficiente, incompleto, de las muestras. La falta de ajuste entre el exceso de azufre y la cantidad de sodio puede quizá deberse a la presencia de cantidades residuales de sodio por el medio básico, conseguido con NaOH, en que se han sintetizado las muestras. Debe señalarse que también se detectaron pequeñas cantidades de sodio para algunas muestras MA-COO. Los experimentos en discontinuos preliminares utilizando los LDHs modificados orgánicamente indicaron que las muestras preparadas intercaladas con aniones orgánicos que poseen menos de 10 átomos de carbono en la cadena alquílica son inefectivos como sistemas de retención. Por lo tanto, los estudios de retención se limitaron a las muestras con más de 10 átomos de carbono en la cadena alquílica del anión orgánico intercalado. Por razones sistemáticas, sin embargo, los estudios de caracterización se aplicaron a todas las muestras preparadas.

3.3.1.2 Difracción de rayos X en polvo

Todas las muestras presentan diagramas de difracción que corresponden a materiales laminares. El diagrama para la muestra MA-CO₃ (Figura 3.2), utilizada como referencia en este estudio, es típico de un LDH con carbonato intercalado [7,15].

El primer pico a 11.55° (2θ) (d=7.7 Å) se debe a la reflexión por los planos (003) de la estructura tipo hidrotalcita con apilamiento romboédrico 3R de las láminas, con lo que el parámetro cristalográfico *c* corresponde al triple del valor de espaciado para esta reflexión, *c* =23.1 Å. La distancia media entre dos cationes vecinos en las láminas tipo brucita está relacionada con el parámetro cristalográfico *a* y se calcula como el doble del espaciado correspondiente al máximo originado por la difracción por los planos (110), que corresponde al primero de los dos picos del doblete próximo a 60° (2θ); el valor de *a* para la muestra MA-CO₃ es de 3.1 Å. El segundo componente de este doblete, una característica típica de los LDHs [25], es difícilmente identificable en las muestras con especies orgánicas en la interlámina. Los diagramas de las muestras intercaladas con aniones orgánicos están incluidos en las Figuras 3.3 y 3.4.

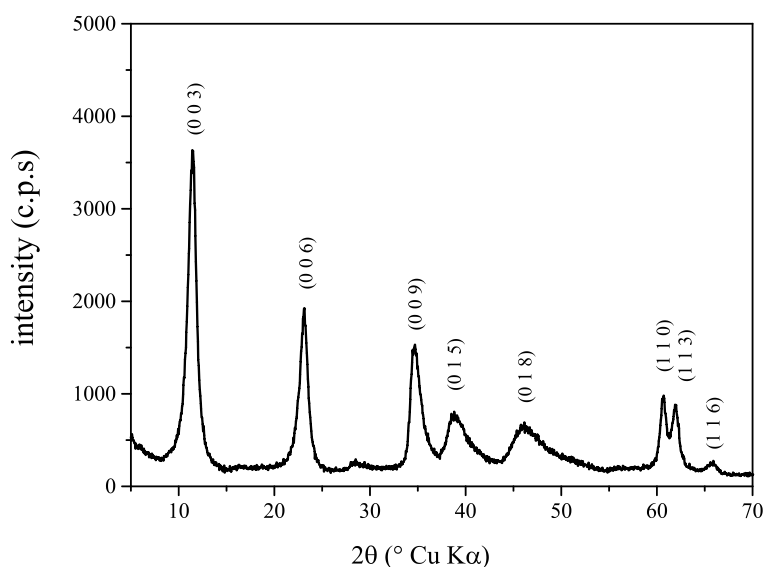


Figura 3.2 Diagrama de difracción de rayos X en polvo de la muestra de referencia MA-CO₃.

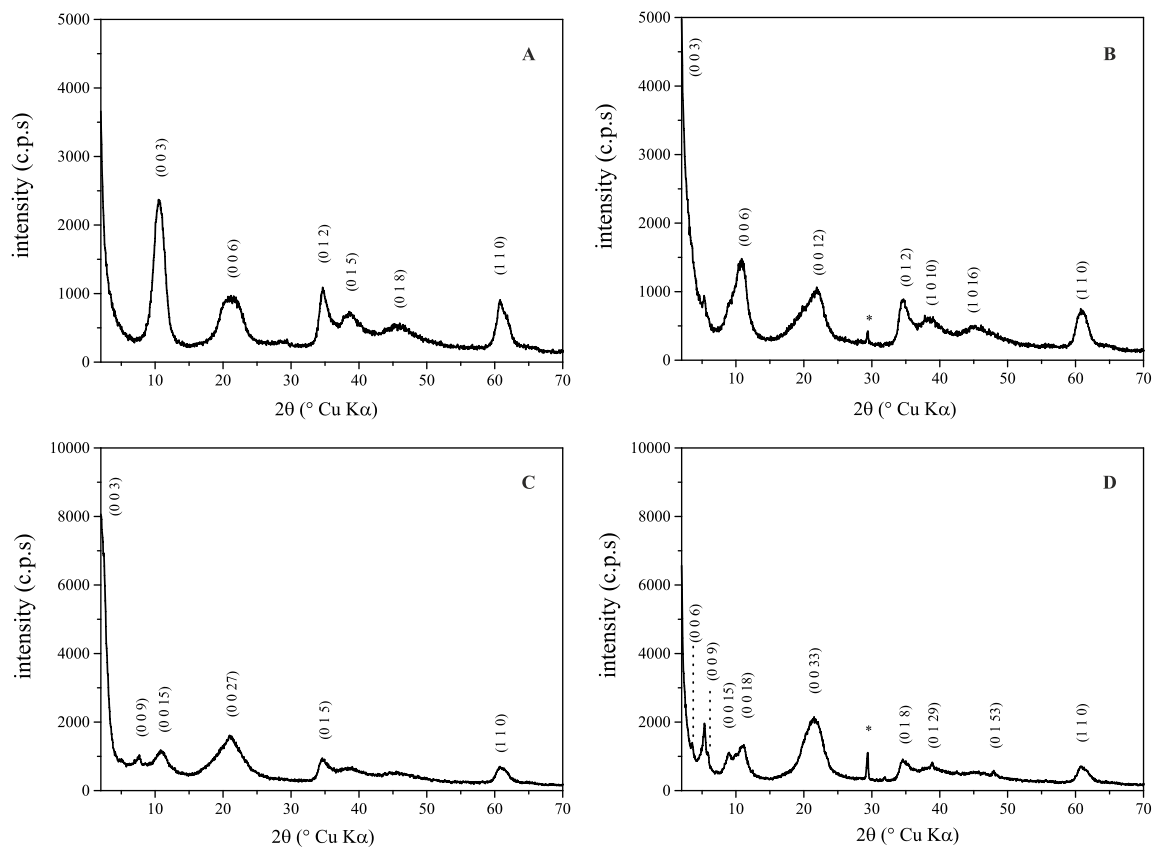


Figura 3.3 Diagramas de difracción de rayos X en polvo de las muestras con carboxilato. MA-5COO (A), MA-7COO (B), MA-11COO (C), MA-17COO (D), impureza de nitrato de sodio (*).

Los parámetros a , c' y c , de todas las muestras sintetizadas se incluyen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Parámetros reticulares (Å) de las muestras sintetizadas.

Muestra	a	c'	c
MA-CO ₃	3.06	7.7	23.1
MA-5COO	3.05	8.3	25.0
MA-7COO	3.07	16.4	49.3
MA-11COO	3.05	36.0	108.0
MA-17COO	3.05	47.7	143.2
MA-8SO ₃	3.05	21.3	63.7
MA-12SO ₃	3.06	36.2	108.6
MA-18SO ₃	3.06	31.7	95.0
MA-12SO ₄	3.06	37.9	113.7

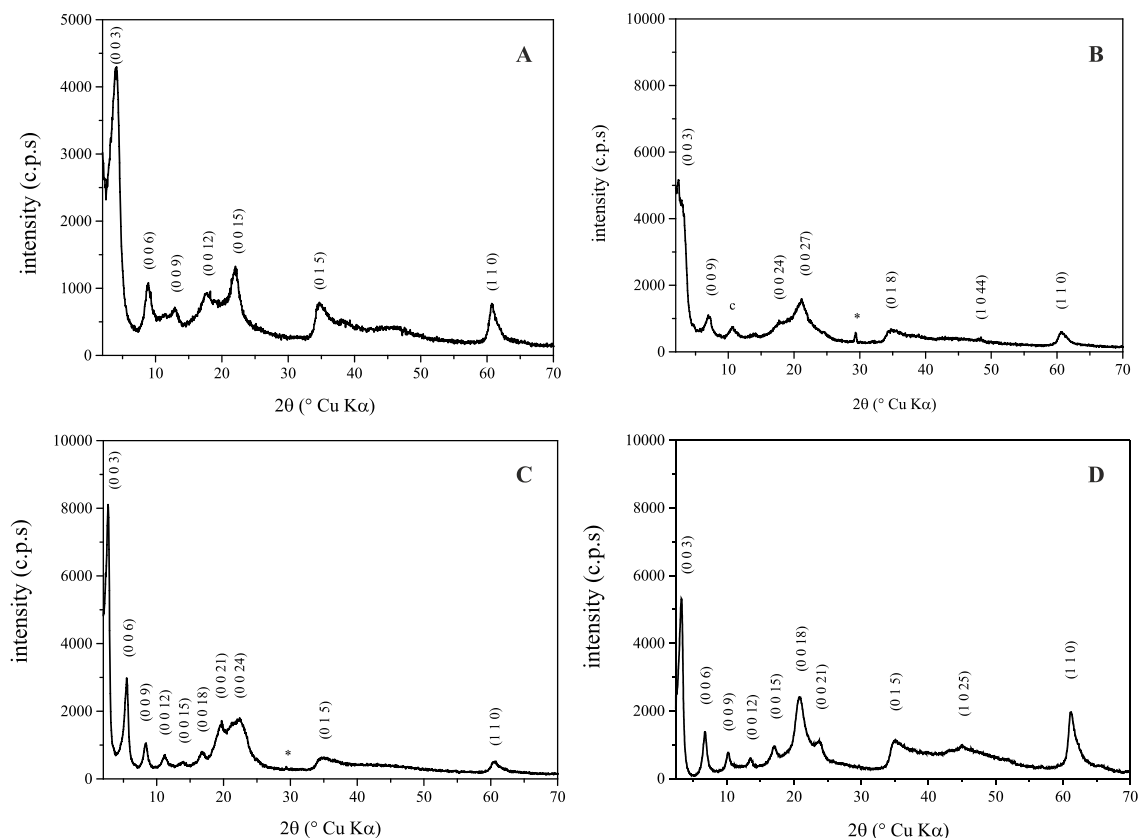


Figura 3.4 Diagramas de difracción de rayos X en polvo de las muestras con sulfonato y sulfato. MA-8SO₃ (A), MA-12SO₃ (B), MA-18SO₃ (C), MA-12SO₄ (D), impureza de nitrato de sodio (*).

Los datos estructurales de la muestra con carbonato coinciden con los recogidos en la bibliografía [15]. Como era de esperar, la inserción de aniones orgánicos en la interlámina conduce a un hinchamiento de las láminas con el consiguiente incremento en el parámetro *c*. El mayor hinchamiento de la lámina, por un factor de 6 con respecto al material de referencia MA-CO₃ (7.7 Å), se ha medido para la muestra MA-17COO (47.7 Å). Todos los valores para las muestras intercaladas con aniones orgánicos coinciden con valores previamente publicados para LDHs intercalados con aniones orgánicos de longitudes similares [10,25]. Como era de esperar, la altura de la interlámina aumenta con la longitud de la cadena alquílica del anión orgánico intercalado, dado estos aniones no están localizados de forma paralela a las láminas tipo brucita, sino ligeramente desviados de la verticalidad. La altura libre se determinó tomando un valor de 4.8 Å para el espesor de las láminas tipo brucita [6,10,11,18] y añadiendo la longitud de la cadena, es decir, la distancia entre los extremos de la cadena suponiendo que ésta se encuentra totalmente extendida. Las longitudes calculadas para todos los aniones orgánicos estudiados, así como el ángulo de inclinación con respecto a la vertical, se han incluido en la Tabla 3.3. Como se recoge en la bibliografía [10,11,18,26], las moléculas orgánicas pueden orientarse en la interlámina de un LDH de tres formas distintas: simple intercalación, intercalación interdigitalizada, o doble capa. Además de estas posibilidades, también es posible que las cadenas orgánicas se encuentren ligeramente inclinadas con respecto a la dirección perpendicular a las láminas.

Tabla 3.3 Espaciados de las reflexiones debidas a los planos (003) de los organo-LDH sintetizados, longitudes calculadas de las cadenas de los aniones orgánicos y ángulo de inclinación calculado de la cadena alquílica de cada anión orgánico.

Muestra	Espaciado (003) Å	Longitud de la cadena (Å)	Ángulo de inclinación (°)
MA-5COO	8.3	8.5	2.5
MA-7COO	16.4	11.1	19.4
MA-11COO	36.0	16.1	54.9
MA-17COO	47.7	23.6	37.1
MA-8SO ₃	21.3	12.6	28.4
MA-12SO ₃	36.2	17.6	43.1
MA-18SO ₃	31.7	25.2	7.2
MA-12SO ₄	37.9	18.5	41.9

En el caso de la muestra MA-5COO los aniones orgánicos parecen estar ligeramente inclinados con respecto a la recta perpendicular a las láminas principales, pues hay solamente un aumento de algo menos de 1 Å en la altura libre con respecto a la muestra de referencia, a pesar de que la molécula contiene una cadena C₅H₁₁ además del grupo funcional. Este hecho permite suponer que las moléculas orgánicas están intercaladas de forma interdigitalizada. Sin embargo, al crecer la longitud de la cadena, la formación de bicapas inclinadas resulta más probable, como parece ocurrir en el caso de las muestras MA-11COO y MA-17COO. También parece existir una bicapa en el caso de las muestras MA-12SO₃ y MA-12SO₄, al tiempo que se formarían bicapas verticales, no inclinadas, en el caso de las muestras MA-8SO₃ y MA-18SO₃ [11,12,26]. Además de los máximos de difracción típicos de la estructura tipo hidrotalcita, el difractograma de la muestra MA-17COO presenta también picos débiles debidos a la presencia de pequeñas cantidades de impurezas de nitrato sódico, indicando que el proceso de lavado ha sido insuficiente para esta muestra. Sin embargo, la presencia de esta impureza no afecta a la capacidad de estos materiales para la retención de disolventes clorados.

3.3.1.3 Análisis térmicos

La descomposición térmica de los sólidos preparados se ha estudiado mediante TG-DTA y la naturaleza de los gases y vapores desprendidos se ha determinado mediante espectrometría de masa (MS). Las curvas para la muestra MA-CO₃ se incluyen en la Figura 3.5 y la curva TG presenta tres pérdidas de masa [27,28]. La primera pérdida de masa hasta unos 200 °C representa el 15.49% de la masa inicial de muestra y corresponde a la eliminación de agua desde la interlámina, o fisisorbida sobre la superficie externa de los cristales. Esta pérdida de masa tiene lugar en el mismo intervalo de temperatura en el que la curva de DTA presenta un intenso efecto endotérmico. El análisis cuantitativo de las curvas TG para todas las muestras estudiadas está resumido en la Tabla 3.4.

En el espectro de masas se registra un pico muy débil para una relación masa/carga, m/z, de 44, que corresponde a CO₂⁺. Este ion procede de especies carbonato adsorbidas sobre la superficie externa de los cristales, formadas tras la adsorción de CO₂ desde la atmósfera sobre la superficie fuertemente básica de los cristales. A unos 400 °C se registra una segunda pérdida de masa, que corresponde a la eliminación de agua por condensación de los grupos hidroxilo y la eliminación de CO₂, formado por descomposición del carbonato interlaminar. Ambos procesos dan lugar también a dos picos en los espectros de masas, indicando un proceso en etapas con varias reacciones consecutivas implicadas, como también puede deducirse a partir de la curva de DTA. Estos resultados coinciden con los publicados por Stanimirova et al. [29]. El proceso de descomposición finaliza alrededor de 600 °C.

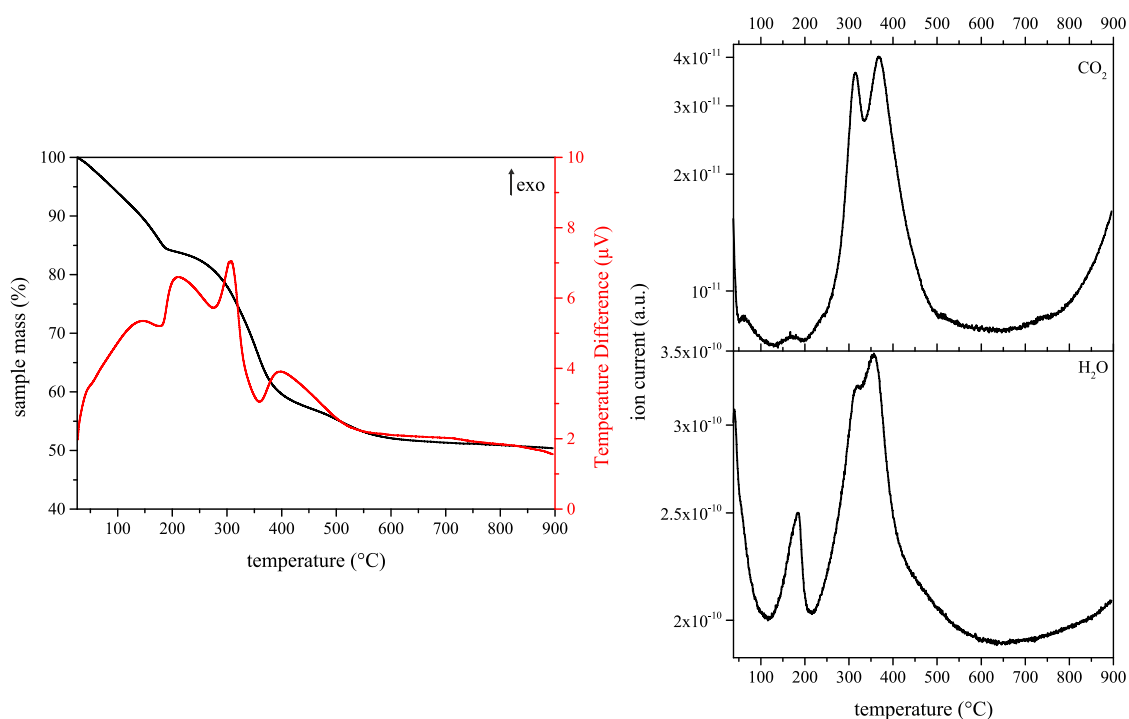


Figura 3.5 Análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y espectro de masas (TG-DTA-MS) de los gases y vapores desprendidos durante el estudio térmico de la muestra de referencia MA-CO₃.

Tabla 3.4 Análisis cuantitativo de las curvas termogravimétricas (TG). Los valores teóricos se han calculado a partir de la composición química ideal de los LDHs. Las pérdidas de masa experimentales se han calculado utilizando la composición química real de los LDHs (Tabla 3.5). Todos los valores han sido redondeados a dos cifras decimales.

Muestra	Pérdida de masa calculada (%)			Pérdida de masa experimental (%)		
	anión	agua de la interlámina	agua de la lámina principal	anión	agua de la interlámina	agua de la lámina principal
MA-CO ₃	9.94	11.93	23.86	9.79	10.77	24.27
MA-5COO	29.74	9.31	18.61	32.46	4.74	19.16
MA-7COO	30.47	9.21	18.42	31.71	6.74	18.79
MA-11COO	42.29	7.64	15.29	45.05	8.66	14.13
MA-17COO	51.03	6.49	12.97	55.42	4.54	12.22
MA-8SO ₃	41.54	7.74	15.49	40.57	4.31	16.83
MA-12SO ₃	47.83	6.91	13.82	51.85	4.16	13.43
MA-18SO ₃	55.08	5.95	11.90	53.07	1.83	13.78
MA-12SO ₄	49.39	6.70	13.41	49.39	6.70	13.41

Las curvas de los análisis TG y DTA, así como los espectros de masas de los gases y vapores desprendidos durante la descomposición de las muestras con carboxilatos, están incluidas en la figuras 3.6-3.7. Para la muestra MA-5COO (Figura 3.6, A) se registra una primera pérdida de masa hasta 200 °C, pero no se registra ninguna señal a $m/z=18$ (H_2O^+) en el espectro de masas. Comparando las curvas termogravimétricas de las muestras MA-CO₃ y MA-5COO (así como de todas las muestras MA-XCOO restantes) en este intervalo de temperaturas, puede observarse que la pendiente de la curva TG de la muestra MA-CO₃ es evidentemente mayor que para las otras muestras, sugiriendo que en el caso de la muestra MA-CO₃ la eliminación del agua tiene lugar de forma bastante súbita en un intervalo estrecho de temperatura. La eliminación de forma más gradual del agua de las muestras MA-XCOO daría lugar a una señal mucho más débil y más ancha en el espectro de masas, por lo que no resultaría fácilmente detectable. Para las muestras MA-XCOO los porcentajes de pérdida de masa en este intervalo de temperaturas son menores que para la muestra MA-CO₃, como cabía esperar, debido a la mayor contribución del anión orgánico que el anión carbonato a la masa del sólido; es aproximadamente un 11% de la masa inicial de muestra. A continuación, se registra una pérdida de masa importante, que llega a ser hasta del 60% de la masa inicial para la muestra MA-17COO (3.7, B). Esta pérdida de masa debe corresponder a la eliminación del anión en forma de agua y dióxido de carbono por combustión del anión orgánico, junto con el agua liberada por condensación de los grupos hidroxilo de las láminas tipo brucita. Se registra en todos los casos un intenso efecto exotérmico muy agudo alrededor de 300 °C, probablemente debido a este proceso de combustión. Comparando los datos de MS, es evidente que el máximo de la evolución de CO₂ (señal a $m/z=44$, CO_2^+) se registra precisamente a esta temperatura. Ligeramente por encima de la misma se observa una pequeña evolución de CO₂, que probablemente se encontraba ocluido en los canales y poros de las partículas sólidas.

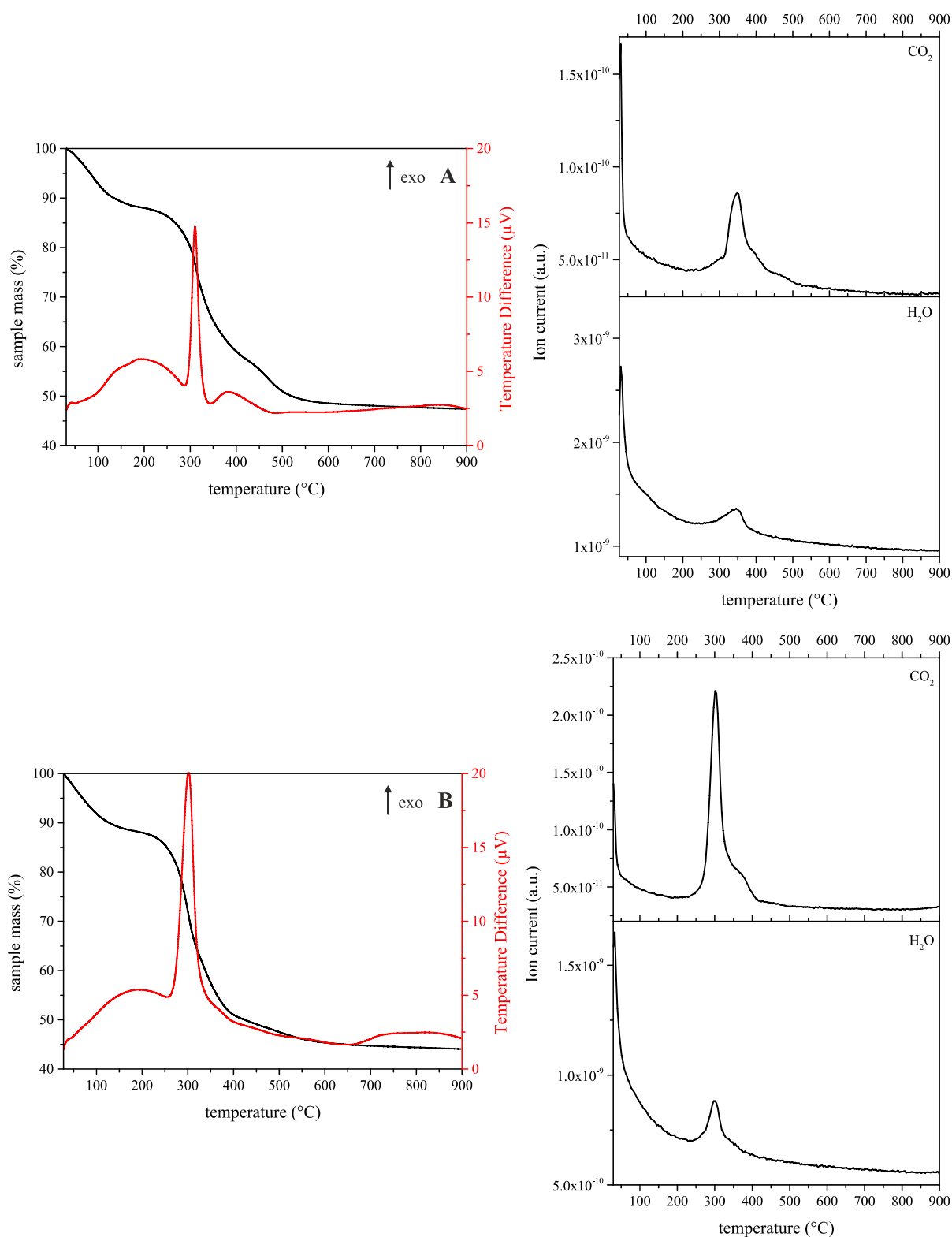


Figura 3.6 Análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y espectros de masas (TG-DTA-MS) de los gases y vapores desprendidos durante el estudio térmico de las muestras MA-5COO (A) y MA-7COO (B).

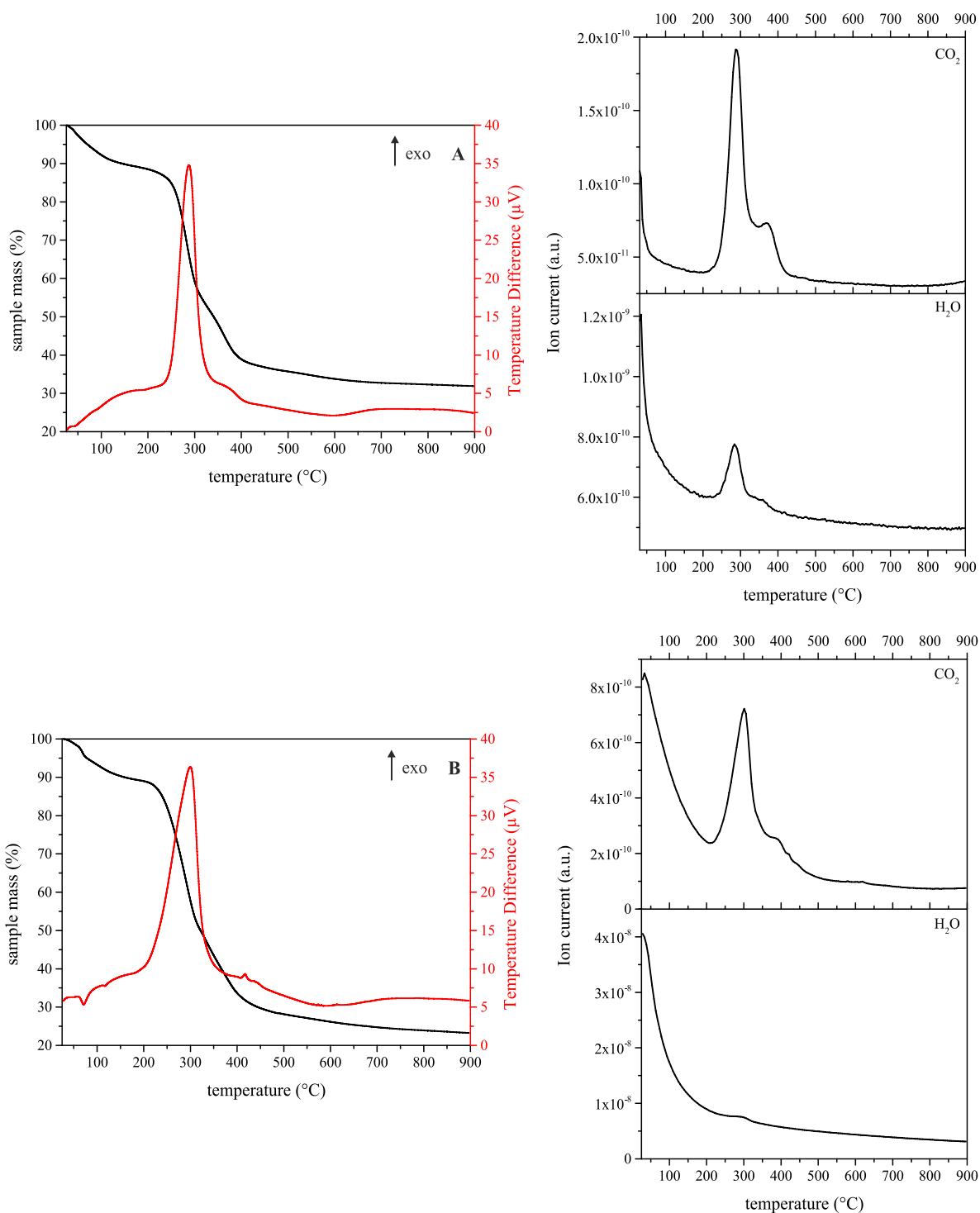


Figura 3.7 Análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y espectros de masas (TG-DTA-MS) de los gases y vapores desprendidos durante el estudio térmico de las muestras MA-11COO (A) y MA-17COO (B).

Como era de esperar, se registra en este intervalo de temperatura una señal a $m/z=18$ (H_2O^+), también muy próxima a $300\text{ }^\circ\text{C}$, lo que definitivamente confirma que el proceso de combustión da lugar a la evolución de CO_2 y H_2O . Para las muestras con sulfonato se ha seguido por espectrometría de masas, además, la evolución de la presencia de SO_2 entre los gases procedentes de la descomposición térmica. Las curvas de las muestras con sulfonato están incluidas las figuras 3.8 y 3.9. Se registra una primera pérdida de masa hasta unos $200\text{ }^\circ\text{C}$, debida probablemente a la eliminación de agua molecular, aunque, al igual que para las muestras MA-XCOO, la señal a $m/z=18$ (H_2O^+) no se registra en los espectros de masas, probablemente debido a la misma razón más arriba apuntada. El aumento de la temperatura da lugar a una intensa pérdida de masa que se extiende hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Para las muestras con sulfonato se ha seguido por espectrometría de masas, además, la evolución de la presencia de SO_2 entre los gases procedentes de la descomposición térmica. Las curvas de las muestras con sulfonato están incluidas las figuras 3.8 y 3.9. Se registra una primera pérdida de masa hasta unos $200\text{ }^\circ\text{C}$, debida probablemente a la eliminación de agua molecular, aunque, al igual que para las muestras MA-XCOO, la señal a $m/z=18$ (H_2O^+) no se registra en los espectros de masas, probablemente debido a la misma razón más arriba apuntada. El aumento de la temperatura da lugar a una intensa pérdida de masa que se extiende hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$. La segunda pérdida de masa, entre 300 y $700\text{ }^\circ\text{C}$, se debe, de acuerdo con el espectro de masas, a la eliminación de los grupos hidroxilo interlaminares en forma de vapor de agua y a la combustión de la materia orgánica, eliminada en forma de vapor de agua y dióxido de carbono. Hay también una contribución debida a la evolución de SO_2 . La intensidad relativa de la señal debida al SO_2 es extremadamente débil para la muestra MA- $12SO_3$ (Figura 3.8, B) pero no se ha encontrado una explicación fiable para este comportamiento. Sin embargo, es de destacar que en este caso, la señal debida al CO_2 en el espectro de masas presenta un hombro en el lado de mayor temperatura del máximo, perfectamente identificado en los espectros de las muestras MA- $8SO_3$ (Figura 3.8, A) y MA- $12SO_3$, pero sólo detectado como una asimetría del pico más intenso para la muestra MA- $18SO_3$ (Figura 3.9, A). Se registra también una segunda señal debida a CO_2 entre 600 y $650\text{ }^\circ\text{C}$, y en este intervalo de temperatura también se registra una señal debida a SO_2 , junto con pequeñas pérdidas de masa en la curva TG.

Estos resultados sugieren que la descomposición de los alquilsulfonatos tiene lugar en, al menos, dos etapas, una primera alrededor de $300\text{ }^\circ\text{C}$, en la que tiene lugar la pérdida de casi toda la masa eliminada, y una segunda etapa a 600 y $650\text{ }^\circ\text{C}$, donde se eliminan especies residuales. En todos los casos, se alcanza una masa constante a alrededor de 700 - $900\text{ }^\circ\text{C}$.

La descomposición térmica de la muestra MA- $12SO_4$ se incluye en la Figura 3.9 (B). Los resultados son bastante diferentes de los ya discutidos correspondientes a las muestras MA-X SO_3 . La primera pérdida de masa, probablemente debida a la eliminación de agua hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$, representa un porcentaje muy pequeño de la masa original de la muestra y, al igual que para las muestras MA-X SO_3 , se registra un intenso efecto exotérmico alrededor de $300\text{ }^\circ\text{C}$, que coincide con la eliminación de vapor de agua, CO_2 y SO_2 . Sin embargo, no se observa ninguna pérdida de masa a alta temperatura, como tampoco evolución

de gases o de vapor de agua, contrariamente a lo que se había observado para la muestra, hasta cierto punto similar, MA-12SO₃, pero la eliminación de vapor de agua y de CO₂ se observa en el lado de mayor temperatura de las señales intensas en el espectro de masas. Estos hechos indican que, en este caso, el SO₂ se libera de forma bastante sencilla junto con fragmentos de la cadena orgánica, pero dejando algunos restos y fragmentos orgánicos, cuya combustión sería la responsable de los hombros registrado en el espectro de masas a $m/z=18$ (H₂O⁺) y 44 (CO₂⁺).

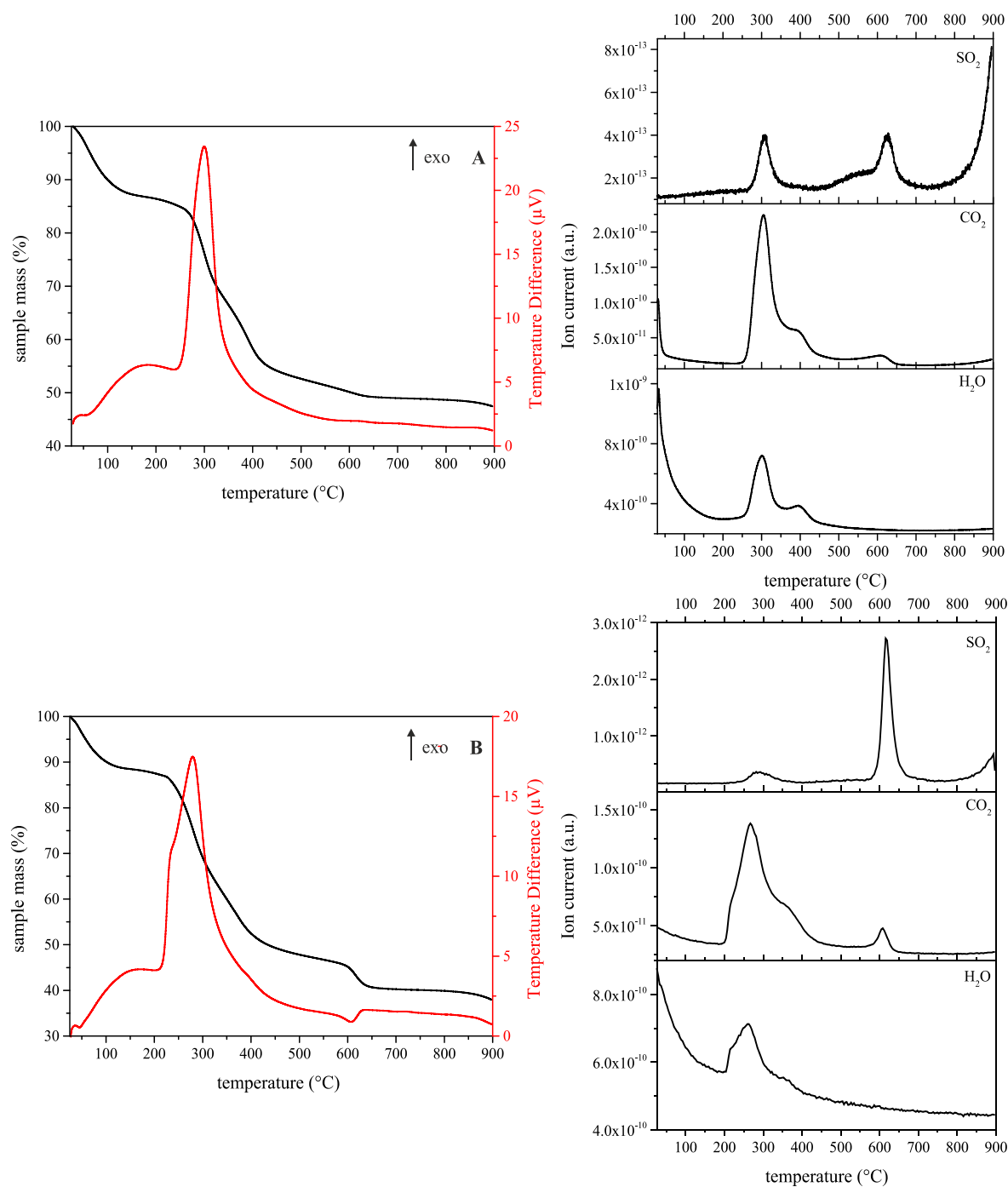


Figura 3.8 Análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y espectros de masas (TG-DTA-MS) de los gases y vapores desprendidos durante el estudio térmico de las muestras MA-8SO₃ (A) y MA-12SO₃

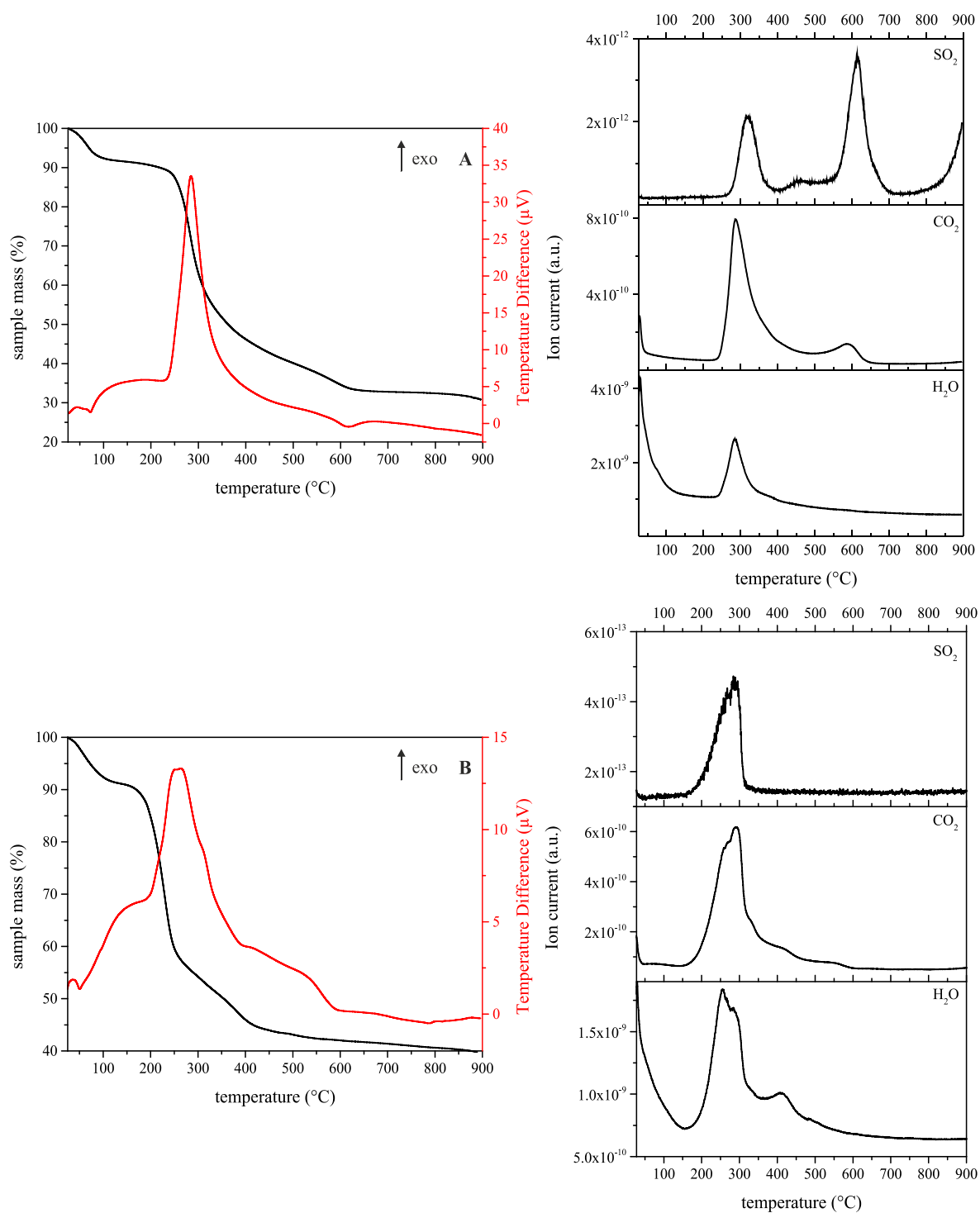


Figura 3.9 Análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y espectros de masas (TG-DTA-MS) de los gases y vapores desprendidos durante el estudio térmico de las muestras MA-18SO₃ (A) y MA-12SO₄

Las fórmulas de los compuestos preparados se incluyen en la Tabla 3.5. Los contenidos en magnesio y aluminio se han calculado a partir de los resultados de análisis químico elemental (Tabla 3.1), el contenido en anión ha sido determinado suponiendo que el anión correspondiente es el único que se encuentra en la interlámina compensando eléctricamente las cargas de las láminas debidas a la sustitución Mg^{2+}/Al^{3+} y el contenido en agua ha sido calculado a partir de las curvas termogravimétricas.

Tabla 3.5 Fórmulas químicas de las muestras sintetizadas. Todos los valores han sido redondeados a dos cifras decimales.

Muestra	Fórmula Química
MA-CO ₃	[Mg _{0.76} Al _{0.24} (OH) _{2.00}] (CO ₃) _{0.12} ·0.44H ₂ O
MA-5COO	[Mg _{0.73} Al _{0.27} (OH) _{2.00}] (C ₅ H ₁₁ COO) _{0.27} ·0.25H ₂ O
MA-7COO	[Mg _{0.75} Al _{0.25} (OH) _{2.00}] (C ₇ H ₁₅ COO) _{0.25} ·0.36H ₂ O
MA-11COO	[Mg _{0.76} Al _{0.24} (OH) _{2.00}] (C ₁₁ H ₂₃ COO) _{0.24} ·0.83H ₂ O
MA-17COO	[Mg _{0.75} Al _{0.25} (OH) _{2.00}] (C ₁₇ H ₃₅ COO) _{0.25} ·0.37H ₂ O
MA-8SO ₃	[Mg _{0.75} Al _{0.25} (OH) _{2.00}] (C ₈ H ₁₇ SO ₃) _{0.23} ·0.25H ₂ O
MA-12SO ₃	[Mg _{0.74} Al _{0.26} (OH) _{2.00}] (C ₁₂ H ₂₅ SO ₃) _{0.27} ·0.31H ₂ O
MA-18SO ₃	[Mg _{0.76} Al _{0.24} (OH) _{2.00}] (C ₁₈ H ₃₇ SO ₃) _{0.21} ·0.13H ₂ O
MA-12SO ₄	[Mg _{0.76} Al _{0.24} (OH) _{2.00}] (C ₁₂ H ₂₅ SO ₄) _{0.34} ·0.42H ₂ O

En resumen, se puede concluir que las muestras preparadas, independientemente de la naturaleza del anión interlamina, tienen una estabilidad térmica similar, liberando vapor de agua a baja temperatura y descomponiéndose por combustión alrededor de 300 °C. Para las muestras de sulfonato (MA-XSO₃) se registra un segundo efecto de descomposición alrededor de 600-650 °C. Debe tenerse en cuenta que la intercalación de aniones orgánicos proporciona al sólido un mayor carácter hidrofóbico en la región interlamina, por lo que cabe esperar un menor contenido en agua interlamina en estas muestras que en la de referencia, que contiene carbonato en la interlámina. Sin embargo, a la vista de la composición química de los sólidos, Tabla 3.5, parece que el contenido en agua sigue un comportamiento totalmente al azar. Este hecho puede no ser demasiado sorprendente, sin embargo, si tenemos en cuenta que, aunque el mayor carácter hidrofóbico de la región interlamina disminuirá el contenido en agua, la intercalación de estos aniones con largas cadenas producirá el hinchamiento de la estructura y proporcionará más espacio en las interláminas para que en él puedan alojarse las moléculas de agua. Probablemente, ambos efectos, junto con diferencias mínimas durante la etapa de secado, podrían estar en el origen de los valores de contenido en agua interlamina calculados para las muestras.

3.3.1.4 Espectroscopía FTIR

Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de los materiales estudiados presentan bandas de absorción debidas a grupos hidroxilo y moléculas de agua, a los aniones interlaminares y a las vibraciones reticulares asociadas a las láminas. El espectro de la muestra de referencia es bien conocido y ha sido discutido ampliamente en la bibliografía [30-35]. En la Figura 3.10 se incluyen los espectros de todas las muestras sintetizadas. Todas las muestras estudiadas muestran bandas de absorción características de los LDHs, que pueden asignarse a las vibraciones de las especies poliatómicas que existen en las capas principales y en la región interlaminares.

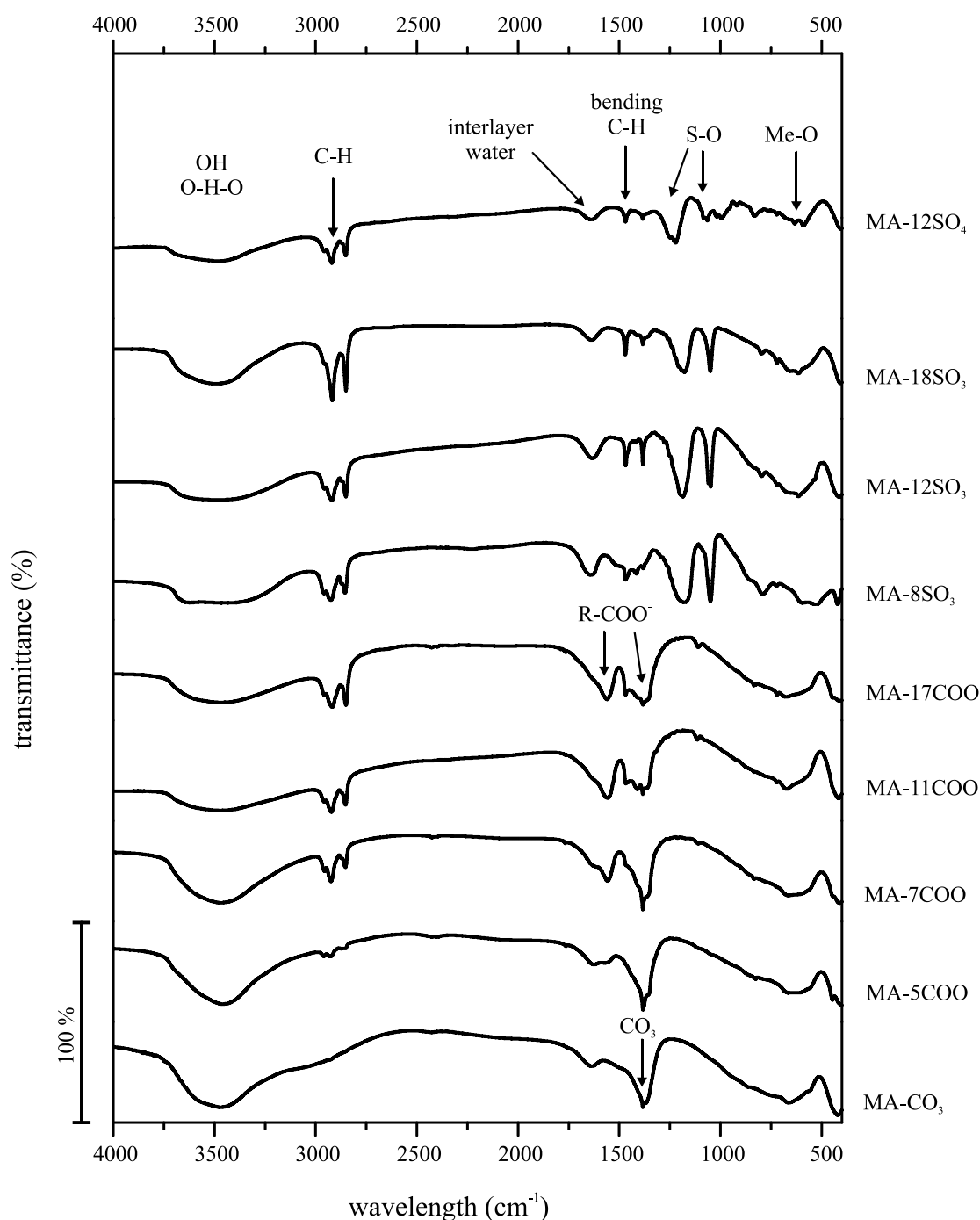


Figura 3.10 Espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de los muestras sintetizadas.

En todos los casos, se registra una banda ancha entre 3800-3000 cm^{-1} , que corresponde al modo de tensión de los grupos hidroxilo, tanto los existentes en las láminas tipo brucita como los de las moléculas de agua interlaminares. La banda de absorción de intensidad media entre 1650-1600 cm^{-1} corresponde al modo de flexión de las moléculas de agua. Las bandas por debajo de 700 cm^{-1} corresponden a vibraciones metal-hidroxilo. Todas las bandas restantes corresponden a los aniones interlaminares.

El hombro próximo a 2930 cm^{-1} que se registra en el espectro de la muestra MA-CO₃ se debe al modo de tensión de grupos hidroxilo que a su vez forman enlaces de hidrógeno con los aniones carbonato interlaminares [30,33]. La banda intensa y muy aguda a 1369 cm^{-1} se debe al modo ν_3 de los aniones carbonato interlaminares. A 1384 cm^{-1} se puede apreciar una banda aguda solapada a la anterior, que se debe al modo ν_3 de una impureza de nitrato. Las otras bandas del carbonato se registran a 865 (ν_2) y 663 cm^{-1} (ν_4). Es de destacar que la banda debida al modo normal de vibración ν_1 , alrededor de 1070 cm^{-1} , no se registra. Esta banda corresponde a una transición prohibida en el espectro IR del ion carbonato en una geometría D_{3h} , lo que indica que la estructura del carbonato no resulta distorsionada tras su intercalación en la región interlaminar.

Los espectros de las muestras modificadas con aniones orgánicos son bastante distintos, aunque las bandas de absorción debidas a las láminas tipo brucita del LDH se registran prácticamente en las mismas posiciones; el desplazamiento que se observa en algunos casos para la banda muy ancha a 3500-3300 cm^{-1} se debe al distinto grado de hidratación de las muestras. Además, en la mayoría de los casos se registra la banda aguda a 1384 cm^{-1} de la impureza de nitrato. Las bandas debidas a las agrupaciones poliatómicas de las muestras son en general muy agudas. Algunas bandas debidas a la cadena orgánica se registran también por debajo de 1500 cm^{-1} . Los tres conjuntos de muestras (carboxilato, sulfonato y sulfato) pueden identificarse por las bandas características de sus correspondientes grupos funcionales. El carboxilato se caracteriza por dos bandas próximas a 1570 y 1470 cm^{-1} , debidas a los modos de vibración antisimétrica y simétrica, respectivamente, del grupo carboxilato. El grupo sulfonato está caracterizado por bandas muy intensas y agudas a 1180 y 1050 cm^{-1} , debidas a los modos antisimétrico y simétrico del grupo SO₂ y, finalmente, el grupo sulfato se caracteriza por bandas a 1221 y 1065 cm^{-1} . La evaluación de los espectros FTIR confirma la presencia de los aniones orgánicos en las muestras estudiadas y la falta (o su muy baja intensidad) de las bandas correspondientes al carbonato confirma, junto con los resultados de difracción de rayos X en polvo anteriormente discutidos, la inserción de los aniones orgánicos en las interláminas de las distintas muestras. Las posiciones precisas de las bandas en todos los espectros registrados se incluyen en las Tablas 3.6-3.8.

Tabla 3.6 Posiciones (cm^{-1}) y asignaciones de las bandas en el espectro FTIR de la muestra de referencia MA-CO₃.

Asignación	MA-CO ₃
v(O-H)	3585-3430
v ₁ , v ₃ (H-O-H)	3585-3430
δ(H ₂ O)	1638
v ₃ (CO ₃)	1384,1369
v ₂ (CO ₃)	865
v ₄ (CO ₃)	663
(Me-OH)	559
(O-Me-O)	419

Tabla 3.7 Posiciones (cm^{-1}) y asignaciones de las bandas en los espectros FTIR de las muestras MA-XCOO.

absorption bands	MA-5COO	MA-7COO	MA-11COO	MA-17COO
v(O-H)	3503-3403	3585-3400	3590-3372	3584-3398
v ₁ ,v ₃ (H-O-H)	3503-3403	3585-3400	3590-3372	3584-3398
v _{as} (CH ₃)	2960	2957	2957	2957
v _{as} (CH ₂)	2927	2927	2923	2918
v _s (CH ₂)		2873	2874, 1411	1410
v _s (CH ₃ ,CH ₂)	2857, 2854	2852	2852	2850
v(C=O)	1763	1768	1768	1764
δ(H ₂ O)	1627	1612	1640	1640
v _{as/s} (COO)	1575	1558, 1468	1558, 1468	1560, 1469
δ _{as} (CH ₃)	1575	1558, 1170	1558, 1199	1560, 1189
δ _{as} (CH ₂)	1575, 1228	1558, 1212, 1110	1558, 1228	1560, 1229, 1210, 1110
(CO ₃)	1384, 1357	1384, 1361	1384	1384, 1359
δ _s (CH ₃)		1384, 1361	1384	1384, 1359
δ _{as} (COO)		1258	1257	1267
v ₂ (CO ₃)	826	834	834	835
δ(Me-OH)			781, 721	720
ρ(CH ₂)		722	721	720
v ₄ (CO ₃)	667	665	674	676
(Me-OH)	640	608, 446		
(O-Me-O)	446	414	416	445, 411

Tabla 3.8 Posiciones (cm^{-1}) y asignaciones de las bandas en los espectros FTIR de las muestras MA-XSO₃ y de la muestra MA-12SO₄.

absorption bands	MA-8SO ₃	MA-12SO ₃	MA-18SO ₃	MA-12SO ₄
$\nu(\text{O-H})$	3643	3647-3365	3661-3398	3698-3394
$\nu_1, \nu_3(\text{H-O-H})$	3560-3348	3647-3365	3661-3398	3698-3394
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2958	2957	2958	2958
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2924	2920	2918	2920
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$	2873, 2855	2873, 2851	2851	2851
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1638	1633	1638	1638
$\delta(\text{CH}_2)$	1468	1468	1471	1469
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1468	1468	1471	1469
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1383, 1359	1384, 1359	1384, 1356	1384
$\nu_3(\text{CO}_3)$	1359	1384, 1359	1384, 1356	1384, 1361
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$				1248, 1221, 1128
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	1293, 1211, 1177	1292, 1277, 1199, 1185	1292-1177	
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	1050	1060, 1049	1050	1080, 1050, 1018
$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-S})$				996
$\nu_2(\text{CO}_3)$	854			883
$\nu(\text{C-S})$	792	798	797	763
$\delta(\text{Me-OH})$	792, 723	721	721	722
$\rho(\text{CH}_2)$	723	721	721	722
$\nu_4(\text{CO}_3)$		669	669	664
(Me-OH)	598	616	616	634, 590
$\delta_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	527	535	535	535
(O-Me-O)	421	421	421	421

3.3.1.5 Distribución de tamaño de partícula

Este estudio se aplicó exclusivamente para una serie de muestras seleccionadas, encontrando diferencias muy significativas entre las muestras secas (denominadas a partir de aquí con su nombre y el sufijo “dry”) y aquellas que se mantuvieron en suspensión tras su preparación (designadas con su nombre original y el sufijo “wet”). De todos modos, en todos los casos se observó un cierto grado de agregación y por esta razón las muestras fueron tratadas *in situ* con ultrasonidos para desagregarlas en la medida de lo posible, durante 5, 10 o 15 minutos.

La muestra de referencia, MA-CO₃-dry (Figura 3.11), presenta un máximo a unos 150 μm con una disminución rápida de la curva en el lado de tamaños mayores de partícula. En el lado correspondiente a menor tamaño de partícula la curva disminuye de forma más suave, mostrando un pequeño hombro a,

aproximadamente, 2 μm . Tras aplicar ultrasonidos durante 15 min el máximo inicial se desplaza hacia menores valores de tamaño de partícula, estando ahora el máximo situado a 40 μm y reforzándose el hombro a 2 μm . Aparece un nuevo hombro a, aproximadamente, 390 μm .

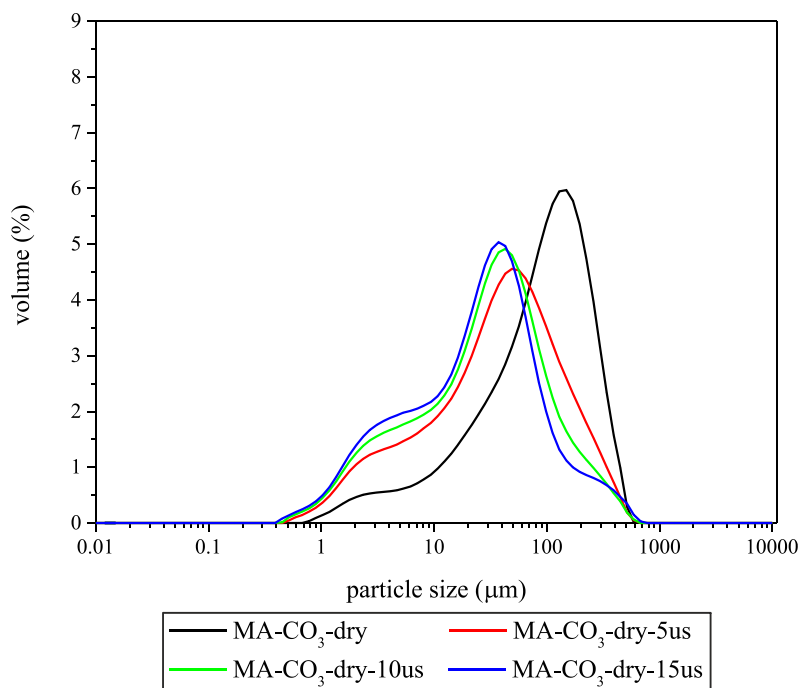


Figura 3.11 Distribución de tamaño de partícula de la muestra de referencia seca MA-CO₃-dry.

Por lo que respecta a las muestras secas de carboxilato (Figura 3.12), el comportamiento observado fue prácticamente el mismo en todos los casos. El tamaño de las partículas se extiende desde 1 a 1000 μm , con un máximo próximo a 300 μm ; por encima de este valor la curva baja con rapidez, pero por el lado de partículas de menor tamaño el decrecimiento de la curva es mucho más suave, apreciándose incluso varios hombros. La aplicación de ultrasonidos durante 15 min dio lugar a curvas en las que los hombros estaban más marcados, siendo este efecto más evidente a medida que aumentaba el tamaño de la cadena alquílica del anión interlamilar. Por ejemplo, mientras que para la muestra MA-5COO-dry (Figura 3.13, A) la intensidad del máximo disminuye ligeramente y aparecen los máximos más débiles a 30 y 2 μm , para la muestra MA-17COO-dry (Figura 3.13, D) el máximo de la muestra no sometida a ultrasonidos se encontraba a 100 μm , con un hombro a 300 μm y al someter la muestra a ultrasonidos el máximo se registraba a 40 μm , con hombros a 300 y 10 μm . El comportamiento observado para las muestras MA-XSO₃-dry (Figura 3.14) es similar, con un máximo a 300 μm cuya intensidad no cambia tras el tratamiento con ultrasonidos, aunque sí aparece un nuevo máximo, débil, pero detectable en forma de hombro, a 70 μm .

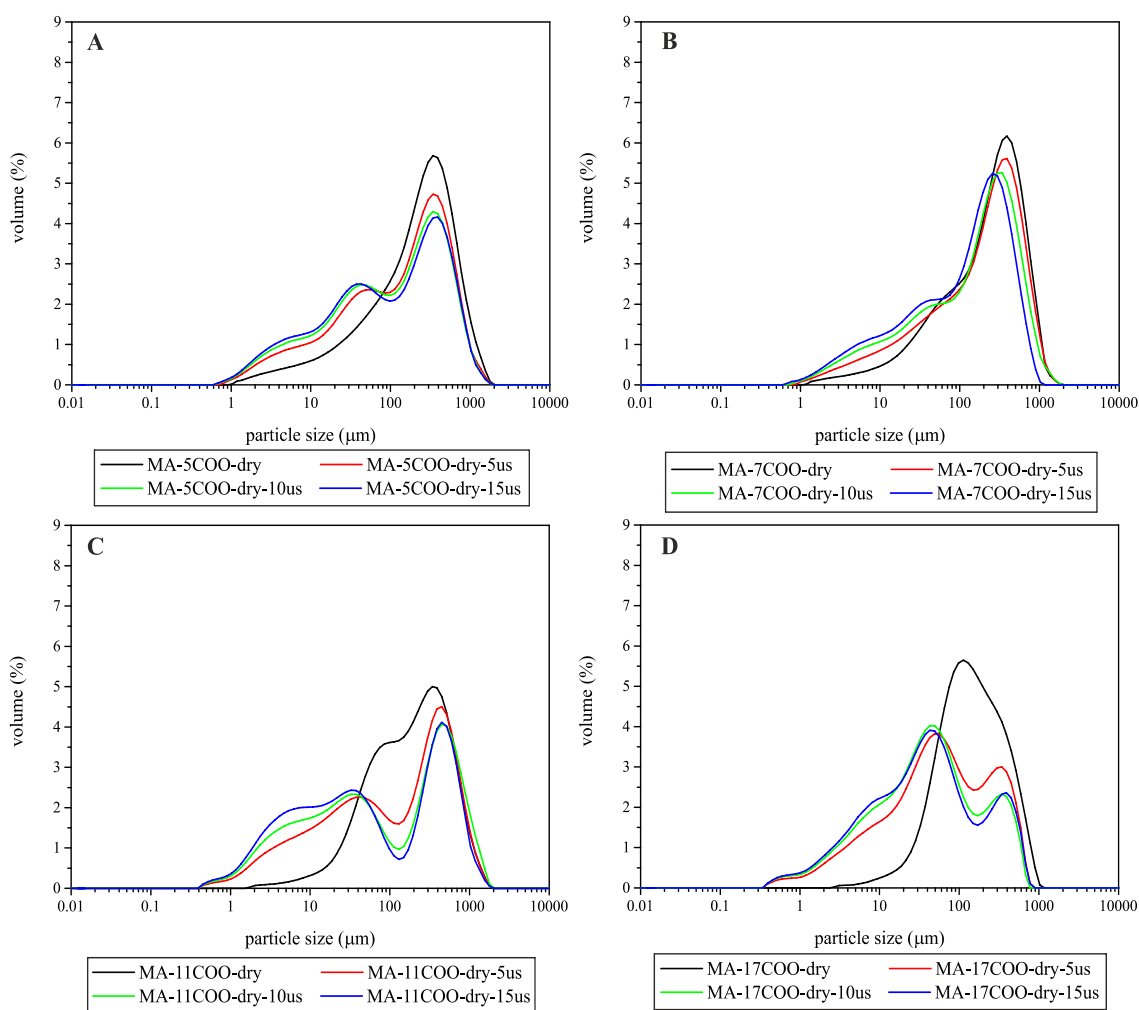


Figura 3.12 Distribución de tamaño de partícula de las muestras secas con carboxilato interlamilar. MA-5COO-dry (A), MA-7COO-dry (B), MA-11COO-dry (C), MA-17COO-dry (D).

Por el contrario, la muestra MA-18SO₃-dry (Figura 3.13, C) mostraba un máximo a 300 μm que rápidamente desaparece incluso tras sólo 5 min de tratamiento en ultrasonidos, estando la curva dominada tras dicho tratamiento por un pico principal a 30 μm con hombros débiles a 8 y 300 μm. De acuerdo con los resultados de análisis químico elemental, Tabla 3.1, esta muestra contiene una cantidad significativa de sulfonato sódico adsorbido sobre su superficie externa y éste puede ser el origen de su fácil desagregación. La muestra MA-12SO₄-dry (Figura 3.13, D) también presenta un pico próximo a 300 μm que no se desplaza por el tratamiento con ultrasonidos, que, sin embargo, sí da lugar al desarrollo de un hombro próximo a 80 μm.

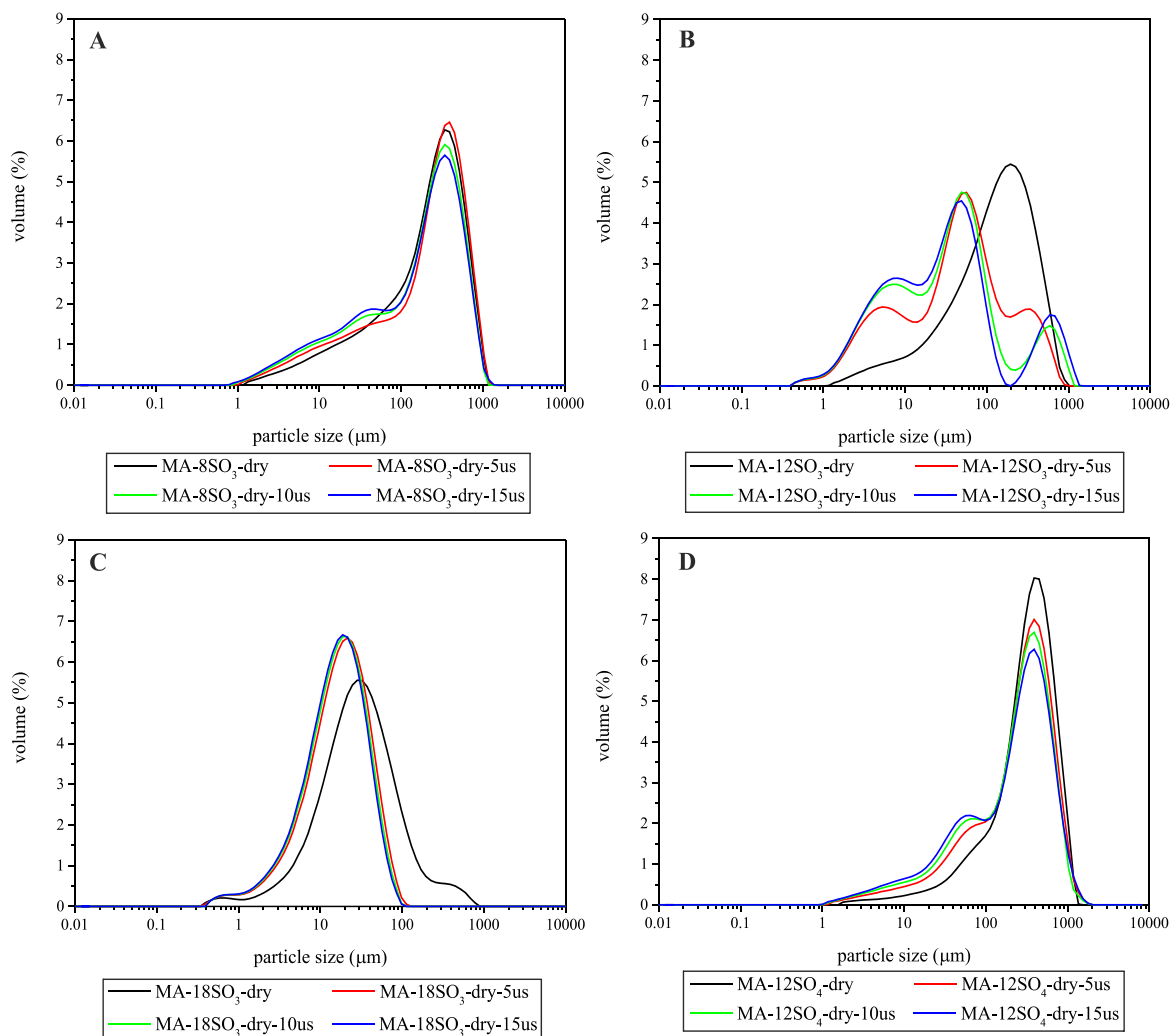


Figura 3.13 Distribución de tamaño de partícula de las muestras secas con sulfonato y sulfato interlaminares. MA-8SO₃-dry (A), MA-12SO₃-dry (B), MA-18SO₃-dry (C), MA-12SO₄-dry (D).

Respecto a las muestras que se mantuvieron en suspensión tras su preparación, sus curvas de distribución de tamaño de partícula (Figuras 3.15 y 3.16) resultaron bastante distintas. En primer lugar, los máximos de las curvas de las muestras originales (es decir, no sometidas a ultrasonidos) se presentaban siempre a valores menores que los de las correspondientes muestras secas, confirmando que el proceso de secado favorece la aglomeración.

Dentro de una serie dada de muestras, al aumentar la longitud de la cadena orgánica, la desaglomeración fue menos acusada. Para la muestra MA-11COO-wet (Figura 3.14, A) el máximo se registró a 5 μm, con un segundo máximo, más débil, a 50 μm; tras el tratamiento con ultrasonidos se registraron tres picos a 350, 70 y 10 μm, demostrando el desarrollo de desaglomeración de las partículas. Es posible que la energía de los ultrasonidos de alguna manera favorezca la aglomeración de partículas extremadamente pequeñas que se liberan durante el tratamiento. Por el contrario, la muestra MA-17COO-wet (Figura 3.14, B) presentaba un máximo intenso a 50 μm, con un hombro a 3 μm, pero tras el tratamiento con ultrasonidos sólo se observó el desplazamiento hasta 25 μm del máximo absoluto.

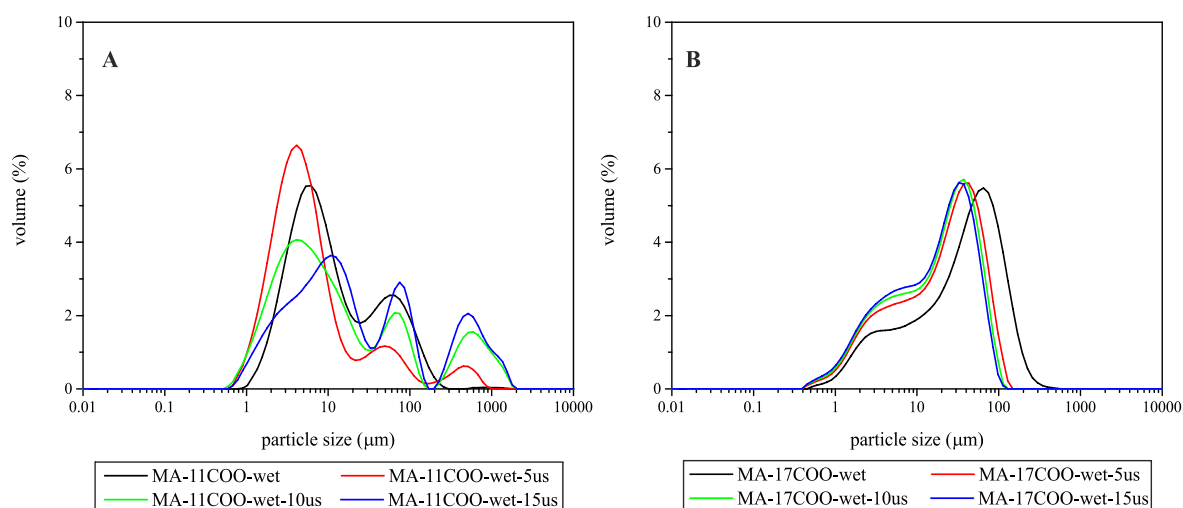


Figura 3.14 Distribución de tamaño de partícula de las muestras con carboxilato que se mantuvieron en suspensión. MA-11COO-wet (A), MA-17COO-wet (B).

Para las muestras de sulfonato se observaron algunas diferencias al cambiar la longitud de la cadena hidrocarbonada. Así, la distribución bimodal de tamaño de partícula, con máximos a 12 y 50 μm , que presentaba la muestra MA-12SO₃-wet (Figura 3.15, A), pasó a ser una distribución monomodal con un máximo a 10 μm tras el tratamiento con ultrasonidos, sin observarse cambio alguno al prolongar dicho tratamiento. La muestra MA-18SO₃-wet (Figura 3.15, B) presentaba un único máximo a 30 μm , con un hombro de intensidad media a 150 μm , que de nuevo se transformaba en un máximo único a 30 μm , pero con un máximo débil a 900-1000 μm , tras el tratamiento con ultrasonidos. A su vez, no se observó ningún cambio en la distribución de tamaño de partículas para la muestra MA-12SO₄-wet (Figura 3.15, C) por el tratamiento con ultrasonidos, pues mostraba una distribución monomodal con un máximo a 5 μm , probablemente debido a la presencia de sulfato sódico en su superficie.

Puede concluirse que el proceso de secado de las muestras da lugar a la aglomeración de las partículas y tal aglomeración es menos acusada si las partículas se mantienen en suspensión. Estos datos pueden ser muy relevantes con respecto al uso potencial de los LDH modificados orgánicamente como estrategia para la remediación de suelos y aguas subsuperficiales, teniendo como objetivo la retención de disolventes orgánicos clorados. Las muestras parecen comportarse al azar por lo que respecta al cambio de la distribución de tamaño de sus partículas, dado que no parece existir una relación evidente con el grupo funcional (-COO⁻, -SO₃⁻ o -O-SO₃⁻) o con la longitud de la cadena alquílica. Los valores de d(0.5), definidos como la mediana de los valores de tamaño de partícula en μm y que divide la población de partículas en dos mitades exactamente iguales, están incluidos para todas las muestras en la Tabla 3.9.

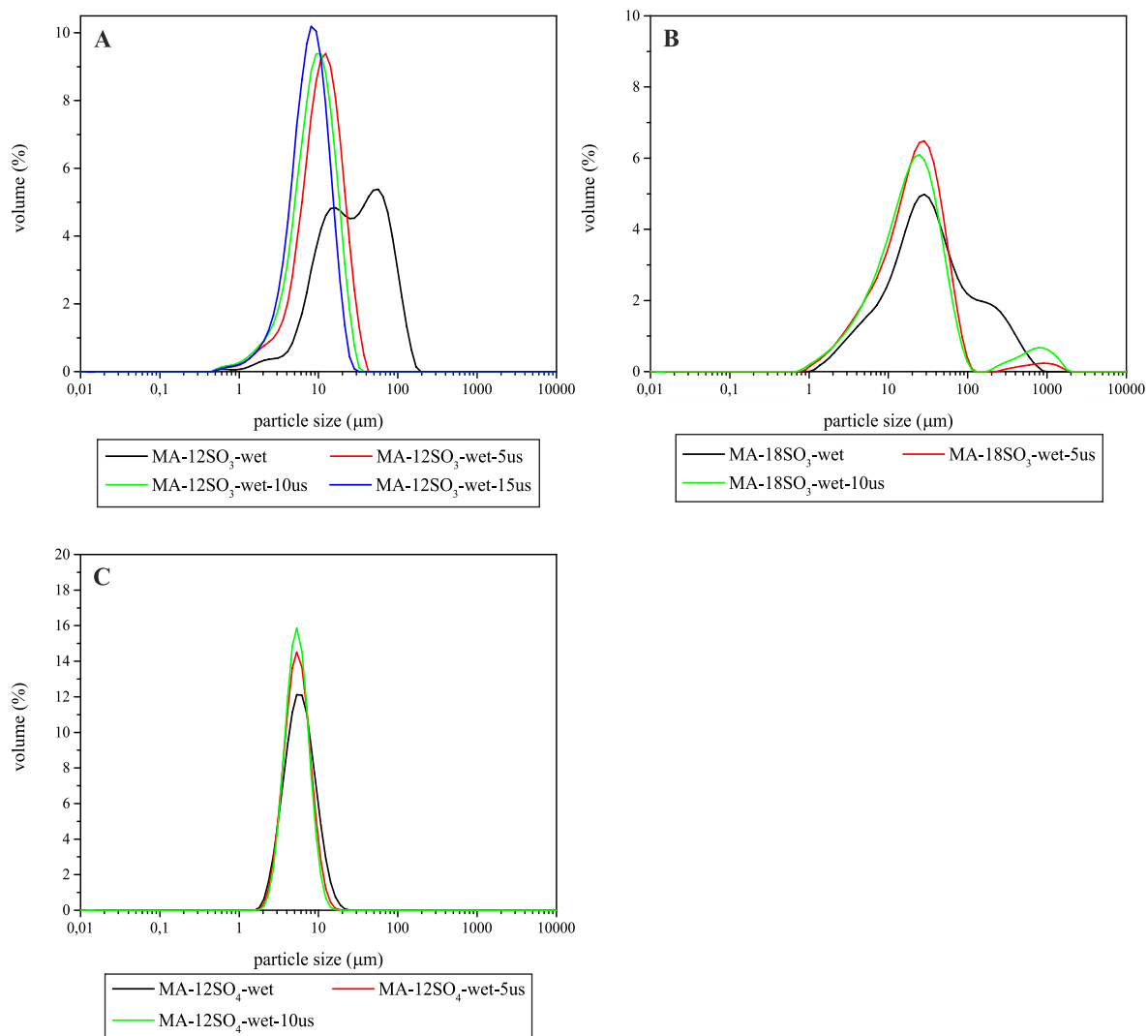


Figura 3.15 Distribución de tamaño de partícula de las muestras con sulfonato y sulfato que se mantuvieron en suspensión. MA-12SO₃-wet (A), MA-18SO₃-wet (B), MA-12SO₄-wet (C).

Tabla 3.9 Área superficial específica BET (m²/g) y valores d(0.5)¹ de distribución de tamaño de partículas para las muestras secas.

Muestra	Área superficial específica BET (m ² /g)	Distribución de Tamaño de Partículas (μm)	
		d(0.5) ¹ agregado	d(0.5) ¹ desagregado
MA-CO ₃	97	26	11
MA-5COO	20	270	120
MA-7COO	34	280	160
MA-11COO	14	210	70
MA-17COO	5	170	70
MA-8SO ₃	7	260	215
MA-12SO ₃	24	160	30
MA-18SO ₃	10	30	20
MA-12SO ₄	16	250	140

3.3.1.6 Adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C

Los estudios de adsorción-desorción de N_2 a -196 °C se llevaron a cabo para determinar las áreas superficiales específicas de las muestras secas, así como su textura superficial. Las isothermas registradas se incluyen en las Figuras 3.16-3.18 y los valores determinados para las áreas superficiales específicas por el método BET se incluyen en la Tabla 3.9. La muestra de referencia, MA-CO₃ (Figura 3.16), presenta un valor próximo a $100\text{ m}^2/\text{g}$, típico de hidrotalcitas con carbonato interlamilar que han sido sometidas al mismo tipo de tratamiento que la muestra aquí estudiada [31].

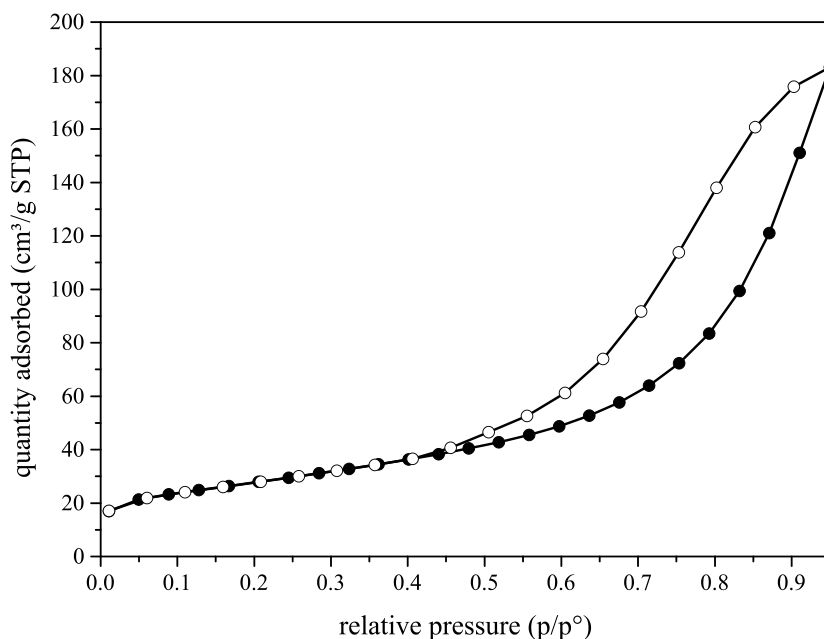


Figura 3.16 Isotherma de adsorción (círculos llenos) y desorción (círculos vacíos) de N_2 sobre la muestra de referencia MA-CO₃.

La isoterma corresponde al tipo II de la clasificación de la IUPAC [36], y describe un proceso de adsorción sobre superficies no porosas o macroporosas, con adsorción sin restricciones en monocapa-multicapa [37]. Se registra un bucle de histéresis tipo H3, típico de adsorbentes formados por agregados rígidos de partículas laminares, que dan lugar a poros en forma de rendija [36,37].

Las muestras modificadas orgánicamente (Figuras 3.17 y 3.18) presentan valores de áreas superficiales específicas claramente menores, pero no parece existir ningún tipo de relación sencilla entre el área superficial específica y la longitud de la cadena del anión orgánico. Incluso la forma del bucle de histéresis no parece seguir ninguna tendencia específica con la longitud de la cadena alquílica. Al igual que la muestra de referencia MA-CO₃, las cuatro muestras con carboxilato (Figura 3.17) presentan isothermas tipo II, debidas a la adsorción sobre sólidos no porosos o macroporosos. Mientras que para la muestra MA-11COO (Figura 3.18, C) el estrecho bucle de histéresis corresponde al tipo H3, debido a la adsorción sobre agregados de partículas en forma de láminas que forman poros en forma de rendija, los de las otras tres muestras de esta serie son notablemente más anchos, aproximándose al tipo H2, típico de materiales desordenados con una distribución mal definida de forma y tamaño de los poros.

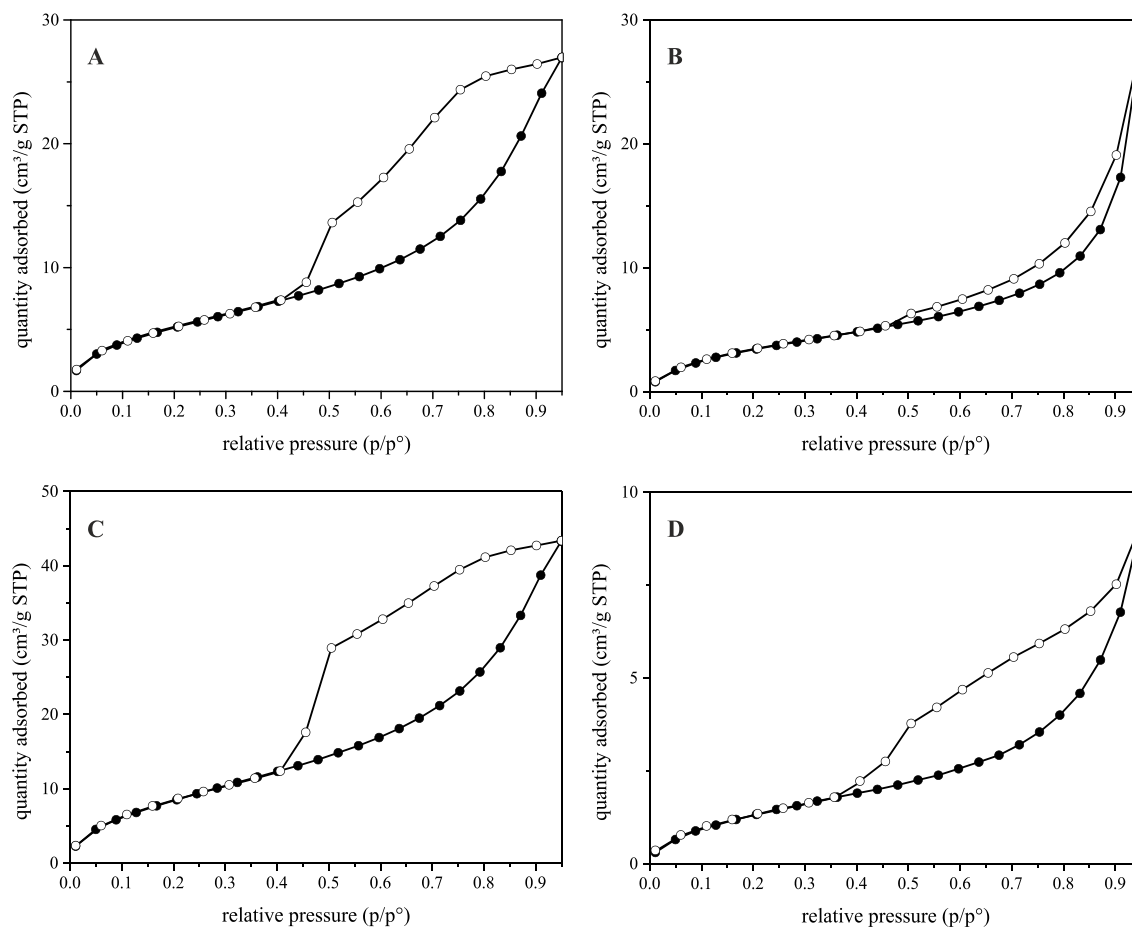


Figura 3.17 Isotherma de adsorción (círculos llenos) y desorción (círculos vacíos) de N_2 sobre las muestras con carboxilato en la interlámina. La escala vertical es diferente de una otra. MA-5COO (A), MA-7COO (B), MA-11COO (C), MA-17COO (D).

Para las muestras con sulfonato (Figura 3.18) el comportamiento es similar. La isoterma para la muestra MA-8SO₃ (Figura 3.18, A) presenta una histéresis tipo H3, mientras que las de las muestras MA-7SO₃ (Figura 3.18, B) y MA-18SO₃ (Figura 3.18, C) son muy estrechas; de hecho, está prácticamente ausente para la última muestra, cuya isoterma es prácticamente reversible, correspondiendo las isothermas al tipo II. Este es precisamente el comportamiento también observado para la muestra MA-12SO₄ (Figura 3.18, D).

Los resultados sugieren que la textura superficial de las muestras es muy probablemente el resultado de ligeras diferencias en el proceso de secado, que puede favorecer con mayor o menor éxito la agregación de las partículas primarias. Obviamente, las muestras que se guardaron en forma de suspensión no fueron sometidas a ningún tipo de análisis textural de su superficie.

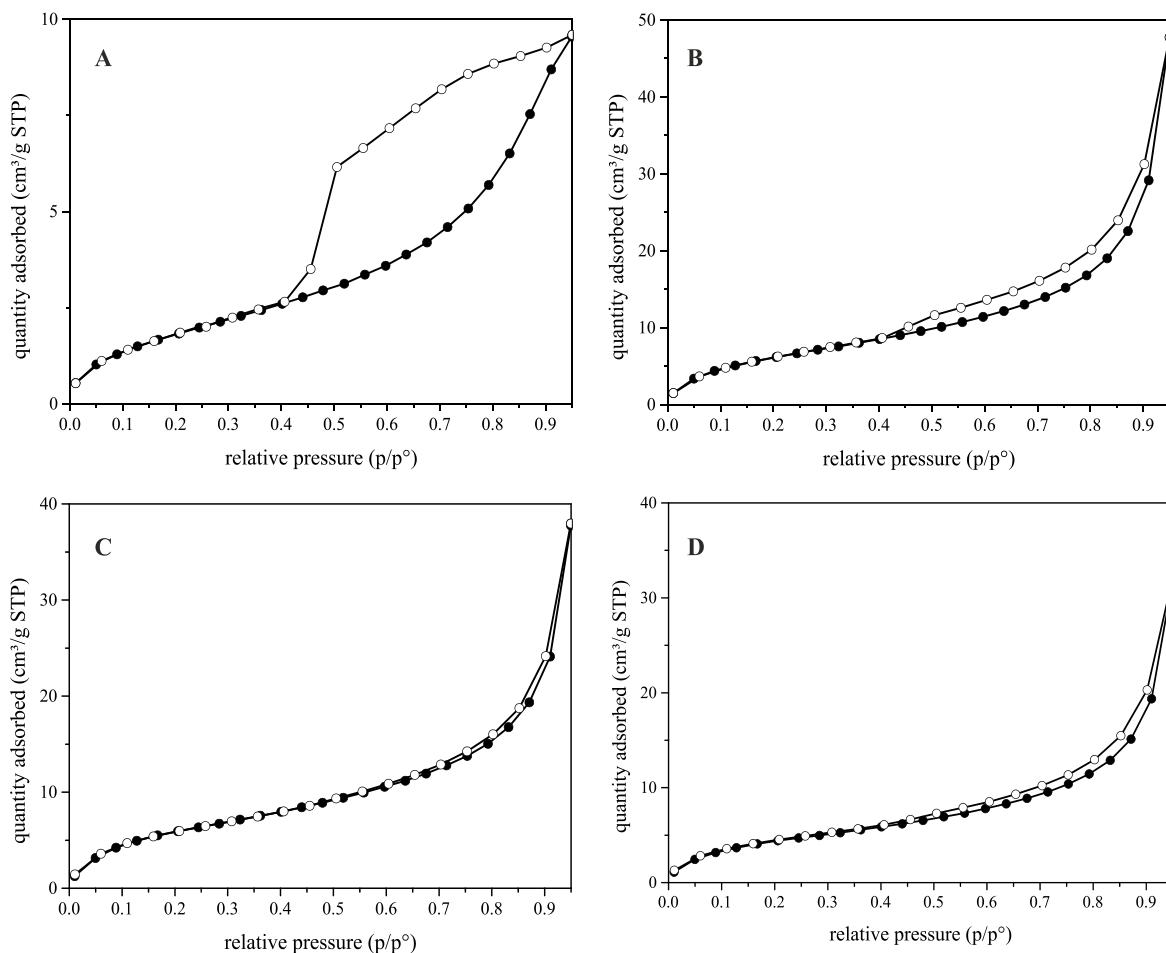


Figura 3.18 Isotherma de adsorción (círculos llenos) y desorción (círculos vacíos) de N₂ sobre las muestras con sulfonatos y sulfato en la interlámina. La escala vertical es diferente de una otra. MA-8SO₃ (A), MA-12SO₃ (B), MA-18SO₃ (C), MA, 12SO₄ (D).

3.3.2 Estudios de retención

3.3.2.1 Difracción de Rayos X en polvo

Los resultados del análisis químico elemental de las muestras tras ser utilizadas en los experimentos de retención se han incluido en el apéndice B.1. Todas las muestras mostraron una alta efectividad en la retención de 1,1,2-TCA y TCM desde disoluciones acuosas, especialmente del primer contaminante.

El contaminante retenido en menor cantidad resultó ser el TCE. Las máximas cantidades adsorbidas de 1,1,2-TCA lo fueron sobre la muestra E-MA-17COO (73.7%), seguida de E-MA-18SO₃ (53.8%) y E-MA-11COO (19.4%). La muestra intercalada con octadecansulfonato resultó la más efectiva para retener TCM, seguida de las muestras con carboxilato. Sin embargo, la muestra intercalada con dodecilsulfato resultó ser la menos efectiva de todas en este estudio. Diversos estudios previos mostraban que esta muestra era especialmente efectiva para adsorber disolventes orgánicos clorados a partir de disoluciones acuosas [12,38-40]; la diferencia con los resultados aquí obtenidos probablemente se encuentre en las distintas condiciones experimentales en que se han realizado los experimentos de

retención. Dado que la mayor retención se observó para el 1,1,2-TCA, los análisis de caracterización de las muestras usadas se centraron en aquéllas utilizadas para retener este contaminante.

Los diagramas de difracción de rayos X en polvo de las muestras usadas se incluyen en las Figura 3.19. Todas estas muestras presentan diagramas de difracción típicos de materiales laminares y las posiciones de los picos, sus intensidades y sus anchuras están conformes con los de las correspondientes muestras originales, no testadas en los estudios de retención. Los parámetros reticulares, incluidos en la Tabla 3.10, coinciden con los de las muestras originales. Puede, por tanto, suponerse que no ha habido cambios estructurales como consecuencia de los experimentos de retención, lo cual confirma la suposición inicial de que los contaminantes estudiados simplemente se adsorben sin afectar a las capas principales de los LDHs o aumentar el espaciado interlaminar.

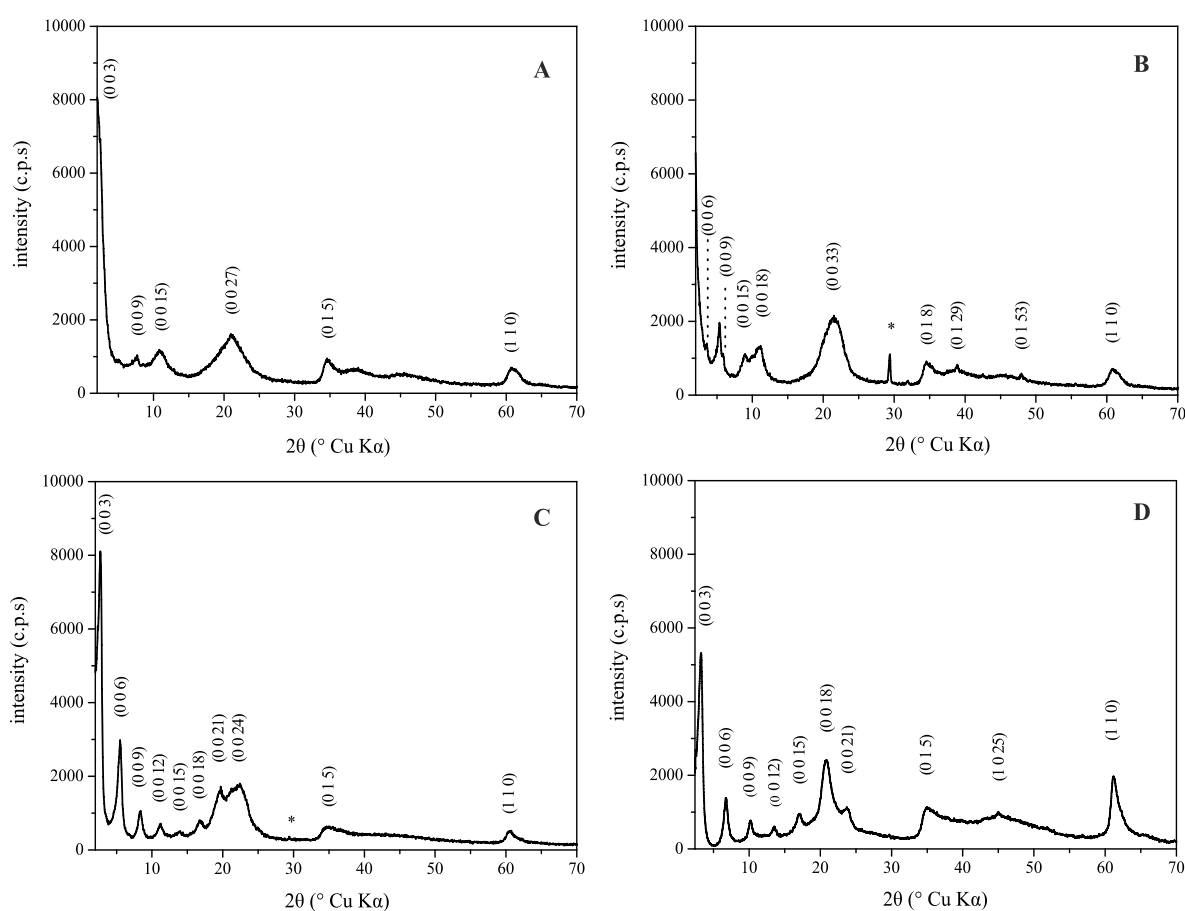


Figura 3.19 Diagramas de difracción de rayos X en polvo de las muestras utilizadas tras los experimentos en discontinuo de retención de 1,1,2-TCA. E-MA-11COO (A), E-MA-17COO (B), E-MA-18SO₃ (C), E-MA-12SO₄ (D), impureza de nitrato de sodio (*).

Los resultados de análisis térmico acoplado a espectrometría de masas se incluyen en las Figuras 3.21 y 3.22. Todas las muestras utilizadas en los experimentos de retención de 1,1,2-TCA presentan una primera pérdida de masa hasta 100 °C y una segunda entre 200 y 300 °C. Los LDHs intercalados con aniones que contienen azufre (Figura 3.22) son los únicos que presentan una tercera pérdida a 600 °C. La primera pérdida de masa se debe a la eliminación de agua adsorbida sobre la superficie de la muestra, dado que ésta no fue sometida a ningún proceso de secado severo antes de llevar a cabo el análisis. Los

datos de espectrometría de masas de la segunda pérdida de masa a 200-300 °C indican que se liberan vapor de agua, dióxido de carbono y cloro de forma simultánea a medida que la temperatura aumenta. La liberación de dióxido de carbono se debe a la combustión de la cadena alquílica del anión orgánico intercalado. Dado que la liberación de cloro tiene lugar al mismo tiempo que la liberación de CO₂, puede suponerse que el 1,1,2-TCA retenido está interaccionando con la cadena alquílica del anión y que se libera tras la descomposición de éste. Para las muestras que contienen sulfonato (Figura 3.22, A) o sulfato (Figura 3.22, B) en la interlámina la liberación de una cierta cantidad de SO₂ indica el inicio de la etapa de descomposición del grupo funcional. Sin embargo, la mayor parte del SO₂ se libera durante la tercera pérdida de masa alrededor de 600 °C, junto con la liberación de nuevo de cloro.

Tabla 3.10 Parámetros reticulares (Å) de las muestras utilizadas en los estudios de retención. Todos los valores están redondeados a dos cifras decimales.

Muestra	<i>a</i>	<i>c'</i>	<i>c</i>
E-MA-11COO	3.06	36.0	108.1
E-MA-17COO	3.05	46.5	139.5
E-MA-18SO ₃	3.06	32.0	95.9
E-MA-12SO ₄	3.06	38.8	116.4

3.3.2.2 Análisis térmicos

Los resultados de análisis térmico acoplado a espectrometría de masas se incluyen en las Figuras 3.20 y 3.21. Todas las muestras utilizadas en los experimentos de retención de 1,1,2-TCA presentan una primera pérdida de masa hasta 100 °C y una segunda entre 200 y 300 °C. Los LDHs intercalados con aniones que contienen azufre (Figura 3.21) son los únicos que presentan una tercera pérdida a 600 °C. La primera pérdida de masa se debe a la eliminación de agua adsorbida sobre la superficie de la muestra, dado que ésta no fue sometida a ningún proceso de secado severo antes de llevar a cabo el análisis. Los datos de espectrometría de masas de la segunda pérdida de masa a 200-300 °C indican que se liberan vapor de agua, dióxido de carbono y cloro de forma simultánea a medida que la temperatura aumenta. La liberación de dióxido de carbono se debe a la combustión de la cadena alquílica del anión orgánico intercalado. Dado que la liberación de cloro tiene lugar al mismo tiempo que la liberación de CO₂, puede suponerse que el 1,1,2-TCA retenido está interaccionando con la cadena alquílica del anión y que se libera tras la descomposición de éste. Para las muestras que contienen sulfonato (Figura 3.21, A) o sulfato (Figura 3.21, B) en la interlámina la liberación de una cierta cantidad de SO₂ indica el inicio de la etapa de descomposición del grupo funcional. Sin embargo, la mayor parte del SO₂ se libera durante la tercera pérdida de masa alrededor de 600 °C, junto con la liberación de nuevo de cloro.

Estos resultados permiten concluir que: (i) el grupo funcional es esencialmente estable hasta unos 600 °C, aunque la descomposición de una cierta porción del mismo comienza a menor temperatura, y (ii) para las muestras intercaladas con aniones orgánicos que contienen azufre, el cloro, que sólo proviene del disolvente orgánico clorado adsorbido, no se encuentra sólo unido a la cadena alquílica, sino parte de él se encuentra unido al grupo funcional. Dado que el grupo funcional está unido a las láminas principales del LDH, la liberación del cloro en la tercera etapa de descomposición a alrededor de 600 °C corresponde a la descomposición térmica del grupo funcional y el inicio de la descomposición térmica de la capa principal, formada por unidades $[Mg(OH)_6]$ y $[Al(OH)_6]$.

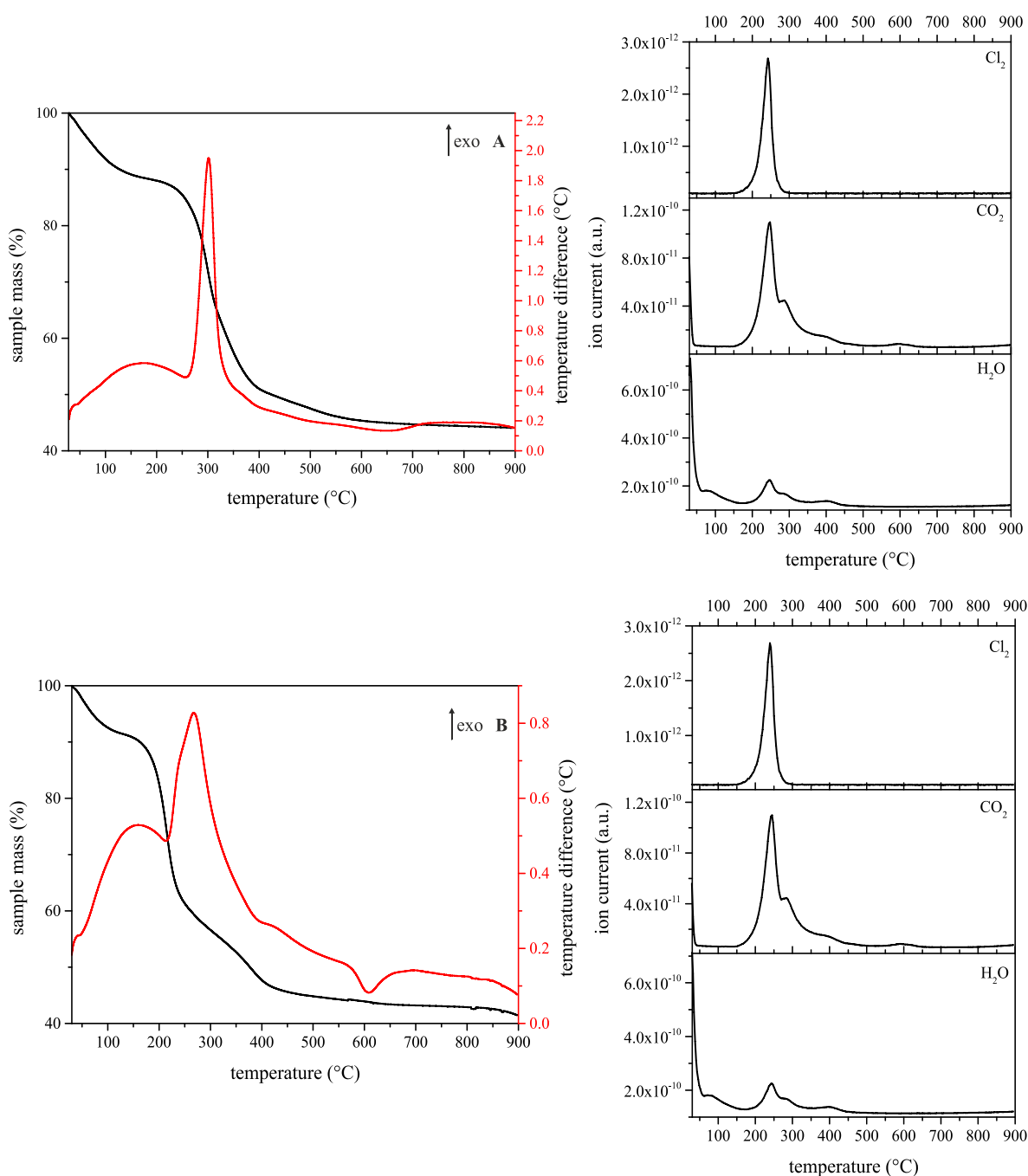


Figura 3.20 Análisis TG-DTA-MS de las muestras E-MA-11COO (A) y E-MA-17COO (B) tras los experimentos en discontinuo de retención de 1,1,2-TCA.

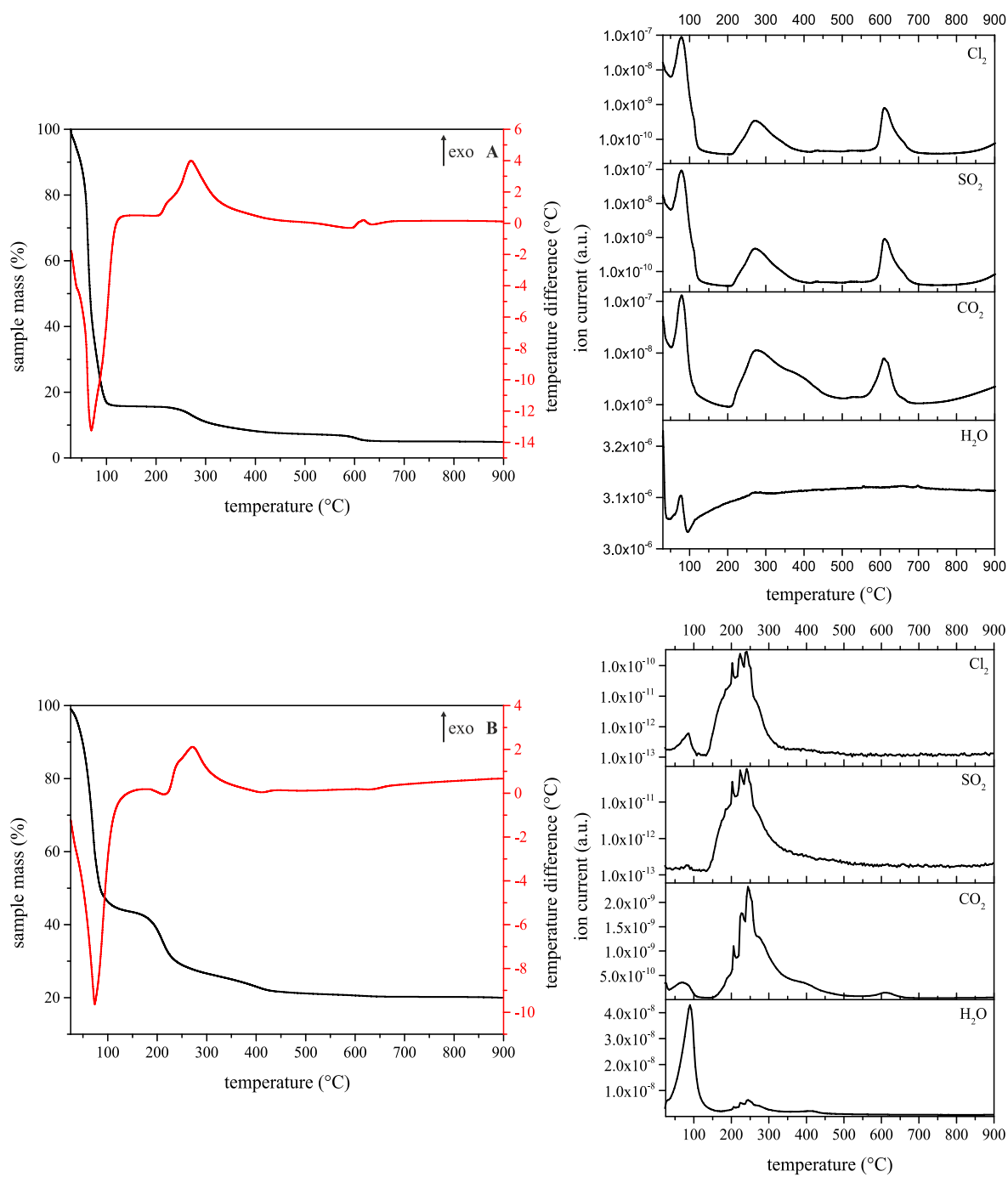


Figura 3.21 Análisis TG-DTA-MS de las muestras E-MA-18SO₃ (A) y E-MA-18SO₄ (B) tras los experimentos en discontinuo de retención de 1,1,2-TCA.

3.3.2.3 Espectroscopía FTIR

Los espectros FTIR se registraron para las muestras utilizadas en los experimentos de retención y secadas en un desecador utilizando CaCl_2 como agente desecante. Se registró el espectro FTIR del contaminante 1,1,2-TCA puro para comparar sus bandas características con las registradas en los espectros de las muestras utilizadas (Figuras 3.22 y 3.23). A pesar de la relativamente alta capacidad de absorción de 1,1,2-TCA por parte de alguna de las muestras, no se detectaron bandas del contaminante en los espectros de las muestras utilizadas.

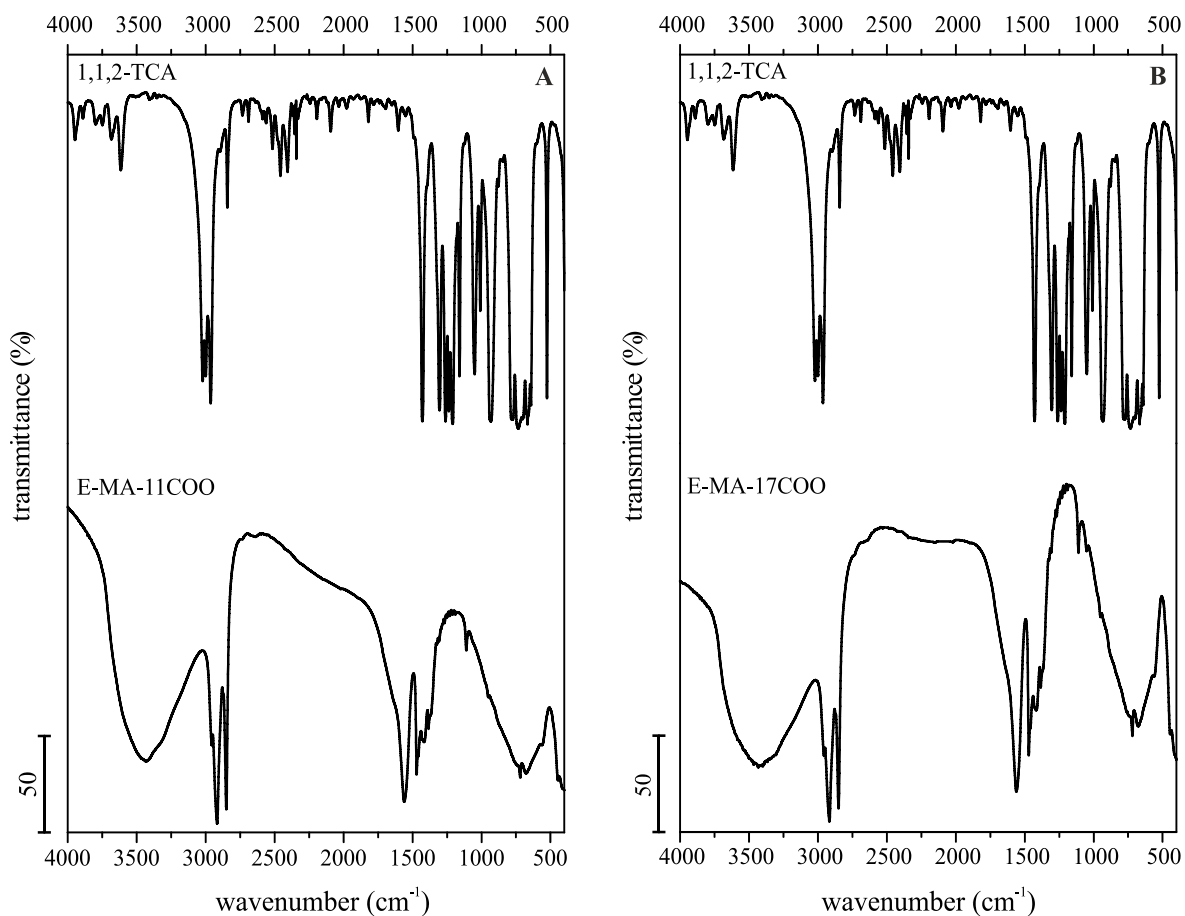


Figura 3.22 Espectro FTIR de 1,1,2-TCA y de las muestras con carboxilato tras los experimentos en discontinuo de retención de 1,1,2-TCA. MA-11COO (A), MA-17COO (B).

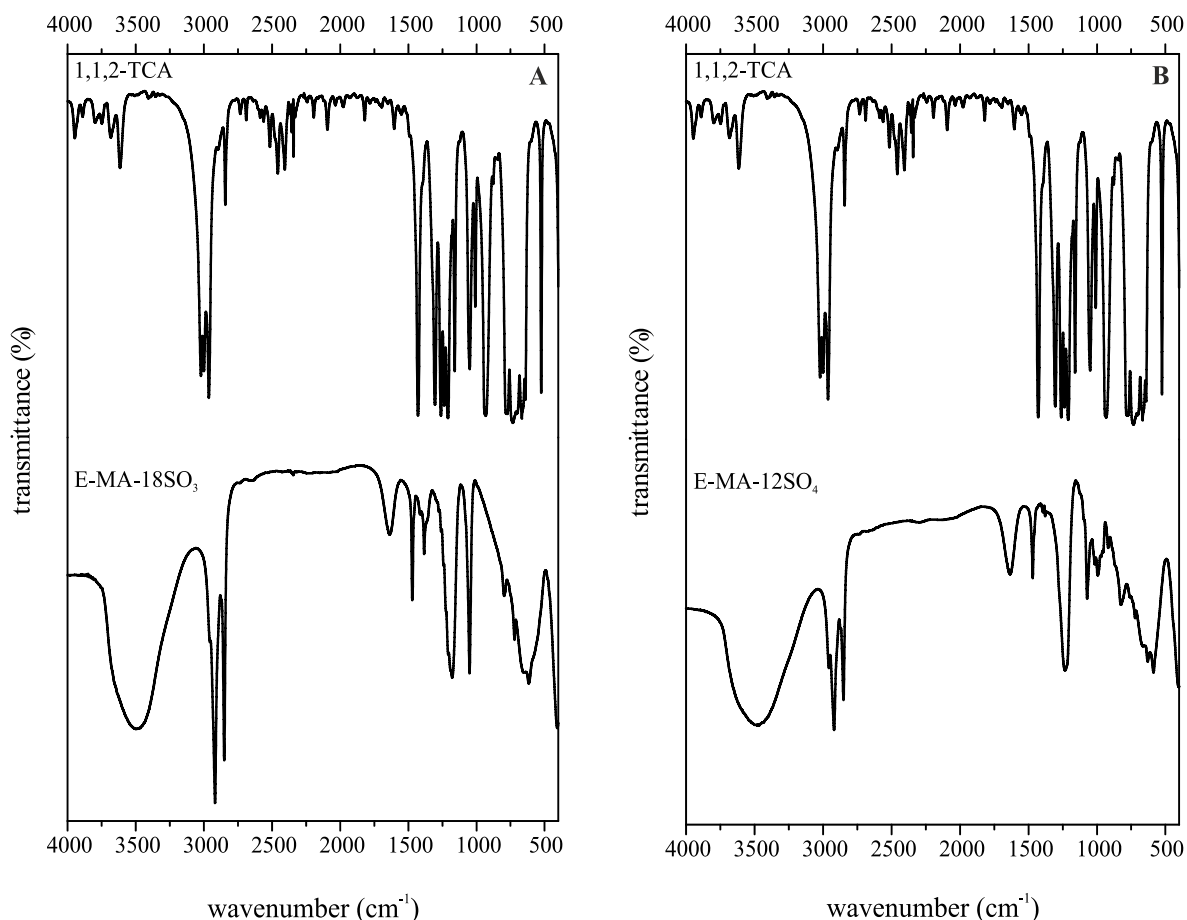


Figura 3.23 Espectro FTIR de 1,1,2-TCA y de las muestras con sulfonato y sulfato tras los experimentos en discontinuo de retención de 1,1,2-TCA. MA-18SO₃ (A), MA-12SO₄ (B).

3.4 Conclusiones

En términos generales, las medidas de difracción de rayos X llevadas a cabo confirman resultados previos que señalan el aumento del espacio interlamilar debido a la intercalación de aniones orgánicos de cadena larga y su orientación no paralela a las láminas en el espacio interlamilar. El aumento de éste por un factor de 4 a 6 facilita la adsorción de los contaminantes estudiados: las muestras MgAl-17COO y MgAl-18SO₃ resultaron ser las más eficientes entre las ensayadas en este estudio. Los espectros FTIR confirman la presencia de los aniones orgánicos en las muestras preparadas; la presencia de carbonato intercalado también se ha confirmado mediante FTIR, aunque la cantidad de carbonato intercalado es de hecho muy pequeña (sus bandas FTIR son muy débiles), pues una alta concentración de carbonato interlamilar impediría la intercalación de los aniones orgánicos. Los estudios para determinar la distribución de los tamaños de las partículas para las muestras secas y las mantenidas en medio acuoso indicaron que el tamaño de las partículas de LDH puede modificarse de una forma más o menos sencilla mediante el proceso de secado. Considerando el uso potencial de estos LDHs como agentes para la adsorción de contaminantes en diversos procedimientos de remediación, la modificación a voluntad del tamaño de las partículas puede ampliar su campo de aplicación.

Los resultados de los experimentos de retención utilizando diferentes LDH modificados con aniones orgánicos confirman que la disminución del carácter hidrofílico de la interlámina y su ensanchamiento debido a la intercalación de aniones orgánicos de cadena larga aumenta la capacidad para la retención de especies orgánicas. A partir de los resultados obtenidos en este estudio, se concluye que la longitud de la cadena de anión orgánico intercalado define la efectividad del LDH en este proceso, dado que los resultados indican una relación proporcional entre ambos factores. Los carboxilatos y sulfonatos de cadena larga intercalados resultan los mejores LDH para la adsorción de triclorometano y de 1,1,2-tricloroetano y pueden ser útiles para inmovilizar estos contaminantes en medio acuoso. La estabilidad térmica de las muestras ensayadas indica que los disolventes orgánicos clorados se inmovilizan hasta que comienza la combustión de la cadena alquílica. Esto limita la probable usabilidad de los materiales estudiados a una temperatura máxima de 150 °C.

Son necesarios, sin embargo, estudios posteriores para definir de forma más precisa el papel exactamente jugado por el grupo funcional del anión orgánico sobre la capacidad de adsorción de los disolventes orgánicos clorados. La aplicación de técnicas de alta resolución, capaces de identificar el entorno inmediato del grupo funcional y de la molécula de disolvente orgánico adsorbido, puede ser una buena alternativa.

Referencias

- 1 Evans, D.G.; Slade, R.C.T. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides – In: Layered Double Hydroxides (Structure and Bonding); Duan, X., Evans, D.G., Eds., Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2005, 119, pp. 1–87, ISBN: 978-3-540-28279-2.
- 2 Pöllmann, H. Immobilisierung von Schadstoffen Durch Speichermineralbildung (Berichte aus der Geowissenschaft), Shaker: Aachen, Germany, 2007: ISBN: 978-3-8322-6377-5.
- 3 Chaara, D.; Bruna, F.; Ulibarri, M.A.; Draoui, K.; Barriga, C.; Pavlovic, I. Organo/layered double hydroxide nanohybrids used to remove non ionic pesticides. *J. Hazard. Mater.* 2011, 196, 350–359, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.09.034.
- 4 Deng, L.; Zeng, H.; Shi, Z.; Zhang, W.; Luo, J. Sodium dodecyl sulfate intercalated and acrylamide anchored layered double hydroxides: A multifunctional adsorbent for highly efficient removal of Congo red. *J. Colloid Interface Sci.* 2018, 521, 172–182, doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.150.
- 5 Bookin, A.S.; Drits, V.A. Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals – I. Possible polytypes and their diffraction features *Clays Clay Min.* 1993, 41, 551–557, doi:10.1346/CCMN.1993.0410504.
- 6 de Roy, A.; Forano, C.; Besse, J.P. Layered Double Hydroxides: Synthesis and Post-Synthesis Modification – In: Layered Double Hydroxides: Present and Future, Rives, V., Ed., Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2001, pp. 1–39, ISBN: 978-61209-289-8.
- 7 Mills, S.J.; Christy, A.G.; Génin, J.-M.R.; Kameda, T; Colombo, F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: Natural layered double hydroxides *Mineral. Mag.* 2012, 76, 1289–1336, doi:10.1180/minmag.2012.076.5.10.

-
- 8 Rives, V.; Ulbarri, M.A. Layered Double Hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coord. Chem. Rev.* 1999, 181, 61–120, doi:10.1016/S0010-8545(98)00216-1.
- 9 Taviot-Guého, C; Leroux, F. In Situ Polymerization and Intercalation of Polymers in Layered Double Hydroxides – In: *Layered Double Hydroxides (Structure and Bonding)*, Duan, X., Evans, D.G., Eds., Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2005, 119, pp. 121–159, doi:10.1007/430_005.
- 10 Meyn, M.; Beneke, K.; Lagaly, G. Anion-exchange reactions of layered double hydroxides. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 5201–5207, doi:10.1021/ic00351a013.
- 11 Kopka, H.; Beneke, K.; Lagaly, G. Anionic surfactants between double metal hydroxide layers. *Colloid Interface Sci.* 1988, 123, 427–436, doi:10.1016/0021-9797(88)90263-9.
- 12 You, Y.; Zhao, H.; Vance, G.F. Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides. *Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2002, 205, 161–172, doi:10.1016/S0927-7757(01)01137-2.
- 13 Greenwell, H.C.; Jones, W.; Rugen-Hankey, S.L.; Holliman, P.J.; Thompson, R.L. Efficient synthesis of ordered organo-layered double hydroxides. *Green Chem.* 2010, 12, 688–695, doi:10.1039/B916301H.
- 14 Ulbarri, M.A.; Labajos, F.M.; Rives, V.; Kagunya, W.; Jones, W.; Trujillano, R. Effect of Intermediates on the Nature of Polyvanadate-Intercalated Layered Double Hydroxides. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1994, 244, 167–172, doi:10.1080/10587259408050099.
- 15 Allmann, R.; Jepsen, H.P. Die Struktur des Hydrotalkits. *Neues Jahrb. Für Mineral. Mon.* 1969, 1969, 544–551.
- 16 Miyata, S.; Okada, A. Synthesis of Hydrotalcite-Like Compounds and their Physico-Chemical Properties – The Systems Mg^{2+} - Al^{3+} - SO_4^{2-} and Mg^{2+} - Al^{3+} - CrO_4^{2-} . *Clay Clay Min.* 1977, 25, 14–18, doi:10.1346/CCMN.1977.0250103.
- 17 He, J.; Wie, M.; Li, B.; Kang, Y.; Evans, D.G.; Duan, X. Preparation of Layered Double Hydroxides – In: *Layered Double Hydroxides (Structure and Bonding)*, Duan, X., Evans, D.G., Eds., Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2005, 119, pp. 121–159, ISBN: 978-3-540-28279-2.
- 18 Conterposito, E.; Croce, G.; Palin, L.; Pagano, C.; Perioli, L.; Viterbo, D.; Boccaleri, E.; Paul, G.; Milanesio, M. Structural characterization and thermal and chemical stability of bioactive molecule-hydrotalcite (LDH) nanocomposites. *Phys. Chem. Phys. Chem.* 2013, 15, 13418–13433, doi:10.1039/c3cp51235e.
- 19 Toson, V.; Conterposito, E.; Palin, L.; Boccaleri, E.; Milanesio, M.; Gianotti, V. Facile Intercalation of Organic Molecules into Hydrotalcites by Liquid-Assisted Grinding: Yield Optimization by a Chemometric Approach. *Cryst. Growth Des.* 2015, 15, 5368–5374, doi:10.1021/acs.cgd.5b00968.
- 20 Conterposito, E.; Milanesio, M.; Palin, L.; Gianotti, V. Rationalization of liquid assisted grinding intercalation yields of organic molecules into layered double hydroxides by multivariate analysis *RSC Adv.* 2016, 6, 108431–108439, doi: 10.1039/C6RA17769G.
-

- 21 Palin, L.; Milanesio, M.; van Beek, W.; Conterosito, E. Understanding the Ion Exchange Process in LDH Nanomaterials by Fast In Situ XRPD and PCA-Assisted Kinetic Analysis. *J. Nanomater.* 2019, 2019, 4612493, doi:10.1155/2019/4612493.
- 22 Xu, R. *Particle Characterization: Light Scattering Method (Particle Technology Series)*; Springer: Haarlem, The Netherlands, 2002; Volume 13, pp. 11–181, doi:10.1007/0-306-47124-8.
- 23 Rawle, A.; Kippax, P. Setting New Standards for Laser Diffraction Particle Size Analysis (Technical Article) 2010. Available online: http://www.analyticjournal.de/downloads_fachreport/malvern_iso13320_laser_rawle_%20kippax.pdf (last accessed: 29 September 2020) .
- 24 Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, 309–319, doi:10.1021/ja01269a023.
- 25 Newman, S.P.; Jones, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New J. Chem.* 1998, 22, 105–115, doi:10.1039/A708319J.
- 26 Meyn, M.; Beneke, K.; Lagaly, G. Anion-exchange reactions of hydroxy double salts. *Inorg. Chem.* 1993, 32, 1209–1215.
- 27 Rives, V. Study of Layered Double Hydroxides by Thermal Methods – In: *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Rives, V., Ed., Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2001; pp. 127–151, ISBN: 978-61209-289-8.
- 28 Rives, V. Comment on “Direct observation of Metastable Solid Phase of Mg/Al/CO₃-Layered Double Hydroxide by Means of High Temperature in Situ Powder XRD and DTA/TG. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 406–407, doi:10.1021/ic980739y.
- 29 Stanimirova, T.S.; Vergilov, I.; Kirov, G.; Petrova, N. Thermal decomposition products of hydrotalcite-like compounds: Low-temperature metaphases. *J. Mater. Sci.* 1999, 34, 4153–4161, doi: 10.1023/A:1004673913033.
- 30 Hernandez-Moreno, M.J.; Ulibarri, M.A.; Rendon, J.L.; Serna, C.J. IR Characteristics of Hydrotalcite-like Compounds. *Phys. Chem. Miner.* 1985, 12, 34–38, doi:10.1007/BF00348744.
- 31 Labajos, F.M.; Rives, V.; Ulibarri, M.A. Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials. *J. Mater. Sci.* 1992, 27, 1546–1552, doi:10.1007/BF00542916.
- 32 Klopogge, J.T.; Frost, R.L. Infrared and Raman Spectroscopic Studies of Layered Double Hydroxides (LDHs). In *Layered Double Hydroxides: Present and Future*; Rives, V., Ed.; Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2001; pp. 127–151, ISBN: 978-61209-289-8.
- 33 Klopogge, J.T.; Frost, R.L. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites *J. Raman Spectros.* 2004, 35, 967–974, doi:10.1002/jrs.1244.
- 34 Richardson, M.C.; Braterman, P.S. Infrared Spectra of Oriented and Nonoriented Layered Double Hydroxides in the Range from 4000 to 250 cm⁻¹, with Evidence for Regular Short-Range Order in a

-
- Synthetic Magnesium-Aluminum LDH with Mg:Al = 2:1 but not with Mg:Al = 3:1. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 4209–4215, doi:10.1021/jp064744w.
- 35 Gates, W.; Kloprogge, J.T.; Madejova, J.; Bergaya, F. *Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals*, (Developments in Clay); Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2017; Volume 8, ISBN: 9780081003558.
- 36 Thommes, M.; Keneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. *Physisorption of Gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. *Pure Appl. Chem.* 2015, 87, 1051–1069, doi:10.1515/pac-2014-1117.
- 37 Lowell, S.; Shields, J.E.; Thomas, M.A.; Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer: Haarlem, The Netherlands, 2004, ISBN: 978-1-4020-2303-3.
- 38 Zhao, H.; Nagy, K.L. Dodecyl sulfate–hydrotalcite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water. *J. Colloid Interface Sci.* 2004, 274, 613–624, doi:10.1016/j.jcis.2004.03.055.
- 39 Chuang, Y.H.; Tzou, Y.M.; Wang, M.K.; Liu, C.H.; Chiang, P.N. Removal of 2-chlorophenol from aqueous solution by Mg/Al layered double hydroxide (LDH) and modified LDH. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 3813–3819, doi:10.1021/ie071508e.
- 40 Zubair, M.; Daud, M.; McKay, G.; Shehzad, F.; Al-Harhi, M.A. Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation. *Appl. Clay Sci.* 2017, 143, 279–292, doi:10.1016/j.clay.2017.04.002.

4 Eliminación reactiva de disolventes orgánicos clorados mediante hidróxidos dobles laminares intercambiados con agentes oxidantes

4.1.1 Antecedes y objetivos

La descontaminación de aguas subsuperficiales y suelos contaminados por disolventes orgánicos clorados habitualmente utilizados como agentes desengrasantes, disoluciones para limpieza, diluyentes de pinturas o pesticidas, es hoy en día un gran problema, debido a la creciente preocupación a nivel mundial sobre los efectos negativos de estos productos sobre la salud [1,2]. Los disolventes orgánicos clorados pertenecen al grupo de las denominadas fases líquidas densas no acuosas, que penetran profundamente en los acuíferos, acumulándose en la subsuperficie [2,3], formando depósitos de contaminantes con alto poder dañino [4]. En la bibliografía se han descrito diversos procedimientos para “fijar” estos contaminantes y así eliminar, o reducir, sus efectos negativos [5-8]. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los reactivos capaces de degradar estos contaminantes tampoco están fijos en el suelo, sino que también pueden moverse y ser desplazados por el flujo de agua [9-11]. Por otra parte, las propiedades físicas o químicas pueden ser distintas en diferentes zonas del suelo, por lo que también hay que considerar las reacciones que pueden darse entre los contaminantes y las nuevas condiciones existentes en esas otras zonas. En otras palabras, los procedimientos de retención pueden ser insuficientes si tales reacciones en otras zonas del suelo, como consecuencia del desplazamiento por el flujo de agua, tienen lugar, pues el contaminante podría simplemente ser liberado de la matriz que lo retiene en las nuevas condiciones y el resultado final sería, desgraciadamente, transferir el problema de un punto a otro. La aplicación relativamente reciente de métodos de oxidación química *in situ* (ISCO) para eliminar disolventes orgánicos clorados de las aguas subsuperficiales y del suelo apunta a resultados positivos, pues por estos procedimientos los contaminantes son degradados y transformados en agentes menos dañinos o incluso inocuos [12,13]. Estos métodos habitualmente consisten en la inyección de disoluciones de distintos agentes oxidantes, tales como permanganato, peroxidisulfato o reactivos de Fenton en el subsuelo [4,14,15]. Estos reactivos suelen presentar velocidades de reacción altas y tienen la capacidad de eliminar grandes cantidades de contaminantes en un espacio corto de tiempo [3,13]. Las limitaciones a estos métodos provienen de la escasa persistencia de los oxidantes inyectados, debido a la rapidez de las reacciones con los contaminantes [4,12,13,15-17]. El objetivo en los últimos años para poder sortear este problema ha consistido en el uso de los denominados *materiales de liberación controlada*, que son capaces de liberar lentamente los productos activos a lo largo de un periodo más o menos largo de tiempo, y siendo por tanto potencialmente capaces de garantizar la efectividad a largo plazo de los tratamientos *in situ* [4,5,8,16,17].

En este Capítulo se analiza si los hidróxidos dobles laminares (LDHs) pueden ser modificados para degradar disolventes orgánicos clorados, tales como el tricloroetano o el 1,1,2-tricloroetano, tras intercalar en aquéllos algunos reactivos habitualmente utilizados como oxidantes. En diversos estudios y en esta misma Tesis Doctoral se ha demostrado que los LDHs intercalados con moléculas orgánicas

de cadena larga (para modificar las hidrofobicidad de la interlámina) son capaces de absorber y, por tanto, de inmovilizar contaminantes tales como el tricloroetano, el 1,1,2-tricloroetano o el triclorometano, inhibiendo su dispersión en la zona contaminada [18,19] y pueden utilizarse como nuevos reactivos en métodos de remediación. Debido al método de remediación seleccionado y las condiciones reales existentes en la zona contaminada, una simple retención por adsorción de los contaminantes sobre la cadena alquílica de las moléculas orgánicas intercaladas puede ser un proceso difícil o incluso inútil, debido a la inestabilidad de los LDHs en medio ácido, lo que conduciría a la destrucción de estos reactivos y la consiguiente liberación de los contaminantes. En consecuencia, el uso de partículas de LDHs modificados que sean capaces de degradar los contaminantes por procesos de oxidación podría ser una buena alternativa: los LDHs pueden actuar como soportes y estabilizadores de los agentes oxidantes seleccionados durante la etapa de inyección, al inhibir su reacción (y consumo) incontrolado, garantizando de esta manera que los oxidantes seleccionados pueden persistir en el subsuelo tras la inyección.

Los hidróxidos dobles laminares son sólidos caracterizados por una estructura basada en láminas tipo brucita cargadas positivamente por sustitución isomórfica parcial de los cationes divalentes por otros, habitualmente trivalentes, con aniones que compensan dicha carga positiva y se encuentran en el espacio interlaminares junto con moléculas de agua [20-22]. La fórmula general de los LDHs puede escribirse como $[Me_{1-x}^{II}Me_x^{III}(OH)_2]^{x+}[A_{x/m}^{m-}H_2O]^{x-}$ [21]. Las láminas tipo brucita están formadas por octaedros de grupos hidroxilo que comparten aristas, con una sustitución parcial de cationes divalente/trivalente que da lugar a la carga positiva citada; los cationes divalentes más frecuentes son los de Mg, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu y Zn, mientras que los trivalentes son los de Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr y Ga [20-22]. En los sistemas naturales, los aniones interlaminares más frecuentes son CO_3^{2-} , OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} [20-22].

Si los cationes de la estructura tipo hidrotalcita (Figura 4.1, A) se sustituyen por otros más voluminosos, como Ca^{2+} , la distancia entre átomos vecinos en las láminas principales aumenta (Figura 4.1, B). El orden estricto de la capa principal se rompe y se abre hacia la interlámina, de modo que los cationes Ca^{2+} resultan heptacoordinados por un ion óxido adicional de la interlámina [20]. Resulta así la estructura de la hidrocalumita.

El estudio que aquí se presenta está centrado en LDHs relacionados con el subgrupo de la hidrotalcita, con Mg^{2+} y Al^{3+} en una relación molar 3:1, designados como Mg,Al-LDHs, junto con otros relacionados con los subgrupos de la hidrocalumita, con Ca^{2+} y Al^{3+} en una relación molar 2:1, denominados como Ca,Al-LDHs. Se seleccionaron permanganato y peroxidisulfato como aniones interlaminares con propiedades oxidantes. Los LDHs se sintetizaron por coprecipitación directa en condiciones de supersaturación; se trata de un procedimiento fácil, bastante rápido y barato, que conduce directamente al material deseado sin la necesidad de obtener materiales precursores intermedios. Por tanto, los LDHs preparados pueden utilizarse como materiales transportadores (baratos, fáciles de preparar y respetuosos con el medio ambiente) de agentes oxidantes, resultando así materiales mejorados para procesos de remediación.

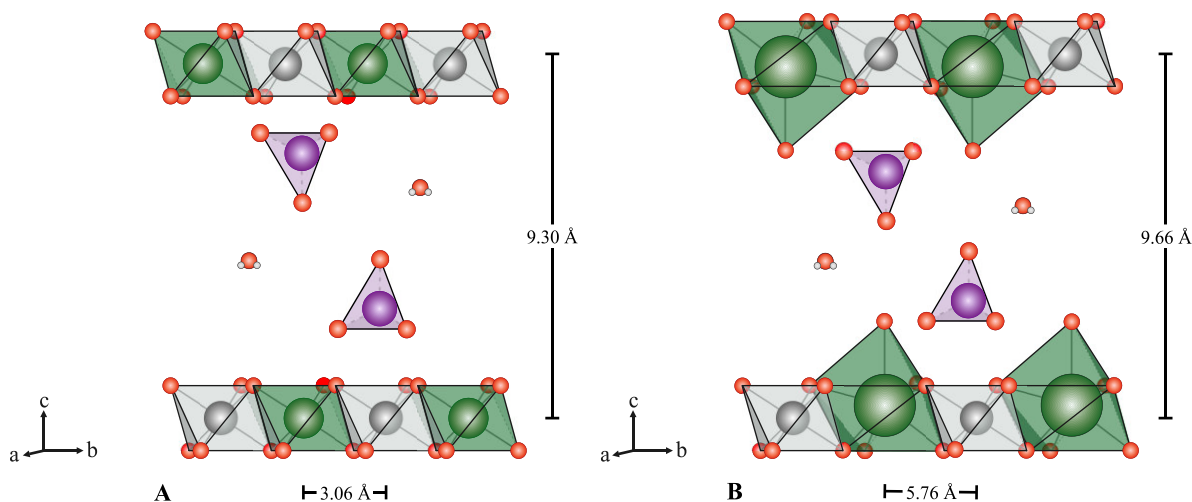


Figura 4.1 Ilustración esquemática de la estructura del permanganato intercalado en la hidrotalcita (A) y en la hidrocalumita (B). Los iones de magnesio y calcio se representan como esferas verdes, y los de aluminio, oxígeno y manganeso en color gris, rojo y violeta, respectivamente. No se han incluido las esferas representando a los átomos de hidrógeno para una mayor claridad. Los esquemas están basados en los datos estructurales de Allman y Jepsen [23] y de Mills et al. [20].

4.2 Experimental

4.2.1 Preparación de las muestras

Los reactivos químicos utilizados fueron suministrados por diversas casas comerciales (apéndice A) y todos ellos presentaban una pureza mínima del 95%, siendo utilizados sin haber sido sometidos a ningún tratamiento de purificación. Todas las muestras se prepararon por el procedimiento de coprecipitación [24] bajo condiciones de supersaturación, utilizando NaOH como agente precipitante.

Para sintetizar las muestras se mezclaron diversos volúmenes de disoluciones acuosas de concentración 1 mol/L de los nitratos de los cationes metálicos en una relación molar específica: relación molar 3:1 para Mg^{2+}/Al^{3+} para las muestras Mg,Al-LDH, mientras que para las muestras Ca,Al-LDH se utilizó una relación molar Ca^{2+}/Al^{3+} de 2:1. La mezcla se añadió gota a gota utilizando una bomba peristáltica con una velocidad de 1 mL/min a 100 mL de una disolución acuosa que contenía la cantidad estequiométrica del anión a intercalar, permanganato o peroxidisulfato, identificados como MnO_4 o S_2O_8 , respectivamente, en los nombres de las muestras. Las síntesis se llevaron a cabo a valores optimizados de pH, 9 para el caso de las muestras Mg,Al-LDHs y 11 para las muestras Ca,Al-LDHs; el valor del pH se mantuvo constante por la adición de la cantidad requerida, en su caso, de una disolución 1M de NaOH, utilizando una bureta pH automática Crison 24. Una vez se completó la adición, las muestras se envejecieron en las aguas madres durante 24 horas (muestras Mg,Al-LDHs) o 3 días (muestras Ca,Al-LDHs) a temperatura ambiente, bajo agitación continua. Se seleccionaron distintos tipos de envejecimiento a partir de los datos hallados en la bibliografía y de la experiencia propia previa sobre la síntesis de este tipo de materiales. Los datos de la bibliografía relativos a los sólidos Mg,Al-LDHs confirman que una estructuras tipo hidrotalcita bien formada puede alcanzarse con tiempos de envejecimiento de un día o incluso menos [18,25,26], mientras que la síntesis de los materiales tipo hidrocalumita se lleva a cabo a temperaturas por encima de la ambiente.[27,28]. Dado que en nuestro

caso el envejecimiento se llevó a cabo a temperatura ambiente para evitar la formación de co-productos que impurificasen el producto perseguido, se aplicó un tiempo de envejecimiento mayor. Para evitar la carbonatación de las muestras por el CO₂ atmosférico, todas las disoluciones se prepararon con agua descarbonatada, que se preparó hirviendo el agua y burbujeando nitrógeno; durante todas las etapas de síntesis y envejecimiento se mantuvo una atmósfera de nitrógeno. La síntesis de las muestras Ca,Al-LDHs se llevó a cabo en una cámara seca en atmósfera de nitrógeno para minimizar más, si cabe, la influencia del CO₂ atmosférico. Una vez envejecidas, todas las muestras se centrifugaron y lavaron con agua destilada descarbonatada y se secaron en una estufa al aire a 40 °C durante 24 h. Se prepararon en total cuatro muestras, que se han designado como Mg,Al-X o Ca,Al-X, donde X corresponde al agente oxidante intercalado (permanganato o peroxidisulfato).

4.2.2 Métodos de caracterización

Para determinar la composición química elemental de las muestras preparadas se utilizó un espectrómetro de emisión óptica de fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, Ciro Vision, Spectro, Kleve, Alemania) equipado con un detector semiconductor (CCD). El equipo se calibró con referencias SEL-11 (Spoi 17). Una cantidad de 20 mg de la muestra se disolvió en 0.77 mL de HNO₃ (65%, Suprapur®, Merck) y se llevó hasta 100 mL con agua ultrapura (milliQ). A continuación, 2 mL de esta disolución se filtraron utilizando filtros de membrana de acetato de celulosa con poros de 0.2 µm (Advantec®, Toyo Roshi Kaisha Ltd, Tokio, Japón.) y se diluyeron con 10 mL adicionales de la disolución original (agua ultrapura con 0.5% HNO₃). Las medidas se llevaron a cabo en doble triplicado para cada disolución de LDH y, en caso necesario, se llevaron a cabo más diluciones.

Las disoluciones de los experimentos en discontinuo se analizaron mediante un muestreador de espacio de cabeza-inyector de temperatura programada-cromatografía de gases-espectrometría de masas (HS-PTV-GC-MS). Los estudios previos realizados indicaron que era necesaria una dilución por un factor de 300 para asegurar la mayor fiabilidad en los resultados. La generación de espacio de cabeza se llevó a cabo con un muestreador PAL (CTC Analytics AG). El horno se mantuvo a 80 °C durante diez minutos y para la inyección se utilizó una jeringa de 2.5 mL a 100 °C. Se utilizó un inyector de temperatura programada (PTV) como sistema de introducción de muestra (CIS-4, Gerstel) con un *liner* empacado con Tenax-TA®. El inyector se utilizó en el modo de purga de disolvente (*solvent vent*) con una temperatura de purga de 20 °C durante 0.10 min y posterior incremento hasta 300 °C; el tiempo de inyección fijado fue de 1 min. La separación cromatográfica se llevó a cabo en un equipo Agilent 6890 GC con una columna capilar HP5-MS UI (30 m x 0.250 mm x 0.25 mm, J&W Scientific). El programa de temperatura utilizado comienza a 45 °C (2.0 min), incremento a 60 °C/min hasta 175 °C y posterior incremento a 45 °C/min hasta 200 °C (1.0 min); el tiempo total de desarrollo del cromatograma es de 5.72 min. Se utilizó como sistema de detección un espectrómetro de masas cuadrupolar (HP 5973) en el modo barrido/seguimiento simultáneo de iones seleccionados simultáneo (*synchronous Scan/SIM mode*). En el modo de barrido se registraron las intensidades de los fragmentos con relaciones m/z

comprendidas entre 25 y 250. En el modo de seguimiento de iones seleccionados se utilizaron dos grupos diferentes; el primero, para tiempos comprendidos entre 0.80 y 2.70 min, con las relaciones m/z 95, 97 y 130; el segundo, para tiempos entre 2.70 y 5.72 min, con las relaciones m/z 83, 97 y 99. En todos los casos se utilizó un tiempo de integración de 1 ms.

Las fases cristalinas se identificaron por difracción de rayos X en polvo (PXRD), utilizando un difractómetro de rayos X D5000 (Bruker, Billerica, Massachusetts, Estados Unidos de América) con geometría 2θ equipado con un ánodo de cobre (longitud de la radiación emitida $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ / 0.154 nm) con filtro de Ni y una potencia de 1200 W. Los difractogramas se registraron en el intervalo $2-7^\circ$ (2θ) con un paso de 0.05° (2θ) y un tiempo de 1.5 s por paso.

El análisis termogravimétrico (TG) y el análisis termogravimétrico diferencial (DTA) se registraron de forma simultánea en un equipo SDT Q600 (TA Instruments, New Castle, Delaware, Estados Unidos de América), utilizando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, previamente calcinada al aire durante una noche a 1200°C , como referencia para las medidas de DTA. Las muestras se calentaron hasta 900°C a una velocidad lineal de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ en un flujo de O_2 de $50 \text{ mL}/\text{min}$. Los gases y vapores desprendidos durante el proceso de calentamiento se analizaron *on line* utilizando un espectrómetro de masas acoplado (MS, ThermoStar GSD 301 T2, Pfeiffer Vacuum, Aßlar, Alemania).

Los espectros de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) se registraron en un espectrómetro FTIR (Spectrum Two, Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, Estados Unidos de América). Se utilizó el método de la pastilla de KBr para la preparación de las muestras. Los espectros se registraron en el intervalo $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, registrándose 20 barridos, con una resolución nominal de 4 cm^{-1} , para mejorar la relación señal/ruido.

La distribución de tamaños de las partículas se determinó por difracción láser en un equipo Mastersizer 2000 de Malvern (Malvern, Reino Unido), con software proporcionado por la misma casa comercial. Las muestras se dispersaron en agua y se agitaron a 800 rpm, siendo posteriormente bombeadas (2050 rpm) a la unidad de medida. La desaglomeración de las partículas se consiguió por tratamiento con ultrasonidos por 5, 10 o 15 minutos.

4.2.3 Experimentos en discontinuo - Oxidación de los disolventes orgánicos clorados

Los experimentos en discontinuo se realizaron utilizando 1-2 g del LDH seco, para estudiar la reactividad de las muestras con diferentes relaciones sólido:contaminante, que se dispersó en 200 mL de agua desionizada mediante agitación suave. Se añadieron las cantidades necesarias de contaminante (3.6 mL TCE; 3.7 mL 1,1,2-TCA) para tener concentraciones iniciales en el medio de $0.04 \text{ mmol}/\text{L}$, utilizando una jeringa Hamilton Microliter. Se realizaron experimentos de control utilizando disoluciones con las mismas concentraciones de contaminante, pero sin añadir LDH, para así también determinar la posible evaporación de los contaminantes. Los envases (botellas de vidrio de color ámbar de 120 mL, suministradas por Sigma-Aldrich, NI, Estados Unidos de América) se taparon con Teflón y con tapones de plástico recubiertos de PTFE y una película de silicona (Sigma Aldrich). Para evitar la

evaporación del disolvente orgánico clorado, todas las botellas se almacenaron cabeza abajo durante los experimentos en discontinuo, en un baño termostático (WNB49, Memmert, Büchenbach, Alemania) acoplado a un agitador (SV 49, Memmert, Büchenbach Alemania) operando a razón de 105 golpes por minuto. Para las disoluciones de 1,1,2-TCA se tomaron pequeñas porciones de la disolución para analizarlas tras 2, 4, 6, 24 y 48 h tras la adición del LDH. Para el caso de las muestras con TCE las muestras se tomaron tras 2, 24, 48, 72 y 144 h tras la adición del LDH con permanganato y tras 24, 48, 72, 144 h tras la adición del LDH con peroxidisulfato. Tras la última extracción las suspensiones se filtraron para recuperar el sólido; la torta de filtrado se secó sobre papel de filtro en un desecador durante dos días a temperatura ambiente y se almacenó en un recipiente cerrado hasta ser sometida a estudios de PXRD.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Caracterización de los materiales sintetizados

4.3.1.1 Análisis químico elemental

Los datos de análisis químico elemental para Ca, Mg, Al, Mn y S de todas las muestras sintetizadas se incluyen en la Tabla 4.1. Las relaciones molares Ca/Al, Mg/Al y anión/Al (X/Al), calculadas a partir de los datos de análisis químico elemental, también se incluyen en esta tabla.

La relación molar Mg/Al era próxima a 3 en las muestras MA-X, con una desviación máxima del 4% para la muestra MA-S₂O₈, mientras que la relación molar Ca/Al para las muestras CA-X era próxima al valor esperado de 2, siendo del 3% la máxima desviación para ambas muestras. Estos valores se encuentran en el intervalo generalmente aceptado para la formación de estructuras tipo hidrotalcita o tipo hidrocalumita bien definidas [20,21].

Tabla 4.1 Resultados de análisis químico elemental, indicados como porcentaje en masa, en las muestras sintetizadas, y relaciones molares Mg/Al y S/Al. Los valores se indican redondeados a dos cifras decimales.

Muestra	Mg	Ca	Al	Mn	S	Mg/Al	Ca/Al	X/Al
MA-MnO ₄	21.20		8.04	15.03		2.93		0.92
MA-S ₂ O ₈	19.03		7.36		6.36	2.87		0.36
CA-MnO ₄		13.37	4.65	8.85			1.94	0.94
CA-S ₂ O ₈		8.29	2.89		2.05		1.93	0.30

Las relaciones molares MnO₄⁻/Al³⁺ para las muestras intercaladas con permanganato eran aceptablemente próximas a la unidad, con una desviación máxima del 8% para la muestra MA-MnO₄. Esta relación era ligeramente menor a la unidad, lo que significa que debe existir aniones adicionales, distintos al permanganato, en la interlámina. La presencia de carbonato, procedente del CO₂ de la atmósfera puede ser excluida debido a las precauciones que se tomaron durante la preparación de las muestras. Los resultados de los análisis mediante FTIR y TG/DTA que se recogen a continuación

indican que en las muestras de LDH preparadas existían iones nitrato, probablemente procedentes de las sales metálicas utilizadas como reactivos. Para las muestras intercaladas con peroxidisulfato no se alcanzaba el valor esperado de 0.5 para la relación $S_2O_8^{2-}/Al^{3+}$. La importante desviación observada (hasta del 40% para la muestra CA- S_2O_8) puede deberse a la intercalación simultánea de otros aniones existentes en el medio de reacción, por ejemplo, nitrato de la disolución inicial de cationes metálicos, o carbonato.

4.3.1.2 Difracción de rayos X en polvo

Las diagramas de difracción de rayos X en polvo de todas las muestras preparadas se incluyen en la figura 4.2. Todos presentan diagramas de difracción característicos de hidróxidos dobles laminares con estructuras tipo hidrotalcita o hidrocalumita para las muestras MA-X y CA-X, respectivamente.

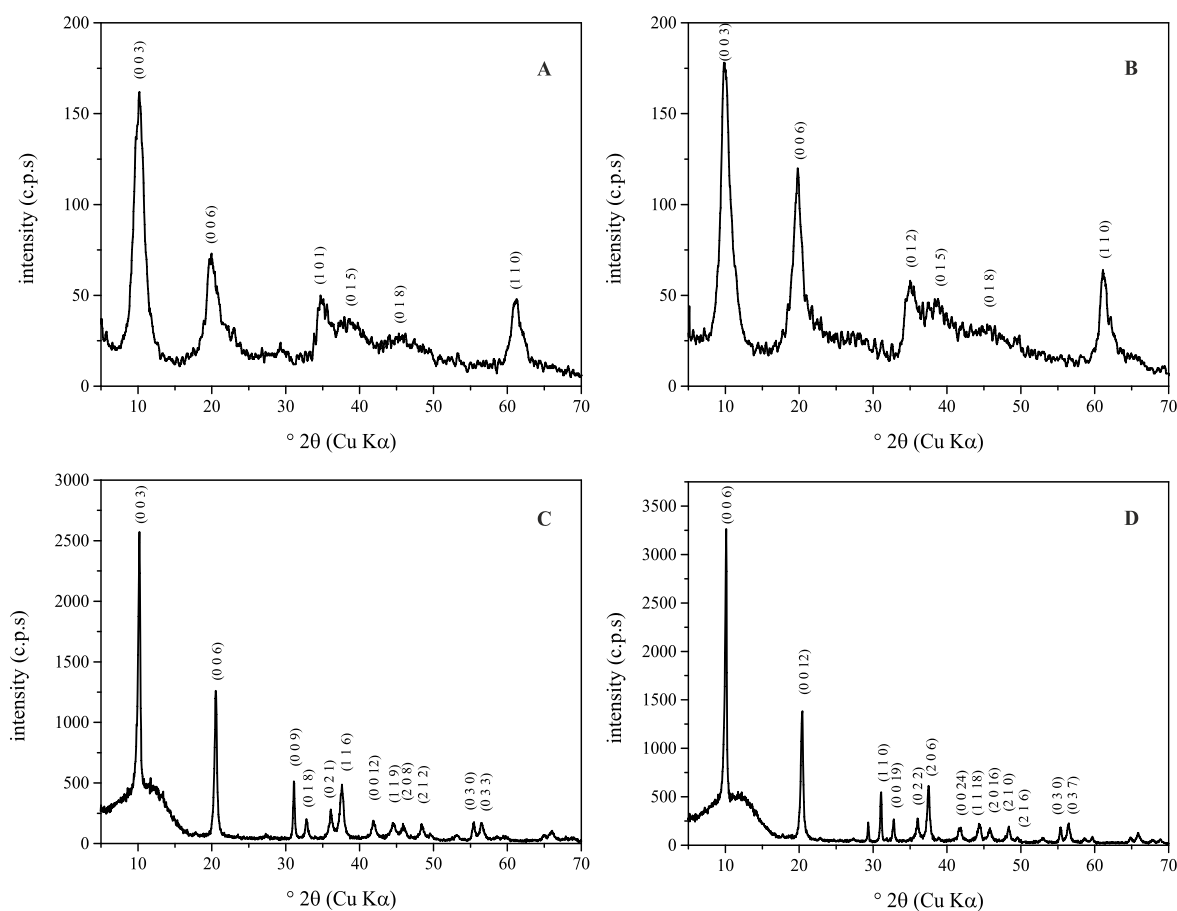


Figura 4.2 Diagramas de difracción de rayos X en polvo de las muestras MA-MnO₄ (A), MA-S₂O₈ (B), CA-MnO₄ (C), CA-S₂O₈ (D).

Para las muestras Mg,Al-LDH (Figura 4.2, A y B) se registra un primer pico de difracción a, aproximadamente 10° (2θ) (espaciado 8.7 Å para la muestra MA-MnO₄ y 8.8 Å para la muestra MA-S₂O₈), debido a la reflexión por los planos (003) de las estructuras tipo hidrotalcita, con un apilamiento romboédrico 3R de las láminas principales [21]. Para estas muestras, el valor del parámetro c corresponde a tres veces el valor de espaciado de este pico ($c=26.1$ Å para MA-MnO₄ y $c=26.4$ Å para

MA-S₂O₈). El parámetro reticular a corresponde a la distancia media entre dos cationes adyacentes en las láminas principales; puede calcularse como el doble del espaciado de la reflexión correspondiente a los planos (110), que da lugar al primero de los dos picos del doblete registrado a , aproximadamente, 60° (2 θ); a resulta 3.03 Å para la muestra MA-MnO₄ y 3.02 Å para la muestra MA-S₂O₈. Estos valores están en relativamente un buen acuerdo con los datos dados en la bibliografía para compuestos similares a los que aquí se estudian [18,20,29]. El segundo componente del doblete típico a unos 60° (2 θ) no puede identificarse con facilidad en los diagramas de difracción de rayos X de estas muestras, y sólo se registra un pico único. Por tanto, los valores aquí determinados deben ser aceptados con ciertas reservas, dado que pueden resultar valores ligeramente desviados de los reales, debido a la calidad de las muestras preparadas. Las posibles explicaciones pueden ser la baja cristalinidad de las muestras Mg,Al-LDH debido al tiempo de envejecimiento utilizado, o pequeños defectos en la red cristalina, muy probablemente el denominado “desorden turbostrático” de los cationes en las láminas en la dirección c , que da lugar al denominado pico en forma de “aleta de tiburón” de las reflexiones (h0l) en el intervalo entre 35 y 50° (2 θ).

Las diagramas de difracción de rayos X en polvo de las muestras Ca,Al-LDH (Figura 4.2, C y D) mostraban un primer máximo de difracción a aproximadamente 10° (2 θ) que corresponde a la reflexión por los planos (003) de CA-MnO₄ (espaciado 8.6 Å) y (006) para la muestra CA-S₂O₈ (espaciado 8.7 Å). La diferencia en la familia de planos causante de estas difracciones se debe a que los sistemas Ca,Al-LDH pueden presentar dos secuencias distintas de apilamiento, el politipo de apilamiento romboédrico 3R cuando el anión es el permanganato y el politipo de apilamiento romboédrico 6R cuando el anión es el peroxidisulfato [22,30].

Como consecuencia, el parámetro reticular c corresponde a tres veces el espaciado de este primer pico para la muestra intercalada con permanganato ($c=25.8$ Å) y seis veces dicho espaciado para la muestra intercalada con peroxidisulfato ($c=52.0$ Å). En estas muestras, el parámetro reticular a es muy distinto al determinado para las muestras Mg,Al-LDH, por la presencia de los cationes, más voluminosos, de calcio, si se comparan con los de magnesio, en las capas principales de los LDHs, lo que da lugar a unas distancias catión-catión mayores en las láminas tipo brucita [20,22]. Para las muestras Ca,Al-LDH los valores de a fueron 5.73 Å para CA- MnO₄ y 5.75 Å para CA- S₂O₈, muy próximos a los recogidos en la bibliografía sobre este tipo de compuestos [20,26-32].

El mayor tiempo de envejecimiento al que fueron sometidas las muestras Ca,Al-LDH aumentó la cristalinidad de las muestras, cuyos diagramas de difracción de rayos X en polvo presentan picos intensos y agudos. Por el contrario, las diagramas de difracción de las muestras Mg,Al-LDH presenta picos más anchos y más débiles, debido a su menor cristalinidad. El tamaño de los cristalitas se calculó a partir del primer pico en todos los diagramas de difracción, correspondiente al espaciado de los LDH en la dirección c , utilizando la fórmula de Scherrer [33]. Los valores calculados se han incluido en la Tabla 2. Es de señalar que, a pesar de la diferente naturaleza química de los aniones intercalados, el tamaño de los cristalitas en la dirección perpendicular a las láminas fue del mismo orden para las dos

muestras Mg,Al-LDH por un lado, y para las dos muestras Ca,Al-LDH por otro. También es de destacar que los valores para las muestras Ca,Al-LDH fueron significativamente mayores que para las muestras Mg,Al-LDH, probablemente como consecuencia del mayor tiempo de reacción y envejecimiento, lo que permitió un crecimiento lento y ordenado del tamaño del cristalito a partir de las aguas madre durante la síntesis y el envejecimiento. Los parámetros a , c' y c , de todas las muestras sintetizadas se incluyen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Parámetros reticulares (Å) y tamaño medio de cristalito D (Å) de las muestras sintetizadas.

Muestra	a	c'	c	D
MA-MnO ₄	3.03	8.7	26.1	50
MA-S ₂ O ₈	3.02	8.8	26.4	60
CA-MnO ₄	5.73	8.6	25.8	350
CA-S ₂ O ₈	5.75	8.7	52.0	420

4.3.1.3 Análisis térmicos

La descomposición térmica de los materiales sintetizados se estudió mediante TG-DTA acoplados a espectrometría de masas, MS, para identificar los gases y vapores desprendidos a medida que se aumentaba la temperatura. Las curvas registradas se incluyen en la Figura 4.3.

Todas las curvas registradas muestran las pérdidas de masa esperadas, típicas, para sistemas Mg,Al-LDH y Ca,Al-LDH [34,35], es decir, tres pérdidas de masa para los sistemas Mg,Al-LDH y cuatro pérdidas de masa para los sistemas Ca,Al-LDH, una diferencia que está obviamente relacionada con la naturaleza de las láminas principales. También se pueden observar diferencias significativas al cambiar la naturaleza de los aniones intercalados. El comportamiento térmico observado, además, es también distinto de que se recoge en la bibliografía para LDHs que contienen, por ejemplo, nitrato o carbonato en las interláminas, dado que estos aniones se liberan en forma de especies gaseosas al calentar a temperaturas a o por encima de unos 500-600 °C.

Sin embargo, en el caso de las muestras aquí estudiadas, la descomposición tanto de permanganato o de peroxidisulfato conduce a la formación de especies “permanentes”, no volátiles, que no es de esperar que se eliminen al calentar en las condiciones experimentales y en el intervalo de temperatura en que se han realizado los experimentos. Los valores de las pérdidas de masa registradas en cada etapa de la descomposición se recogen en la Tabla 4.3.

En todos los casos, la primera pérdida de masa se puede adscribir a la eliminación de agua (si es que existe, aunque sea en pequeña concentración) adsorbida sobre las superficies externas de los cristales y la eliminación del agua interlaminar, como confirman los datos de espectrometría de masas de los gases y vapores desprendidos para la muestra CA-MnO₄, que muestra una señal a $m/z=18$ (H₂O⁺).

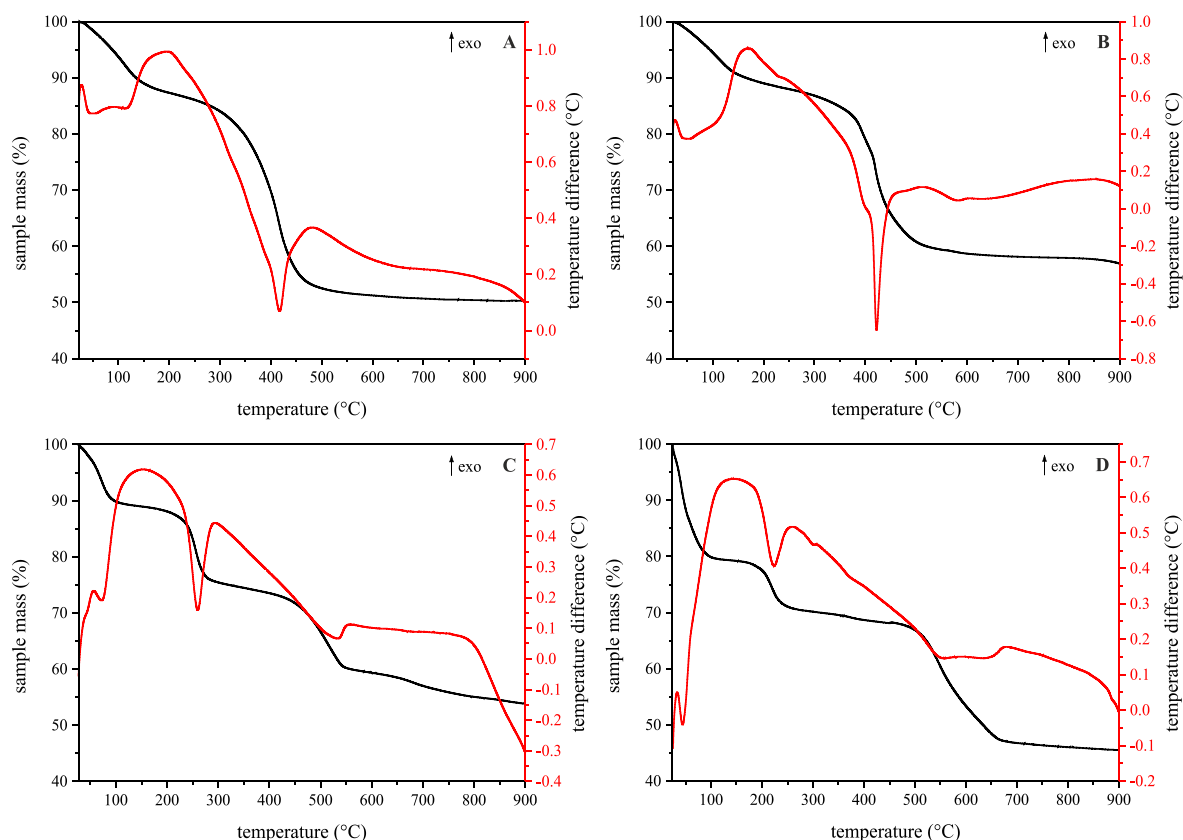


Figura 4.3 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial de las muestras MA-MnO₄ (A), MA-S₂O₈ (B), CA-MnO₄ (C), CA-S₂O₈ (D).

Para el análisis de estos resultados, se supuso que bien el permanganato o bien el peroxidisulfato eran las únicas especies existentes en la interlámina, junto con las moléculas de agua. El error no era demasiado grande, al utilizar esta aproximación o considerar también la presencia de nitrato y/o carbonato en el espacio interlamilar para compensar completamente el exceso de carga positiva de las láminas por la presencia de los cationes Al³⁺, especialmente en el caso de las muestras con peroxidisulfato. Las curvas de DTA de las muestras estudiadas mostraban picos endotérmicos de intensidad media para las muestras Mg,Al-LDH y picos endotérmicos intensos para las muestras Ca,Al-LDH en el mismo intervalo de temperatura.

En todos los casos, se registró una pequeña pérdida de masa por encima de unos 550 °C, que puede corresponder a la liberación de moléculas de agua ocluidas. Sin embargo, la pérdida de masa principal, registrada a temperaturas intermedias, tenía lugar en un solo proceso para las muestras Mg,Al-LDH, pero en dos etapas para las muestras Ca,Al-LDH. La pérdida de masa principal tiene lugar entre 150 y 600 °C, pero el comportamiento observado para las muestras intercaladas con permanganato o con peroxidisulfato es distinto y, por lo tanto, será discutido por separado.

Tabla 4.3 Resumen de los datos de descomposición térmica para todas las muestras estudiadas.

Muestra	Evento	Pérdida de masa (%)	Intervalo de temperaturas (°C)	Gases y vapores desprendidos
MA-MnO ₄	I	11.6	25-160	H ₂ O
	II	36.4	160-527	NO ₂ , H ₂ O
	III	1.7	527-900	
	Total	49.7	25-900	
MA-S ₂ O ₈	I	11.6	25-218	H ₂ O
	II	29	218-536	SO ₃ , CO ₂ , NO ₂ , H ₂ O
	III	2.7	536-900	
	Total	43.3	25-900	
CA-MnO ₄	I	10.8	25-130	H ₂ O
	II	13.8	130-300	H ₂ O
	III	15.4	300-560	NO ₂
	IV	6	560-900	
	Total	46	25-900	
CA-S ₂ O ₈	I	20.6	25-125	H ₂ O
	II	9.4	125-330	H ₂ O
	III	23	330-686	SO ₃ , NO ₂ , H ₂ O
	IV	1.5	686-900	
	Total	54.5	25-900	

Para los sistemas Mg,Al-LDH se registra una segunda pérdida de masa hasta 530 °C, que se debe a la descomposición de las fases interlaminares originalmente existentes en las muestras, con evolución de vapor de agua por condensación de los grupos hidroxilo de las láminas principales. En los gases desprendidos en esta segunda etapa sólo se detectó NO₂, procedente probablemente de nitrato cointercalado para compensar el exceso de carga positiva de las láminas principales, y cuya presencia está probablemente originada por el uso de los nitratos de Mg²⁺ y Al³⁺ como sales precursoras para la síntesis del compuesto laminar; por supuesto, también se detectó la presencia de vapor de agua, especialmente en el caso de la muestra MA-MnO₄. En el caso de la muestra MA-S₂O₈ se registró también la presencia de NO₂ en los gases y vapores desprendidos en esta segunda etapa, junto con una cantidad mínima de CO₂, junto con SO₃ procedente de la descomposición térmica del peroxidisulfato. Para esta muestra, parece que los aniones interlaminares eran peroxidisulfato y nitrato (éste procedente, al igual que en el caso anterior, de los nitratos de magnesio y aluminio utilizados para la preparación de la muestra), junto con una cantidad residual de carbonato, formado, sin lugar a dudas, a partir del CO₂ atmosférico, a pesar de las precauciones adoptadas durante la síntesis para excluir su presencia del medio

de reacción. La cantidad de carbonato, de todos modos, debe ser mínima. Por otra parte, la presencia de nitrato se confirmó a partir de los espectros FTIR, que se discutirán un poco más adelante.

Es, de todos modos, interesante, analizar la vía de descomposición del permanganato interlamilar. De acuerdo con datos en la bibliografía [36], la descomposición térmica de KMnO_4 tiene lugar en el mismo intervalo de temperatura en que se ha observado en estos experimentos, conduciendo a una mezcla de K_2MnO_4 , K_2O , MnO_2 y al desprendimiento de O_2 . Puede descartarse la formación de birnesita, un proceso que requeriría unas condiciones reductoras, mientras que en nuestro caso la reacción tuvo lugar en un ambiente oxidante. Sin embargo, dado que el oxígeno es el gas portador-reactivo durante el proceso de descomposición térmica, no se siguió la evolución de O_2 por espectrometría de masas durante la descomposición térmica, dado que las pequeñas variaciones en su presión parcial si se formaba O_2 como producto de la descomposición, hubiesen sido indetectables. Pero, por otra parte, también hay que tener en cuenta que los datos recogidos en la referencia [36] corresponden a la descomposición térmica de KMnO_4 cristalino, no de especies permanganato aisladas, como son las que existen en la interlámina de los LDHs y que pueden descomponerse de una forma completamente distinta a como lo hace el material neutro cristalino. La pérdida de masa registrada era consecuencia de la transformación del permanganato intercalado a, probablemente, una mezcla de óxidos de manganeso, muy probablemente hausmanita, Mn_3O_4 , o MnO_2 , pirolusita, que darían lugar al desprendimiento de O_2 , junto con NO_2 a partir del nitrato cointercalado, y agua procedente de los grupos hidroxilo de las láminas principales. En el mismo intervalo de temperatura en que el análisis TG registra esta pérdida de masa, la curva de DTA presenta un efecto endotérmico importante.

Las curvas de DTA para las muestras MA- MnO_4 y MA- S_2O_8 eran muy parecidas entre sí, igual que lo eran también similares entre sí las curvas TG de ambas muestras. Sin embargo, los gases y vapores detectados por espectrometría de masas en el segundo efecto de pérdida de masa para la muestra MA- S_2O_8 correspondían a CO_2 , NO_2 y SO_3 , junto con vapor de agua. Estos datos indican que, en este caso, además de peroxidisulfato, en la interlámina también existían pequeñas cantidades de nitrato y carbonato, cuyo origen debe ser el mismo más arriba apuntado para la otra muestra; el SO_3 procede, sin duda, de la descomposición parcial del peroxidisulfato.

Las muestras Ca,Al-LDH presentaron un comportamiento distinto al de las Mg,Al-LDH mostrado por aquéllas que contienen permanganato en la interlámina. El primer y el último efecto térmicos se extendían en intervalos de temperatura similares para ambos conjuntos de muestras, pero la diferencia principal se encuentra en que la pérdida de masa intermedia se escinde en dos procesos bien definidos. A partir de los espectros de masas de los gases y vapores desprendidos durante la descomposición térmica, se deduce que la segunda pérdida de masa (13.8% de la masa inicial de muestra para CA- MnO_4 , y 9.4% para la muestra CA- S_2O_8) corresponden a la eliminación de agua, especialmente por condensación de los grupos hidroxilo de las capas principales. Para la tercera pérdida de masa (15.4 y 23% para las muestras CA- MnO_4 y CA- S_2O_8 , respectivamente), los espectros de masas indicaron la

evolución de NO₂ para la primera y de NO₂ y SO₃ para la segunda. Por las razones arriba indicadas, no se siguió la evolución de O₂.

Todas las muestras sintetizadas presentaron pautas similares de descomposición química. Las muestras Mg,Al-LDH presentaron una descomposición en tres etapas: la primera corresponde a la eliminación de agua interlaminar y la que haya, poca cantidad, adsorbida sobre la superficie externa de los cristales; la segunda corresponde a la condensación de los grupos hidroxilo laminares, dando lugar a la evolución de vapor de agua, junto con NO₂ por descomposición del nitrato interlaminar procedente de los reactivos de los metales utilizados para preparar las muestras, que completaban las cargas interlaminares negativas necesarias, y, además, SO₂ en el caso de la muestra Ma-S₂O₈; el tercer paso probablemente corresponde a la evolución de gases que se formaron durante las primeras etapas de la descomposición, pero que quedaron ocluidos y sólo se liberan a alta temperatura.

Por el contrario, las muestras Ca,Al-LDH presentaban una descomposición en cuatro etapas. La primera y la cuarta probablemente están originadas por los mismos tipos de procesos ya señalados para las muestras Mg,Al-LDH. La segunda parece corresponder a la evolución de vapor de agua formado a partir de los grupos hidroxilo laminares, y la tercera a la descomposición de los aniones interlaminares (peroxidisulfato, nitrato y permanganato). Los procesos que implican a las especies interlaminares tienen lugar simultáneamente con la condensación de los grupos hidroxilo laminares en las muestras.

Las fórmulas determinadas para los compuestos estudiados, basadas en los resultados de TG-DTA-MS, están incluidas en la Tabla 4.4. Los contenidos de Mg, Ca, Al y de los aniones interlaminares permanganato y peroxidisulfato se calcularon a partir de los resultados del análisis por ICP-OES, Tabla 4.1. El contenido en agua se calculó a partir de la composición química para los cationes (Tabla 4.1) y la primera pérdida de masa en cada caso. El contenido en nitrato que se indica se calculó sobre la base de la compensación de las cargas eléctricas de las láminas y la interlámina, teniendo en cuenta que en todos los casos se observó la evolución de NO₂.

Tabla 4.4 Fórmulas químicas de las muestras sintetizadas. Todos los valores han sido redondeados a dos cifras decimales.

Muestra	Fórmula Química
MA-MnO ₄	[Mg _{0.75} Al _{0.26} (OH) ₂](MnO ₄) _{0.23} (NO ₃) _{0.02} ·0.64H ₂ O
MA-S ₂ O ₈	[Mg _{0.74} Al _{0.26} (OH) ₂](S ₂ O ₈) _{0.09} (NO ₃) _{0.07} ·0.56H ₂ O
CA-MnO ₄	[Ca _{0.66} Al _{0.34} (OH) ₂](MnO ₄) _{0.32} (NO ₃) _{0.02} ·0.73H ₂ O
CA-S ₂ O ₈	[Ca _{0.66} Al _{0.34} (OH) ₂](S ₂ O ₈) _{0.10} (NO ₃) _{0.147} ·1.40H ₂ O

4.3.1.4 Espectroscopía FTIR

Todas las muestras estudiadas presentaban en sus espectros FTIR las bandas típicas de materiales laminares de los subgrupos de la hidrotalcita y la hidrocalumita. Estas bandas pueden asignarse a las vibraciones de los grupos hidroxilo de las láminas principales, las moléculas de agua de la interlámina, los aniones intercalados y de la red de las láminas principales [37-40]. En la Figura 4.4 se incluyen los espectros FTIR de las muestras estudiadas. Las posiciones precisas en las que se registran las bandas en cada uno de los espectros se incluyen en las Tablas 4.5 y 4.6.

Para las muestras Mg,Al-LDH se registró una banda de absorción ancha entre 3575 y 3345 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de tensión de los grupos hidroxilo de las interláminas y de las láminas principales de los LDH. Para las muestras Ca,Al-LDH esta banda ancha se registró desdoblada en dos bandas con las vibraciones de los grupos hidroxilo de las láminas principales como responsables de la primera banda y los de la interlámina para la segunda banda. El ensanchamiento de esta banda de absorción se debe a la formación de enlaces de hidrógeno. La banda de absorción a 1632 cm^{-1} se debe a la vibración de deformación angular de las moléculas de agua interlaminares.

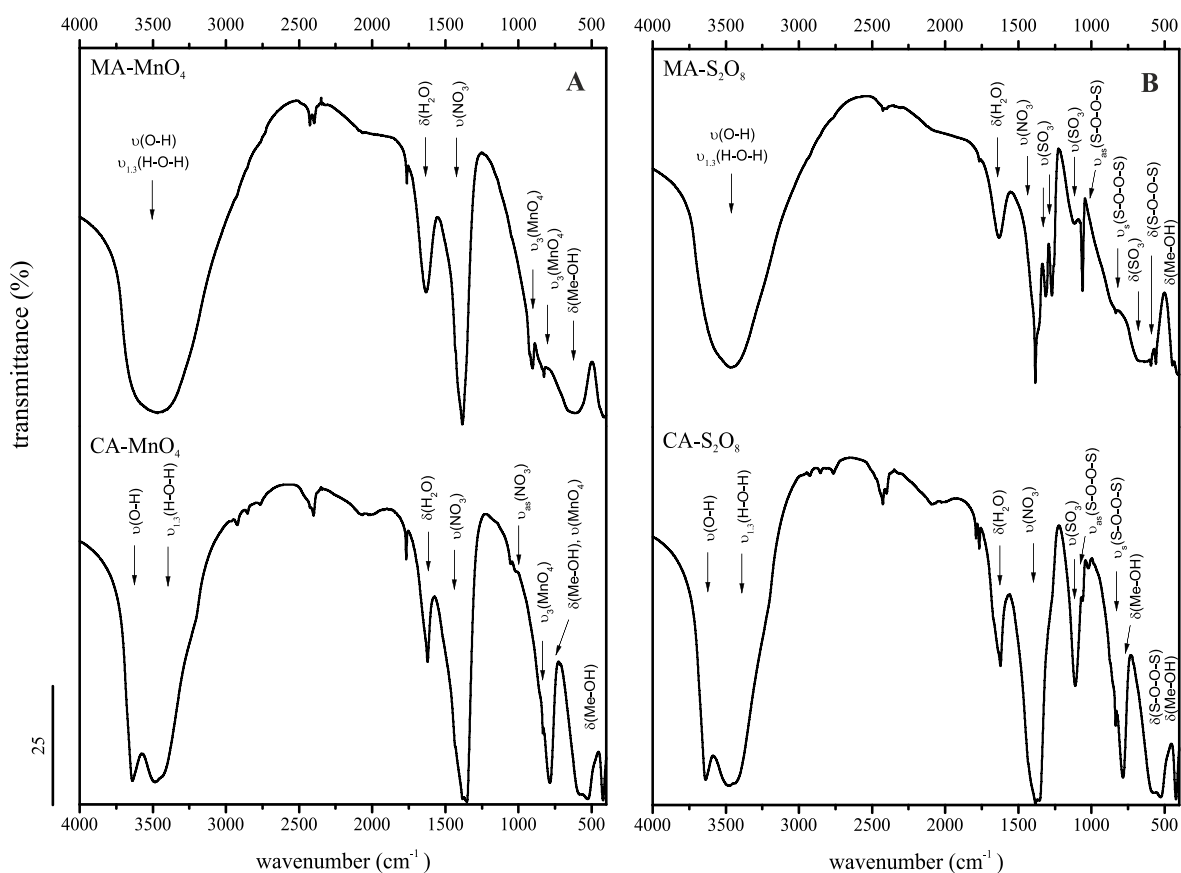


Figura 4.4 Espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de los muestras sintetizadas. Muestras intercaladas con permanganato (panel izquierda), muestras con peroxidisulfato (panel derecha), muestras MA-X (espectros superiores), muestras CA-X (espectros al fondo).

Los espectros de todas las bandas presentaban una banda intensa a 1385 cm^{-1} , probablemente originada por la vibración ν_3 de especies nitrato [29,41], debido a un lavado insuficiente de las muestras y a la presencia de estos aniones en la región interlaminar, a la vista de los datos de análisis químicos obtenidos, pues el contenido en permanganato o peroxidisulfato era insuficiente para compensar la carga positiva de las láminas principales. La banda de absorción a 785 cm^{-1} corresponde a la vibración de deformación angular de los grupos catión metálico-OH de las láminas principales [29,41], aunque sólo se registraba en los espectros de las muestras Ca,Al-LDH. Las bandas registradas por debajo de 700 cm^{-1} se deben asignar a modos traslacionales metal-OH en la red del LDH.

Tabla 4.5 Espectros FTIR de las muestras sintetizadas con permanganato.

Asignación	MA-MnO ₃	CA-MnO ₃
$\nu(\text{O-H})$	3630-3345	3640
$\nu_1, \nu_3(\text{H-O-H})$	3630-3345	3485
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1632	1620
$\nu(\text{NO}_3^-)$	1385	1353
$\nu_1(\text{CO}_3)$	-	1060
$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$	-	1023
$\nu_3(\text{MnO}_4)$	904	-
$\nu_3(\text{MnO}_4)$	826	834
$\delta(\text{Me-OH})$	-	786
$\nu_s(\text{MnO}_4)$		786
(Me-OH)	630	-
(Me-OH)		589
(Me-OH)		527
(O-Me-O)		446

Tabla 4.6 Espectros FTIR de las muestras sintetizadas con peroxidisulfato.

Asignación	MA-S ₂ O ₈	CA-S ₂ O ₈
$\nu(\text{O-H})$	3575-3395	3640
$\nu_1, \nu_3(\text{H-O-H})$	3575-3395	3478
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1632	1622
$\nu(\text{NO}_3^-)$	1384	1384
$\nu(\text{SO}_3)$	1312	-
$\nu(\text{SO}_3)$	1271	-
$\nu(\text{SO}_3)$	1115	1111
$\nu_{\text{as}}(\text{S-O-O-S})$	1061	1060
$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$	-	1022
$\nu_s(\text{S-O-O-S})$	834	836
$\delta(\text{Me-OH})$	-	785
$\delta(\text{SO}_3)$	685	-
$\delta(\text{SO}_3)$	667	-
(Me-OH)	640	588, 529

Además de las bandas de absorción típicas de cada LDH, se registraban asimismo las bandas características del anión interlaminar. Así, los espectros de las muestras intercaladas con permanganato presentaban bandas debidas a las vibraciones de tensión del ion permanganato tetraédrico a $904\text{ (}\nu_3\text{)}$ y $826\text{ cm}^{-1}\text{ (}\nu_1\text{)}$ [29,41,42]. El espectro de la muestra CA-MnO₄ presentaba, además, una absorción a 786 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión simétrica del ion permanganato, probablemente debido a una ligera disminución de la simetría del ion tetraédrico, dado que esta banda es prohibida en el espectro FTIR para una simetría completamente regular [42].

Las muestras intercaladas con peroxidisulfato mostraban bandas adicionales originadas por las vibraciones de tensión de este ion. Las bandas a $1312, 1271$ y 1111 cm^{-1} corresponden a vibraciones de tensión del grupo SO₄²⁻ [43]; el espectro de la muestra CA-S₂O₈ sólo presentaba la última de esas bandas.

Las vibraciones de deformación angular de los grupos sulfato daban lugar a las bandas a $685\text{-}667\text{ cm}^{-1}$ [41,43], que sólo se registraron en el espectro FTIR de la muestra MA-S₂O₈. Las vibraciones de tensión del puente S-O-O-S dieron lugar a las bandas a 1060 cm^{-1} (v_{as}) y 836 cm^{-1} (v_s) [41,43]. La banda de absorción a 423 cm^{-1} puede también asignarse a las vibraciones de deformación angular del puente S-O-O-S en el ion peroxidisulfato [41].

El análisis realizado de los espectros FTIR de las muestras sintetizadas confirma la intercalación de los respectivos aniones, permanganato o peroxidisulfato, junto con la probable presencia de aniones nitrato.

4.3.1.5 Distribución de tamaño de partícula

Se determinó la distribución del tamaño de las partículas para todas las muestras sintetizadas, en forma de muestra seca. Todas las muestras se trataron *in situ* con ultrasonidos durante 5, 10 o 15 min para desagregar las partículas. Las curvas de distribución obtenidas se incluyen en la Figura 4.5.

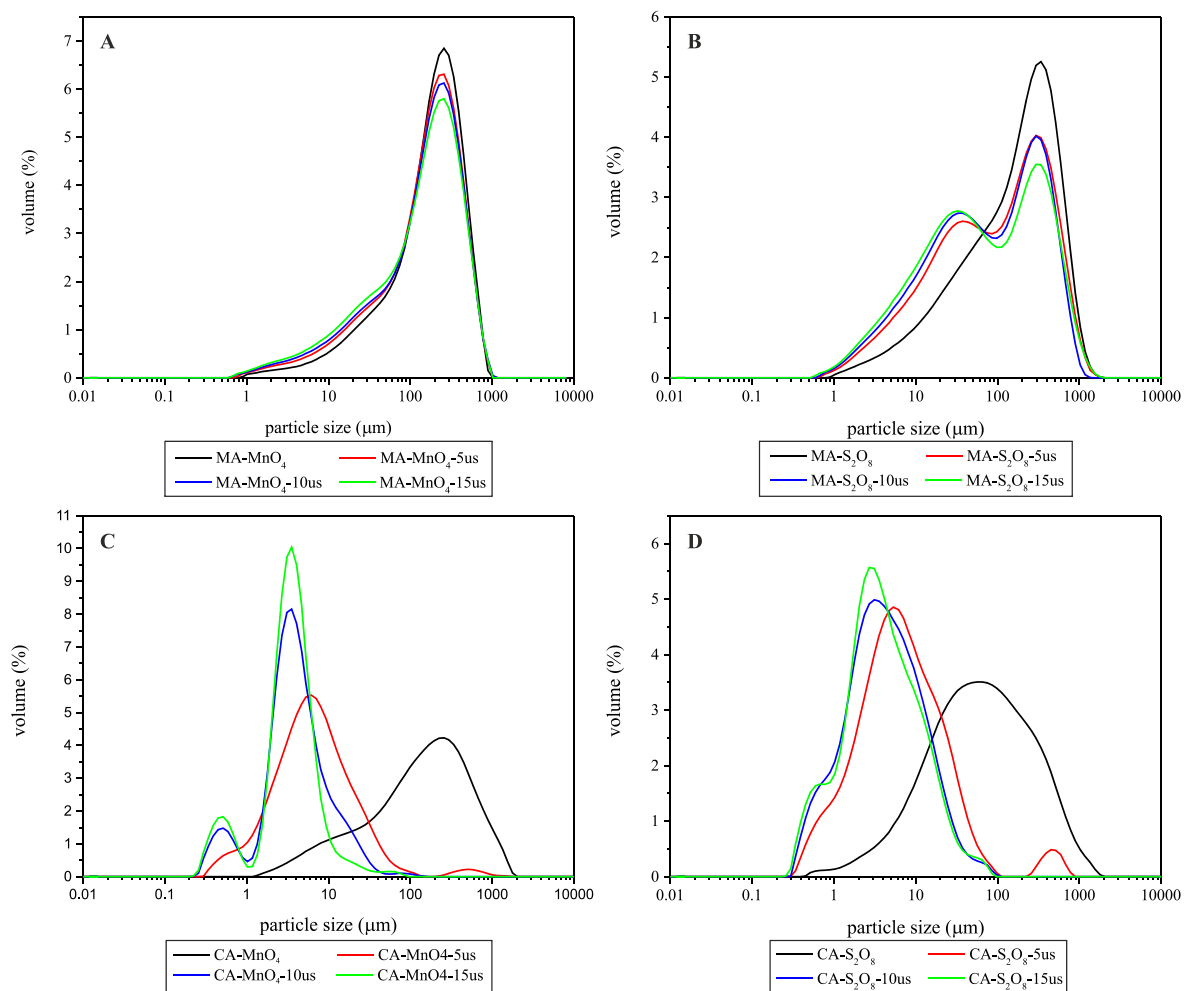


Figura 4.5 Distribución de tamaño de partícula de las muestras secas. MA-MnO₄ (A), MA-S₂O₈ (B), CA-MnO₄ (C), CA-S₂O₈ (D).

Las curvas de distribución para las muestras Mg,Al-LDH presentaban un máximo próximo a 300 μm con una rápida disminución de contribución para valores por encima de este máximo. Por debajo del mismo, la curva disminuía de forma más lenta, presentando dos hombros a 30 y 2 μm . Tras aplicar ultrasonidos durante 15 min el hombro a 30 μm aumentaba de intensidad para la muestra MA-S₂O₈, mientras que no había diferencias significativas en el caso de la curva para la muestra MA-MnO₄ tras dicho tratamiento con ultrasonidos. El desarrollo del segundo máximo en la curva para la muestra MA-S₂O₈ puede deberse a la desaglomeración de algunas de las partículas, que se separan por efecto de los ultrasonidos [44].

Las curvas para las muestras Ca,Al-LDH presentaban un máximo a 100-200 μm antes de ser tratadas con ultrasonidos; al igual que en los casos anteriores, las curvas disminuían lentamente de intensidad en el lado de menor tamaño de partícula. Para el caso de la muestra CA-MnO₄ la curva presentaba un máximo a unos 5 μm , que no se registró en la curva de la muestra CA-S₂O₈. Sin embargo, la curva para esta última muestra presentaba dos hombros a 0.5 y 125 μm . Tras 15 min de tratamiento con ultrasonidos estos hombros evolucionaban hasta convertirse en nuevos máximos a 0.5 y 3.5 μm para ambas muestras CA-LDH. Se detectaron asimismo hombros débiles a 20 y 80 μm .

La muestra MA-MnO₄ es la única que presentaba una distribución monomodal de tamaño de partícula, con el máximo a 110 μm , mientras que para las otras muestras preparadas las distribuciones eran bimodales.

Los valores de $d(0.5)$, mediana del tamaño de partícula, que divide la población en dos mitades exactamente iguales, se incluyen en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 Valores de $d(0.5)$ ¹ de distribución de tamaño de partícula de las muestras secas.

Muestra	Distribución de tamaño de partículas (μm)	
	$d(0.5)$ ¹ agregado	$d(0.5)$ ¹ desagregado
MA-MnO ₄	220	180
MA-S ₂ O ₈	210	80
CA-MnO ₄	170	5
CA-S ₂ O ₈	70	5

¹ $d(0.5)$ = mediana del tamaño de partícula

Las muestras Mg,Al-LDH presentaban por lo general mayores tamaños de partículas que las muestras Ca,Al-LDH. Las muestras intercaladas con peroxidisulfato presentaban valores menores en comparación con las que estaban intercaladas con permanganato. Tras el tratamiento con ultrasonidos los valores de mediana para el tamaño de todas las muestras disminuía significativamente, observándose la máxima disminución para la muestra CA-MnO₄, para la que se reduce por un factor de 34. Estos cambios deben estar relacionados con la naturaleza específica de las láminas y, en una extensión menor,

con la naturaleza del anión interlamilar. Es probable que pequeñas diferencias en las propiedades de la superficie de las partículas puedan también dar lugar a estas diferencias. Parece que la distribución del tamaño de las partículas depende en gran medida de las condiciones precisas de agitación durante la síntesis, muy difícil de reproducir de forma exacta, así como del envejecimiento y de las condiciones de secado.

4.3.2 Estudios de la eliminación reactiva

Las muestras para el análisis de descomposición de TCE utilizando permanganato se recogieron tras 2, 24, 48, 72 y 144 h de reacción tras la adición del LDH, las que contienen persulfato tras 24, 48, 72, 144 h, mientras que para el caso del 1,1,2-TCA los tiempos seleccionados fueron 2, 4, 6, 24 y 48 horas. Los datos recogidos en la bibliografía [45] indican que el peroxidisulfato presenta una reactividad más lenta frente al TCE cuando se encuentra desactivado. En general, cuando se activa forma radicales sulfato libres que presentan una reactividad de 10^3 - 10^5 veces mayor y un mayor potencial de oxidación frente a diversos contaminantes (2.6 V para los radicales, frente a 2.1 V para el ion peroxidisulfato) [45].

Los picos registrados en los cromatogramas tras los diversos tiempos de reacción ensayados se asignaron a diferentes especies utilizando espectrometría de masas acoplada. Se encontró que los contaminantes TCE y 1,1,2-TCA presentaban tiempos de retención de 2.4 y 2.9 min, respectivamente. Se llevaron también a cabo medidas para disoluciones de referencia, que contenían ambos contaminantes, pero a las que no se añadió el LDH, con objeto de comprobar la velocidad de evaporación de los contaminantes durante los experimentos en discontinuo. Los resultados de estos estudios de referencia para el TCE se encuentran en el apéndice B.2. Las concentraciones calculadas, a partir de la integración del pico registrado a una retención de 2.4 min, indicaron una evaporación total del 39.4% de TCE, con respecto a la concentración inicial de 0.4 mmol/L; para el caso del 1,1,2-TCA la evaporación resultó ser del 20.3% (ver el apéndice B.3).

Para cada experimento se llevaron a cabo los correspondientes cálculos cuantitativos, con objeto de determinar la cantidad de agente oxidante intercalado que había reaccionado con el contaminante añadido. Además, se calcularon las relaciones iniciales oxidante:contaminante para cada uno de los experimentos, que incluye los datos para los estudios llevados a cabo con TCE (apéndice B.2), y en el apéndice B.3 se incluyen los datos para los estudios correspondientes al 1,1,2-TCA.

4.3.2.1 Sistema TCE-Mg,Al-LDH

Las curvas (Figura 4.6) para ambas muestras presentan una evidente disminución con el tiempo de la altura del pico correspondiente al TCE con el tiempo. La disminución es mayor en el caso de la muestra MA-MnO₄ (Figura 4.6, A). Para esta muestra se observó una primera disminución en la concentración de TCE de, aproximadamente, el 25% de la altura inicial del pico tras 24 h de reacción, sin una posterior disminución significativa tras 48 o 72 h de reacción. Al alargar el tiempo de reacción hasta 144 h se observó una disminución de intensidad adicional del 10%, en comparación con la intensidad inicial del

pico. Además, todas las curvas presentaban un pico débil a un tiempo de retención de 2.95 min, el tiempo de retención del 1,1,2-TCA, que no cambia significativamente con el tiempo. Probablemente, se trata de un cierto efecto de memoria de la columna de cromatografía.

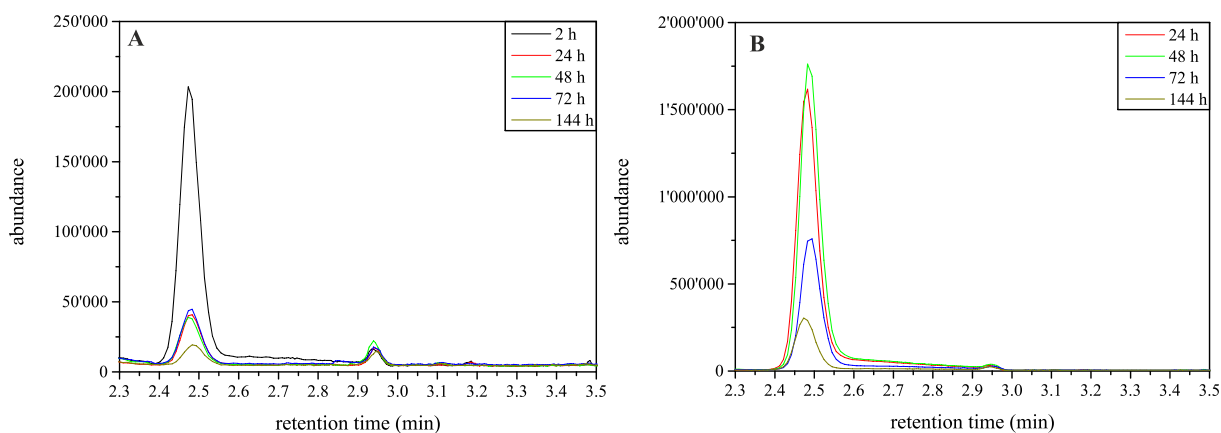


Figura 4.6 Espectros de HS-PTV-GC-MS de los experimentos en discontinuo con TCE con 2g MA-MnO₄ (A) o 2g MA-S₂O₈ (B).

Para la muestra MA-S₂O₈, Figura 4.6 (B), las curvas presentaban una evolución de los picos marcadamente distinta con respecto a los picos del TCE. La intensidad del pico del TCE a un tiempo de retención de 2.4 min aumentaba ligeramente tras 24 h de reacción, al compararlo con el pico registrado tras 2 h de reacción. Cuando la reacción se prolongó hasta 48 y 72 h la intensidad del pico disminuyó, alcanzando una altura final, tras 72 h de reacción, de un quinto de la intensidad inicial. De nuevo, el pico débil adicional a 2.95 min correspondía muy probablemente a 1,1,2-TCA, debido a un efecto de memoria de la columna utilizada.

Para determinar la evolución en la concentración de contaminante con el tiempo, se integró el área del pico del TCE tras diferentes tiempos de reacción, y los valores se normalizaron a los valores medidos para las disoluciones de referencia. Las concentraciones de contaminante calculadas para los experimentos llevados a cabo utilizando TCE y Mg,Al-LDH se incluyen en el apéndice B.2 como mmol/L y como porcentaje de la cantidad inicialmente añadida de contaminante (0.4 mmol/L). La Figura 4.7 incluye la evolución de la concentración de contaminante (%) con el tiempo, comparada con la pérdida de contaminante por evaporación, medida para las disoluciones de referencia.

La muestra MA-MnO₄ (4.7, A) resultó ser especialmente efectiva para degradar TCE en medio acuoso. La concentración inicial oxidante:TCE era 116:1 en estos experimentos. Tras un tiempo de reacción de 144 h sólo se detectó una concentración de TCE de 0.007 mmol/L, lo que corresponde al 1.7% de la concentración inicial de TCE. Estos resultados indican una eliminación total de TCE de 98.3%, del cual el 39.4% se ha eliminado por evaporación y el 59.0% restante como resultado de su degradación por MA-MnO₄. Esta máxima disminución de la concentración de TCE en la disolución se alcanzó tras 24 h de reacción, sin cambios significativos cuando se alargó el tiempo de reacción.

Los cálculos cuantitativos indicaron que sólo el 1.5% del permanganato intercalado se redujo a MnO_2 , identificado a partir de los difractogramas de rayos X, tras la reacción con TCE.

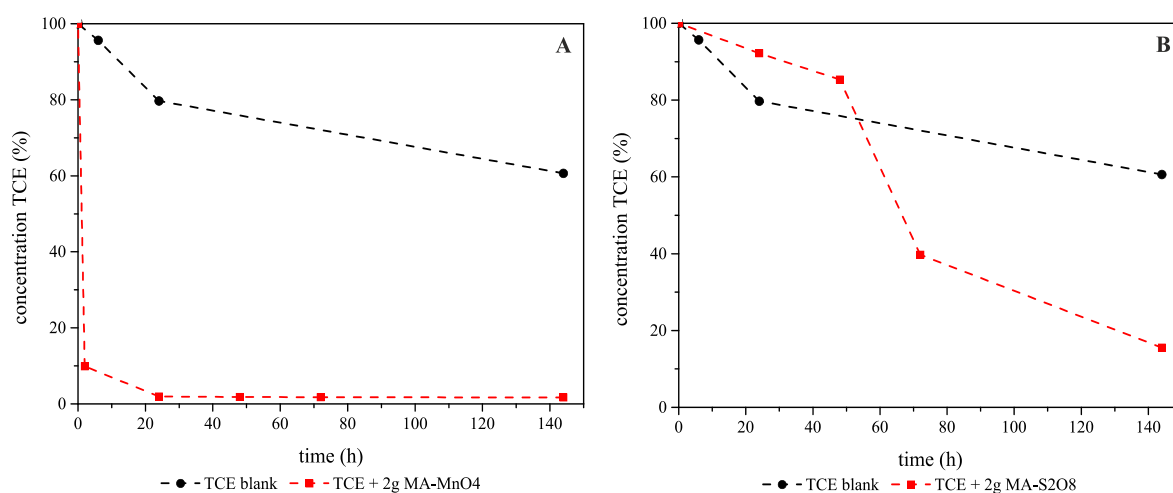


Figura 4.7 Evolución de la concentración de TCE en solución con el tiempo durante los experimentos en discontinuo utilizando 2g MA- MnO_4 (A) o 2g MA- S_2O_8 (B).

Para los experimentos en discontinuo utilizando la muestra MA- S_2O_8 , la concentración inicial peroxidisulfato:TCE se fijó en 50:1. La concentración final en solución era de 0.062 mmol/L (15.6 %) tras un tiempo de reacción de 72 h. Este valor corresponde a una eliminación total del TCE de 84.5%, del cual el 45.1% se ha eliminado como resultado de la degradación por MA- S_2O_8 . La progresión de la curva de la evolución de la concentración de TCE en función del tiempo, en comparación con las de las disoluciones de referencia, indica que el proceso de degradación no había finalizado incluso tras 144 h. Los cálculos cuantitativos indicaron que menos de 0.9 % del peroxidisulfato reaccionó con el TCE dentro de este período de tiempo.

En base a los resultados de los análisis realizados por HS-PTV-GC-MS, se registró solamente el difractograma de rayos X en polvo de la muestra MA- MnO_4 utilizada en los experimentos de degradación para examinar la evolución de las fases cristalinas durante la reacción con TCE. La Figura 4.8 compara los diagramas de difracción de rayos X en polvo de la muestra MA- MnO_4 -TCE (abajo) con el de la muestra MA- MnO_4 recién sintetizada y no usada en los experimentos (diagrama superior).

Tras la reacción con TCE, la muestra (inicialmente violeta) mostraba un color marrón oscuro, típico de los óxidos de manganeso, lo que sugiere la ausencia de permanganato (violeta, estado de oxidación +7) o manganato (verde, +6). En comparación con los diagramas de difracción de rayos X del material original, los picos principales de la muestra tras la reacción aparecen ligeramente desplazados hacia mayores valores de ángulo de difracción, con un máxima principal a 10.9° (2θ), que indica la disminución del espacio entre las láminas principales desde 8.71 Å (muestra original) a 8.05 Å (muestra usada).

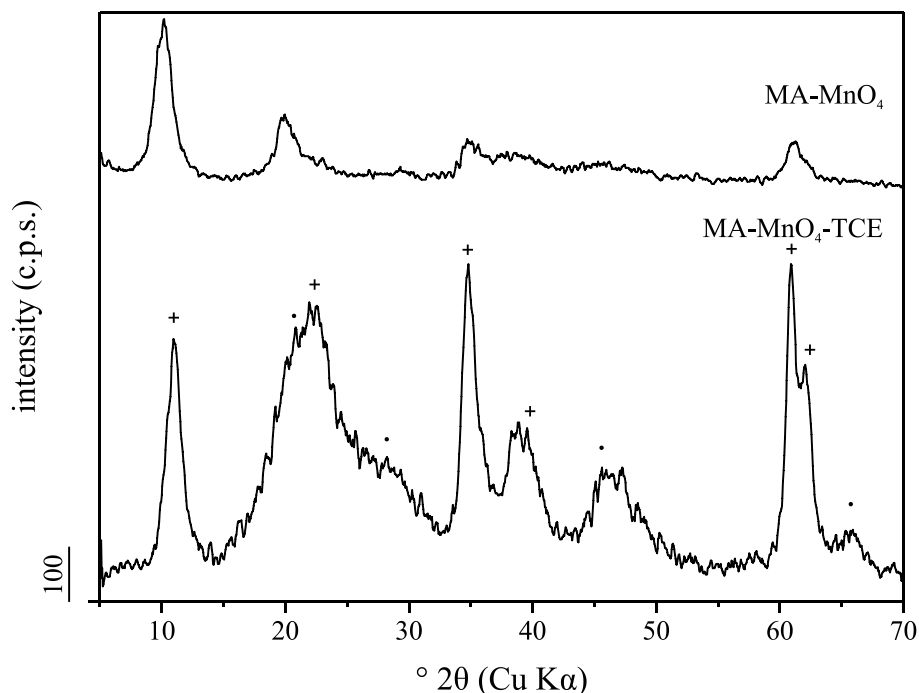


Figura 4.8 Diagrama de difracción de rayos X en polvo de la muestra CA-S₂O₈ tras la reacción con el TCE, comparado con el diagrama del material original. Mg₃Al-LDH intercalado con cloruro(+), MnO₂ (·).

La mayoría de los picos se pueden asignar a una hidrotalcita intercalado con cloruro con un espaciado de 7.8 Å [26], que concuerda bien con el valor de la muestra MA-MnO₄ utilizada. Los picos restantes pueden ser asignados a óxido de manganeso (MnO₂), lo que indica los aniones de permanganato fueron intercambiados por aniones cloruro, formados como subproducto de la oxidación de TCE, a la vez que el permanganato era reducido a MnO₂.

4.3.2.2 Sistema TCE-Ca,Al-LDH

Las cromatogramas de HS-PTV-GC-MS de los experimentos en discontinuo utilizando TCE con Ca,Al-LDH están incluidos en la Figura 4.9. y revelaron una evolución linear del pico del TCE con el tiempo. La mayor disminución en la concentración de TCE se observó para la muestra CA-MnO₄, siendo de, aproximadamente, un tercio de la altura del pico inicial. Las curvas relacionados a experimentos con 2g de CA-MnO₄ (Figura 4.9, A) no cambiaron significativamente tras 24 h de reacción; las de los experimentos con 1g de CA-MnO₄ (Figura 4.9, B) mostraron una evolución del pico del TCE ligeramente lenta, alcanzando del pico la altura mínima tras 72 h. Los cromatogramas de los experimentos utilizando TCE con CA-S₂O₈ (Figura 4.9, C) presentaron una menor disminución de la altura del pico TCE y no cambia significativamente tras 72 h de reacción. Se observó una disminución del 50% de la altura del pico inicial.

Las concentraciones del contaminante calculadas para los experimentos utilizando TCE y Ca,Al-LDH se incluyen en el apéndice B.2 como mmol/L y como porcentaje de la cantidad inicialmente añadida de contaminante (0.4 mmol/L). La Figura 4.10 incluye la evolución de la concentración del TCE (%) con

el tiempo, comparada con la pérdida de contaminante por evaporación, medida para las disoluciones de referencia.

En los experimentos utilizando 2 o 1 g de CA-MnO_4 , las relaciones iniciales permanganato:TCE eran de 131:1 y 66:1, respectivamente. Las concentraciones final de TCE eran alrededor de 0.05 mmol/L para ambas experimentos (13% con 2g CA-MnO_4 y 12% con 1g CA-MnO_4) y corresponden a una degradación de 47.5% y 48.5%, respectivamente, de TCE. No se observaron cambios significativos en la concentración de contaminante al prolongar la reacción más allá de 24 h. Los análisis cuantitativos indicaron que sólo 1% y 1.9%, respectivamente, del permanganato se había reducido por el TCE.

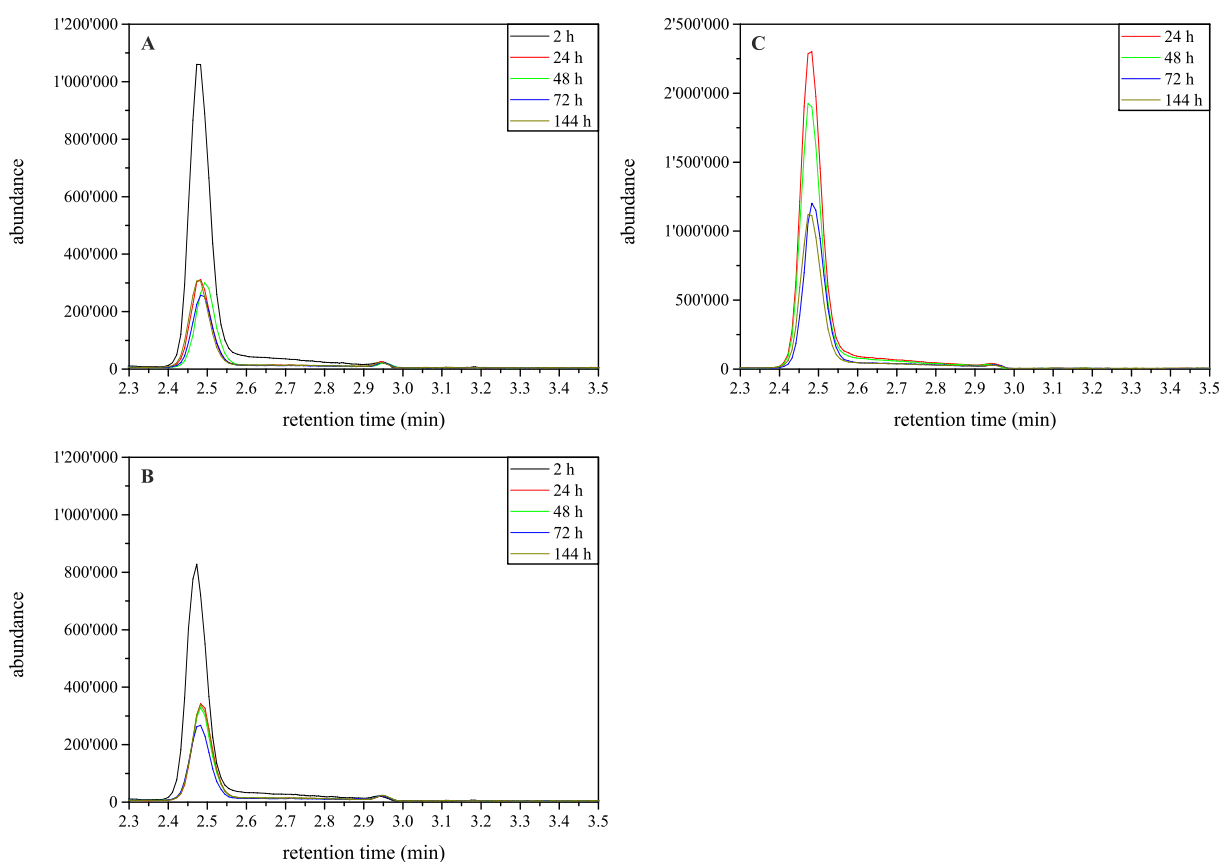


Figura 4.9 Espectros de HS-PTV-GC-MS de los experimentos en discontinuo con TCE con 2g de CA-MnO_4 (A), 1g de CA-MnO_4 (B) y 2g de $\text{CA-S}_2\text{O}_8$ (C).

Los experimentos realizados con $\text{CA-S}_2\text{O}_8$ indicaron una concentración de contaminante en la disolución tras la reacción de 0.228 mmol/L (correspondiente al 57.0% de la concentración inicial, con una relación inicial peroxidisulfato:TCE de 41:1). Este valor representa una eliminación total de TCE de sólo el 43.0%, del que escasamente el 3.0% proviene de la degradación por el oxidante, un valor excepcionalmente bajo si se compara con los obtenidos con los otros reactivos oxidantes estudiados. Este resultado podría ser debido a una escasa intercalación del peroxidisulfato en la región interlaminar del LDH, de modo que la concentración existente fuese insuficiente para degradar el TCE, pero tal y como otros experimentos de este tesis doctoral han puesto de manifiesto, existía agente oxidante suficiente para degradar el 1,1,2-TCA. Los cálculos cuantitativos indican que probablemente, menos del

0.1% del peroxidisulfato había resultado reducido tras la reacción con el TCE. Resulta por tanto necesario llevar a cabo más experimentos (no incluidos en el presente estudio) para identificar el origen insatisfactorio de este comportamiento, dado que los datos existentes en la bibliografía [46] sugieren que el tiempo de reacción utilizado debería haber sido suficiente para conseguir una degradación mayor del TCE por el peroxidisulfato inactivo. Por tanto, a partir de los resultados obtenidos con los experimentos realizados, no puede proponerse el uso del sistema CA-S₂O₈ para tratamientos de remediación orientados a la eliminación de TCE.

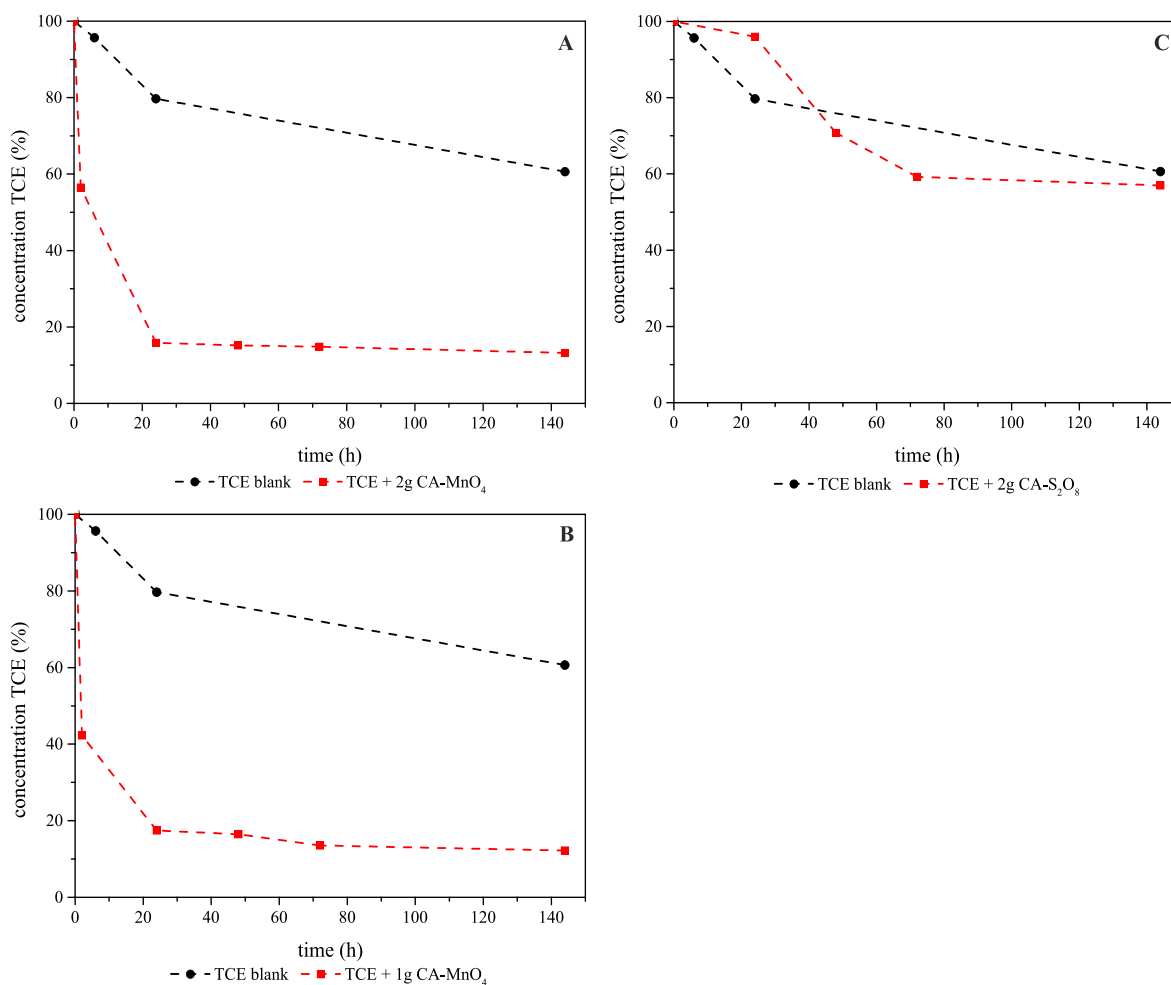


Figura 4.10 Evolución de la concentración de TCE en solución con el tiempo durante los experimentos en discontinuo utilizando 2g de CA-MnO₄ (A), 1g de CA-MnO₄ (B) y 2g de CA-S₂O₈ (C).

Se registró el difractograma de rayos X en polvo solamente de la muestra Ca,Al-MnO₄ usada en los experimentos de degradación. En la Figura 4.11 se incluye el difractograma de la muestra utilizada en comparación con el de la muestra original.

El pico principal se registró a 10.3° (2θ) (espaciado 8.6 Å) para la muestra original, y a 11.7° (2θ) (7.5 Å) para la muestra usada. La evaluación del difractograma para la muestra usada indica la presencia de hidrocalumita (ficha 00-054-0851 del fichero JCPDS), una fase Ca,Al-LDH con cloruro intercalado de

fórmula $[Ca_4Al_2(OH)_{12}]Cl_2 \cdot 10H_2O$ [31]) como la fase principal (pico principal a $11.4^\circ (2\theta)$, 7.7 \AA). Los picos restantes pueden asignarse a MnO_2 .

La presencia de hidrocalumita y de MnO_2 confirman que el sólido utilizado degrada el contaminante TCE satisfactoriamente. Como consecuencia de la oxidación con permanganato, la fracción hidrocarbonada del TCE se oxida y se liberan aniones cloruro a la disolución [47], al tiempo que el permanganato se reduce a MnO_2 , formando óxidos de manganeso, entre lo cuales se ha identificado MnO_2 .

Los aniones cloruro acceden a la región interlamilar para compensar la carga positiva de las láminas. Por otra parte, se observó que tras los experimentos el sólido pasaba de color violeta, típico del permanganato, a marrón oscuro, típico de los óxidos de manganeso, lo que confirma la transformación del permanganato en óxidos de manganeso y, finalmente, confirmando la reacción del anión interlamilar con el TCE. Incluso pequeñas cantidades de permanganato reducido (MnO_2) conducen un cambio de color claramente visible de violeta a marrón.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos mediante espectrometría de masa y las concentraciones de TCE en disolución calculadas, puede concluirse que la intercalación no tiene efecto negativo alguno sobre la capacidad oxidante del permanganato. No se detectaron diferencias significativas cuando se utilizaron los LDHs con diferente composición química en las láminas principales. Los resultados también indican la alta capacidad de la muestra MA- S_2O_8 como degradante oxidativo del TCE, mientras que la muestra CA- S_2O_8 no presenta una actividad apreciable en dicha degradación.

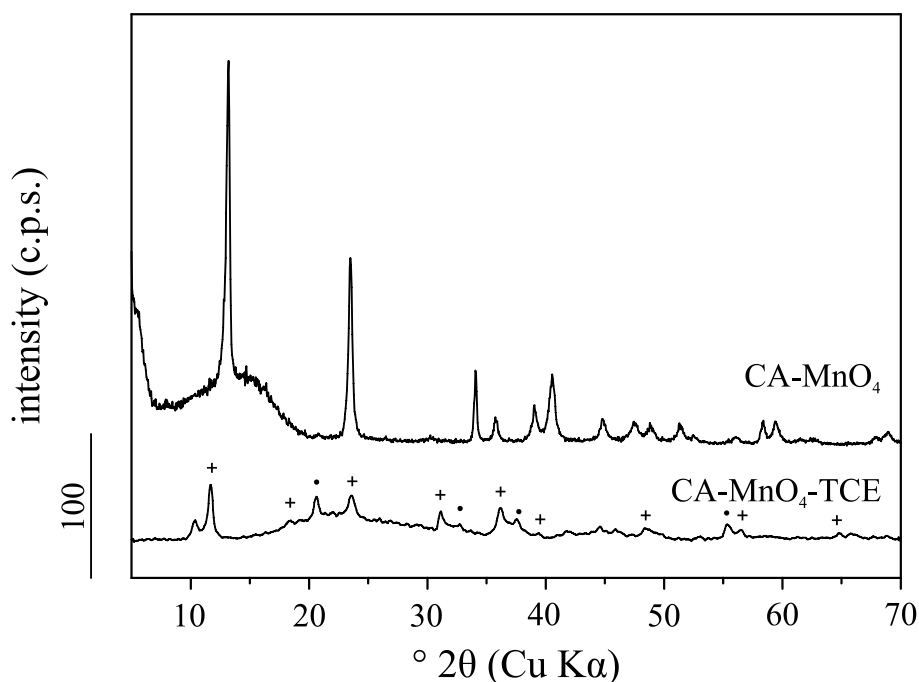


Figura 4.11 Diagrama de difracción de rayos X en polvo de la muestra CA- S_2O_8 tras la reacción con el TCE, comparado con el diagrama del material original. hidrocalumita (+), MnO_2 (·).

4.3.2.3 Sistemas TCA-Mg,Al-LDH y TCA-Ca,Al-LDH

De acuerdo con datos en la bibliografía [3], el permanganato no es un agente oxidante efectivo para degradar alcanos clorados, por lo que los estudios de degradación en discontinuo de 1,1,2-TCA se llevaron a cabo utilizando exclusivamente las muestras con peroxidisulfato. Las relaciones iniciales peroxidisulfato:1,1,2-TCA fueron de 50:1 para los experimentos utilizando MA-S₂O₈, 41:1 cuando se utilizaron dos gramos de 2g de CA-S₂O₈ y 20:1 cuando se utilizó 1g de CA-S₂O₈. Los cromatogramas de HS-PTV-GC-MS para estos experimentos están incluidos en las Figura 4.12.

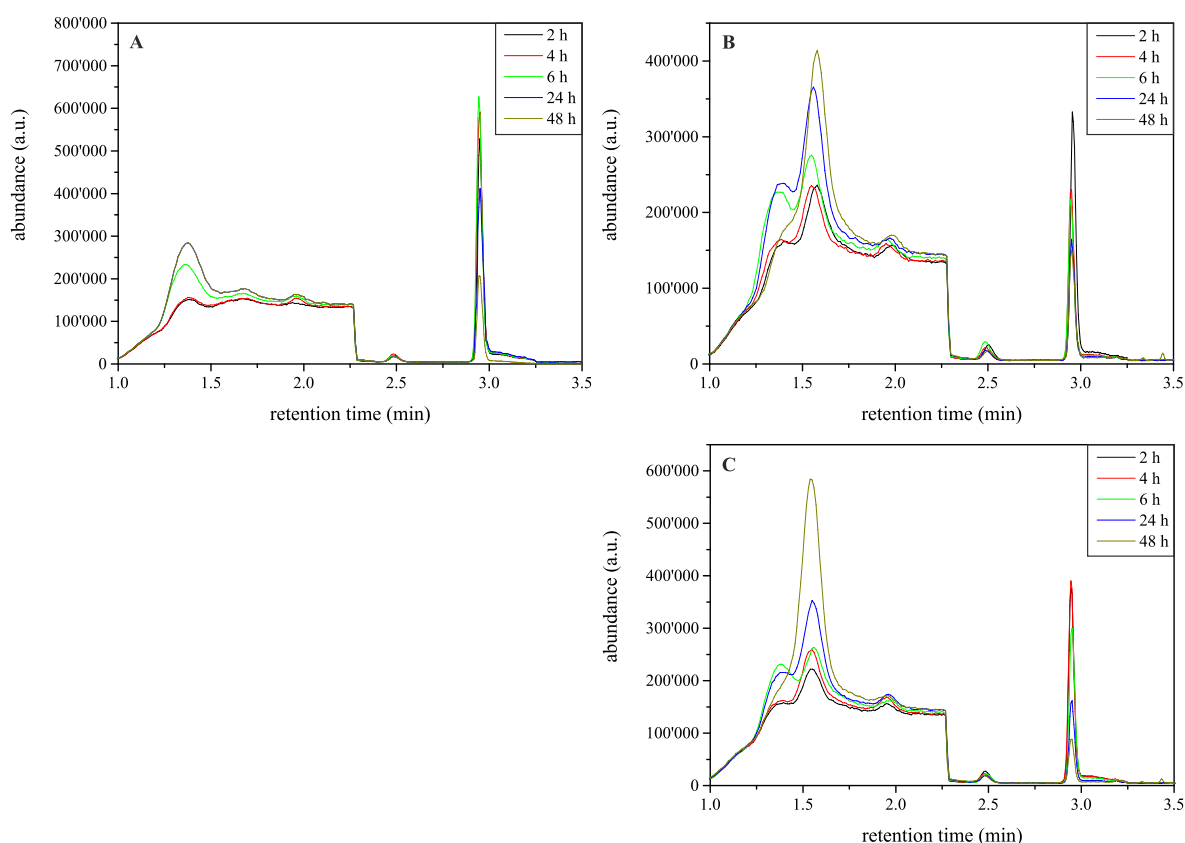


Figura 4.12 Espectros de HS-PTV-GC-MS de los experimentos en discontinuo con TCA con 2g MA-S₂O₈ (A), 2g CA-S₂O₈ (B) y 1g CA-S₂O₈ (C).

Se observó una evolución lineal con el tiempo del pico a 2.95 min de tiempo de retención, debido a 1,1,2-TCA, en las tres series de experimentos llevados a cabo. La altura del pico disminuye al aumentar el tiempo de reacción. Las curvas para los experimentos realizados utilizando 1 o 2 g de MA-S₂O₈ son las que presentaron cambios más relevantes en la altura del pico, disminuyendo ésta hasta un tercio de su intensidad original, al comparar las curvas registradas tras 2 h de reacción

El pico a 2.47 min que también se registraba es probablemente debido a contaminación de la columna de cromatografía por un ventilado insuficiente tras los experimentos llevados a cabo con TCE. Es de señalar que a medida que la intensidad del pico a 1,1,2-TCA a 2.95 min disminuye, aparece un nuevo pico a 1.54 min, lo que sugiere que la especie responsable de este pico se forma como consecuencia de

la degradación del 1,1,2-TCA por el peroxidisulfato. A pesar de las dificultades existentes para identificar compuestos que presentan tiempos de retención similares al del frente del disolvente, ese pico podría ser asignado a 1,2-dicloroetano (DCE, masa molecular 96.5 g/mol), uno de los productos identificados en las etapas de degradación del 1,1,2-TCA [48,49]. Este resultado confirma sin lugar a dudas la degradación de 1,1,2-TCA por el peroxidisulfato intercalado en la muestra CA-S₂O₈.

La Figura 4.13 muestra la evolución de la concentración de 1,1,2-TCA en disolución con el tiempo para las muestras con peroxidisulfato comparada con la pérdida de contaminante por evaporación, medida para las disoluciones de referencia. Los valores calculados para las concentraciones de contaminante en los experimentos con agente oxidante y los experimentos de referencia se incluyen en el apéndice B.3. La disminución de la concentración de 1,1,2-TCA en los experimentos llevados a cabo con MA-S₂O₈ indicaron que la degradación del contaminante no era significativa y que la eliminación del mismo estaba causada casi en su totalidad por el proceso de evaporación; no se detectaron por espectrometría de masas productos de degradación. Los cálculos cuantitativos confirmaron que menos del 0.3% del peroxidisulfato intercalado reaccionó con el 1,1,2-TCA, por lo que se plantea que en el futuro se lleven a cabo más estudios para profundizar en la reacción entre el MA-S₂O₈ y el 1,1,2-TCA.

Los resultados obtenidos cuando se utilizó CA-S₂O₈ indicaron una concentración final de 1,1,2-TCA en disolución del 13.6% (0.054 mmol/L) cuando se utilizaron 2 g de LDH y del 14.1% (0.056 mmol/L) cuando se utilizó un gramo de LDH, tras 48 h de reacción, valores que corresponden a la eliminación del 86.4 o el 85.9%, respectivamente, de la cantidad inicial de contaminante. Teniendo en cuenta que el porcentaje de contaminante evaporado tras dicho tiempo era del 20.3%, calculado a partir de los datos para la disolución de referencia, resulta que casi el 66% del contaminante era efectivamente degradado en 48 h. Los tiempos de reacción necesarios para alcanzar una transformación total, estimados tras comparar la progresión de las curvas para los experimentos con y sin LDH, variaban según la cantidad de LDH utilizado en cada experimento, sugiriendo que la reacción puede llegar a completarse tras 6 h utilizando 2 g de LDH o tras 24 h utilizando 1 g de LDH; la pérdida adicional de TCA después de estos puntos se pueden asignar solamente a la evaporación. Asimismo, se calculó que solo el 1.5 o el 1.4% del peroxidisulfato intercalado se reducía tras la reacción con 1,1,2-TCA al utilizar 2 o 1 g de LDH, respectivamente. Considerando la relación inicial oxidante:1,1,2-TCA, la reducción del peroxidisulfato en estos experimentos fue relativamente baja.

A la vista de estos resultados, puede concluirse que el contaminante 1,1,2-TCA se degrada por la muestra CA-S₂O₈, de acuerdo con la presencia y la evolución del metabolito de la degradación cis-1,2-dicloroetano. Es decir, el peroxidisulfato intercalado en el sistema Ca,Al-LDH presenta un interesante potencial para ser utilizado *in situ* durante procesos de oxidación química de 1,1,2-TCA.

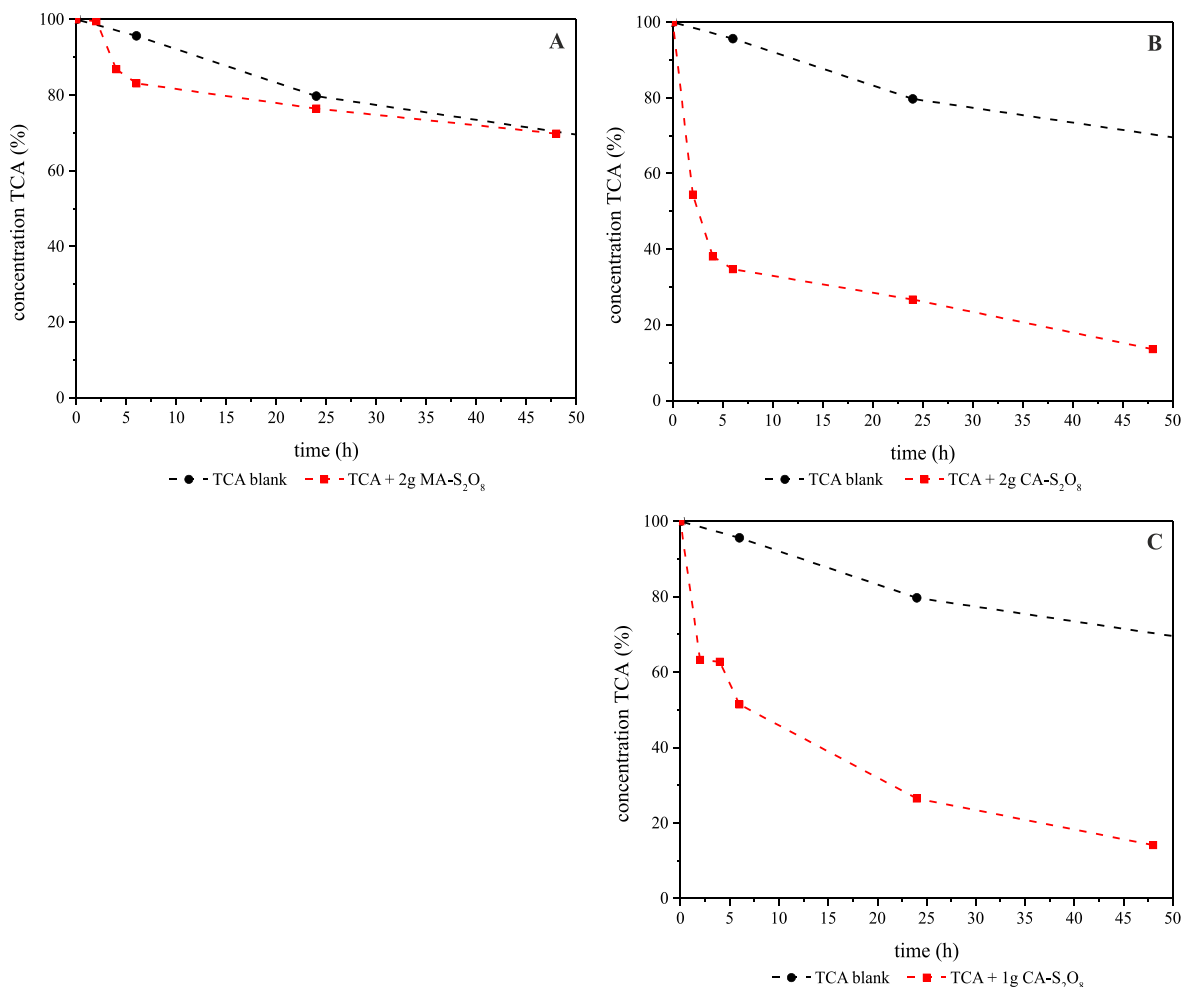


Figura 4.13 Evolución de la concentración de TCA en solución con el tiempo durante los experimentos en discontinuo utilizando 2g MA-S₂O₈ (A), 2g CA-S₂O₈ (B) y 1g CA-S₂O₈ (C).

Se ha registrado el difractograma de rayos X en polvo del sólido CA-S₂O₈ recuperado tras la reacción, para analizar la evolución de las fases cristalinas como consecuencia de la reacción del LDH con el 1,1,2-TCA. En la Figura 4.14 se comparan los diagramas de difracción de la muestra usada y de la muestra original. Comparado con el difractograma de la muestra original, los picos principales en el de la muestra usada aparecen ligeramente desplazados hacia mayores valores de ángulo de difracción, con un máximo a 11.25° (2θ) (7.9 Å), indicando una ligera disminución de la altura del espacio interlamina. La aparición de nuevos picos de difracción, junto con la desaparición de otros picos que estaban presentes en el difractograma del sólido original, indican la formación de nuevas fases cristalinas durante la reacción entre CA-S₂O₈ y el contaminante. El diagrama de difracción de la muestra usada se interpretó sobre la base de los datos incluidos en la base de datos ICDD (International Centre for Diffraction Data). La mayoría de los picos, incluido el registrado a 11.25° (2θ) (espaciado 7.9 Å) se asignaron a hidrocalumita (referencia 00-054-0851), un sistema Ca,Al-LDH intercalado con iones cloruro y con fórmula [Ca₄Al₂(OH)₁₂]Cl₂·10H₂O, cuyo pico principal se registra a 11.4° (2θ), correspondiente a un espaciado de 7.7 Å [31].

Los picos que no se asignaron a la hidrocalumita, comenzando por el registrado a 10.2° (2θ) (8.7 \AA) corresponden a kuzelita, un sistema $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_2$ intercalado con aniones sulfato, de fórmula $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ficha ICCD 00-050-1607), cuyo pico principal se registra [32] a 9.85° (2θ) (9.0 \AA).

Estos resultados confirman la oxidación del contaminante 1,1,2-TCA por el peroxidisulfato intercalado en el sistema $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_2$. Los aniones interlaminares originales oxidan al contaminante liberando aniones cloruro a la disolución acuosa, al tiempo que el peroxidisulfato se reduce a especies sulfato. Estos cambios dieron lugar a la transformación del LDH intercalado con peroxidisulfato en kuzelita, un sistema similar, pero con sulfato intercalado. La formación simultánea de hidrocalumita puede únicamente explicarse por la presencia en el medio de iones cloruro, formadas por la descloración del 1,1,2-TCA por el LDH intercalado con peroxidisulfato.

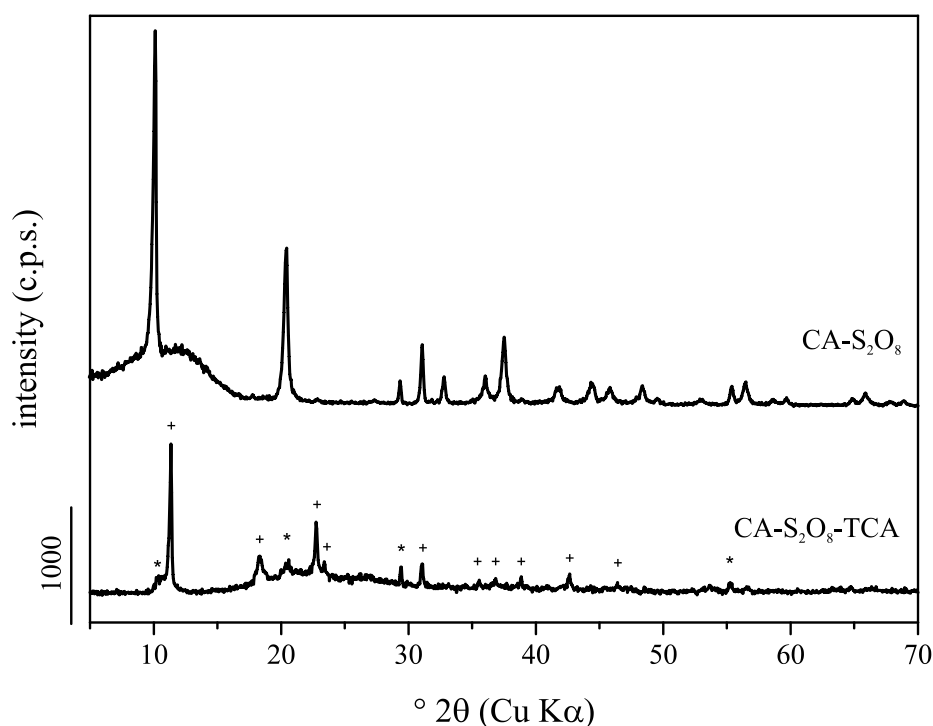


Figura 4.14 Diagrama de difracción de rayos X en polvo de la muestra $\text{CA-S}_2\text{O}_8$ tras la reacción con el 1,1,2-TCA, comparado con el diagrama del material original. hidrocalumita (+), kuzelita (*).

4.4 Conclusiones

Se han preparado nuevas fases constituidas por permanganato o peroxidisulfato intercalados en la región interlaminar de hidróxidos dobles laminares Mg₃Al-LDH y Ca₃Al-LDH. La presencia simultánea de aniones nitrato en la interlámina no mostraron efecto negativo alguno en los experimentos de reactividad llevados a cabo. Los parámetros estructurales determinados, así como las fórmulas químicas calculadas para los sistemas preparados están de acuerdo con los valores indicados en la bibliografía, aunque, para la muestra CA-S₂O₈ los resultados de los análisis químicos y de la difracción de rayos X revelaron un defecto de peroxidisulfato en la interlámina. Los estudios realizados para determinar la distribución de los tamaños de las partículas indicaron la agregación de las partículas tras el proceso de síntesis y envejecimiento.

Los sistemas con permanganato intercalado fueron los más efectivos para la degradación de tricloroetano (TCE), consiguiendo eliminar hasta el 60% de la concentración inicial de contaminante, según las medidas llevadas a cabo mediante HS-PTV-GC-MS, muy probablemente a través de un proceso de deshidrocloración. Los experimentos llevados a cabo con la muestra CA-MnO₄ señalaron diferencias poco significativa cuando se utilizaron distintas cantidades iniciales de sólido, de modo que utilizar 1 g del mismo es suficiente para conseguir la degradación del contaminante. En el caso de los LDH intercalados con permanganato se observó un cambio de color desde violeta a marrón debido a la reducción del permanganato intercalado tras la reacción con el TCE.

Los experimentos llevados a cabo para estudiar la degradación del 1,1,2-tricloroetano (1,1,2-TCA) señalaron la mayor efectividad para la misma por parte del sistema CA-S₂O₈.

De acuerdo con los análisis llevados a cabo mediante HS-PTV-GC-MS, hasta el 66% de la cantidad inicial de contaminante resultaba degradado, formándose cis-1,2-dicloroetano, uno de los metabolitos identificados en las etapas de deshidrocloración, aumentando la concentración del mismo al prolongar el tiempo de reacción.

La intercalación de especies bien conocidas por su poder oxidante no tiene efectos negativos sobre éste en cuanto a su capacidad para degradar los contaminantes estudiados. Puede suponerse que la intercalación de estos oxidantes aumenta su estabilidad, al tiempo que, en cierto modo, enfoca su reacción hacia los contaminantes. Este hecho puede ser de interés para el potencial uso de los LDH aquí estudiados para procesos de oxidación química *in situ* dirigidos a eliminar la contaminación por disolventes orgánicos clorados de aguas subsuperficiales.

Los cambios observados en la naturaleza de los sólidos tras su reacción con los contaminantes, que llevan a la formación de hidrocalumita y kuzelita, minerales relativamente raros en la Naturaleza, pero bien estudiados como materiales sintéticos, no daría lugar a daños laterales en el medio ambiente. Los LDH estudiados pueden degradar disolventes orgánicos clorados, en el caso aquí estudiado tricloroetano y 1,1,2-tricloroetano, sin el riesgo de liberar grandes cantidades de cloruro o sulfato al medio ambiente; de hecho, una vez liberados en la disolución, estos iones resultan intercalados en la estructura de los LDH.

Referencias

- 1 Huling, S.G.; Weaver, W. Dense Nonaqueous Phase Liquids Ground Water Issue, U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 1991, EPA/540/4-91/002.
- 2 Sobsey, M.D.; Bartram, S. Water quality and health in the new millennium: The role of the World Health Organization Guidelines for Drinking-Water Quality. *Forum Nutr.* 2003, 56, 396–405, PMID: 15806952.
- 3 Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC). Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, 2nd ed., Interstate Technology & Regulatory Council, Washington, DC, USA 2005, ISCO-2.
- 4 O'Connor, D.; Hou, D.; Ok, Y.S.; Song, Y.; Sarmah, A.K.; Li, X.; Tack, F.M. Sustainable in situ remediation of recalcitrant organic pollutants in groundwater with controlled release materials: A review. *J. Control. Release* 2018, 283, 200–213, doi:10.1016/j.jconrel.2018.06.007.
- 5 Semkiw, S.E.; Barcelona, M.J. Field Study of Enhanced TCE Reductive Dechlorination by a Full-Scale Whey PRB. *Ground Water Monit. Remediat.* 2011, 31, 68–78, doi:10.1111/j.1745-6592.2010.01321.x.
- 6 Kambhu, A.; Comfort, S.; Chokejaroenrat, C.; Sakulthaew, C. Developing slow-release persulfate candles to treat BTEX contaminated groundwater *Chemosphere* 2012, 89, 6, 656-664, doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.06.004.
- 7 Sheu, Y.T.; Chen, S.C.; Chien, C.C.; Chen, C.C.; Kao, C.M. Application of a long-lasting colloidal substrate with pH and hydrogen sulfide control capabilities to remediate TCE-contaminated groundwater. *J. Hazard Mater.* 2015, 284, 222-232, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.11.023.
- 8 Christenson, M.; Kambhu, A.; Reece, J.; Comfort, S.; Brunner, L. A five-year performance review of field-scale, slow-release permanganate candles with recommendations for second-generation improvements. *Chemosphere* 150, 239-247, doi: 0.1016/j.chemosphere.2016.01.125.
- 9 Christensen, T.H.; Bjerg, P.L.; Banwart, S.A.; Jakobsen, R.; Heron, G.; Albrechtsen, H.-J. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes *J. Contam. Hydrol.* 2000, 45, 3-4, 165-241, doi: 10.1016/S0169-7722(00)00109-1.
- 10 Mercer, J.W.; Cohen, R.M., Noel, M.R. DNAPL Site Characterization Issues at Chlorinated Solvent Sites. In *In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes*; Stroo, H.F.; Ward, C.H., Eds; Springer: New York, NY, USA, 2010, pp 217-280, doi: 10.1007/978-1-4419-1401-9.
- 11 Engelmann, C.; Händel, F.; Binder, M.; Yadav, P.K.; Dietrich, P.; Liedl, R.; Walther, M. The fate of DNAPL contaminants in non-consolidated subsurface systems – Discussion on the relevance of effective source zone geometries for plume propagation *J. Hazard. Mater.* 2019, 375, 233-240, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.04.083.
- 12 Bennedsen, L.R. In situ Chemical Oxidation – The Mechanisms and Applications of Chemical Oxidants for Remediation Purposes – In: *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water – Fundamentals and Applications*, Sorgaard, E., Ed., Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2014, pp 26-87, ISBN: 978-0-444-53178-0.

- 13 Huling, S.G.; Pivetz, B.E. In-Situ Chemical Oxidation Engineering Issue, U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 2007, EPA/600/R-06/072.
- 14 Watts, R.J.; Teel, A.L. Treatment of Contaminated Soils and Groundwater Using ISCO. *Pr. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manag.* 2006, 10, 2–9, doi:10.1061/(asce)1090-025x(2006)10:1(2).
- 15 Siegrist, R.L.; Urynowicz, M.A.; Crimi, M.; Lowe, K.S. Genesis and Effects of Particles Produced during In Situ Chemical Oxidation Using Permanganate. *J. Environ. Eng.* 2002, 128, 1068–1079, doi:10.1061/(asce)0733-9372(2002)128:11(1068).
- 16 Yuan, B.; Chen, Y.; Fu, M.-L. Degradation efficiencies and mechanisms of trichloroethylene (TCE) by controlled-release permanganate (CRP) oxidation. *Chem. Eng. J.* 2012, 192, 276–283, doi:10.1016/j.cej.2012.03.049.
- 17 Evans, P.J.; Dugan, P.J.; Nguyen, D.; Lamar, M.; Crimi, M. Slow-release permanganate versus unactivated persulfate for long-term in situ chemical oxidation of 1,4-dioxane and chlorinated solvents. *Chemosphere* 2019, 221, 802–811, doi:10.1016/j.chemosphere.2019.01.075.
- 18 Dietmann, K.M.; Linke, T.; Trujillano, R.; Rives, V. Effect of Chain Length and Functional Group of Organic Anions on the Retention Ability of MgAl- Layered Double Hydroxides for Chlorinated Organic Solvents. *ChemEngineering* 2019, 3, 89, doi:10.3390/chemengineering3040089.
- 19 Alonso-De-Linaje, V.; Mangayayam, M.C.; Tobler, D.J.; Dietmann, K.M.; Espinosa, R.; Rives, V.; Dalby, K.N. Sorption of chlorinated hydrocarbons from synthetic and natural groundwater by organo-hydratocites: Towards their applications as remediation nanoparticles. *Chemosphere* 2019, 236, 124369, doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124369.
- 20 Mills, S.J.; Christy, A.; Génin, J.-M.R.; Kameda, T.; Colombo, F. Nomenclature of the hydratocite supergroup: Natural layered double hydroxides. *Miner. Mag.* 2012, 76, 1289–1336, doi:10.1180/minmag.2012.076.5.10.
- 21 de Roy, A.; Forano, C.; Besse, J.P. Layered Double Hydroxides: Synthesis and Post-Synthesis Modification – In: *Layered Double Hydroxides: Present and Future*; Rives, V., Ed., Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2002, pp. 1–40, ISBN: 978-1-61209-289-8.
- 22 Bookin, A.S. Polytype Diversity of the Hydratocite-Like Minerals, I. Possible Polytypes and their Diffraction Features. *Clays Clay Miner.* 1993, 41, 551–557, doi:10.1346/ccmn.1993.0410504.
- 23 Allmann, R.; Jepsen, H.P. Die Struktur des Hydratalkits. *Neues Jahrb. Für Mineral. Mon.* 1969, 1969, 544–551.
- 24 Miyata, S. Synthesis of Hydratocite-Like Compounds and their Physico-Chemical Properties—The Systems $Mg^{2+}-Al^{3+}-SO_4^{2-}$ and $Mg^{2+}-Al^{3+}-CrO_4^{2-}$. *Clays Clay Miner.* 1977, 25, 14–18, doi:10.1346/ccmn.1977.0250103.
- 25 Reichle, W. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydratocite). *Solid State Ionics* 1986, 22, 135–141, doi:10.1016/0167-2738(86)90067-6.

-
- 26 Constantino, V.R.; Pinnavaia, T.J. Basic Properties of $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x$ Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions. *Inorg. Chem.* 1995, 34, 883–892, doi:10.1021/ic00108a020.
- 27 Rousselot, I.; Taviot-Gueho, C.; Leroux, F.; Leone, P.; Palvadeau, P.; Besse, J.-P. Insights on the Structural Chemistry of Hydrocalumite and Hydrotalcite-like Materials: Investigation of the Series $Ca_2M^{3+}(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$ (M^{3+} : Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , and Sc^{3+}) by X-Ray Powder Diffraction. *J. Solid State Chem.* 2002, 167, 137–144, doi:10.1006/jssc.2002.9635.
- 28 Chebout, R.; Tichit, D.; Layrac, G.; Barama, A.; Coq, B.; Cota, I.; Rangel, E.R.; Medina, F. New basic catalysts obtained from layered double hydroxides nanocomposites. *Solid State Sci.* 2010, 12, 1013–1017, doi:10.1016/j.solidstatesciences.2009.11.007.
- 29 Villegas, J.C.; Giraldo, O.H.; Laubernds, K.; Suib, S.L. New Layered Double Hydroxides Containing Intercalated Manganese Oxide Species: Synthesis and Characterization. *Inorg. Chem.* 2003, 42, 5621–5631, doi:10.1021/ic030054k.
- 30 Risch, A.; Göske, J.; Ecker, M.; Pöllmann, H. ICDD Grant-in-Aid Program, 1994.
- 31 Rapin, J.-P.; Renaudin, G.; Elkaïm, E.; François, M. Structural transition of Friedel’s salt $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ studied by synchrotron powder diffraction. *Cem. Concr. Res.* 2002, 32, 513–519, doi:10.1016/s0008-8846(01)00716-5.
- 32 Pöllmann, H.; Witzke, T.; Kohler, H. $Ca_4Al_2(OH)_{12}$. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte* 1997, 1997, 423–432, doi:10.1127/njmm/1997/1997/423.
- 33 Scherrer, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch Physikalische Klasse* 1918, 26, 98–100.
- 34 Rives, V. Study of Layered Double Hydroxides by Thermal Methods – In: *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Rives, V., Ed., Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2002, pp. 127–152, ISBN: 978-1-61209-289-8.
- 35 Rives, V. Comment on “Direct Observation of a Metastable Solid Phase of Mg/Al/ CO_3 -Layered Double Hydroxide by Means of High-Temperature in Situ Powder XRD and DTA/TG”1. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 406–407, doi:10.1021/ic980739y.
- 36 Herbstein, F.H.; Ron, G.; Weissman, A. The thermal decomposition of potassium permanganate and related substances. Part, I. Chemical aspects. *J. Chem. Soc. A* 1971, 1821, doi:10.1039/j19710001821.
- 37 Hernandez-Moreno, M.J.; Ulibarri, M.A.; Rendon, J.L.; Serna, C.J. IR Characteristics of Hydrotalcite-like Compounds. *Phys. Chem. Miner.* 1985, 12, 34–38, doi:10.1007/BF00348744.
- 38 Labajos, F.M.; Rives, V.; Ulibarri, M.A. Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials. *J. Mater. Sci.* 1992, 27, 1546–1552, doi:10.1007/bf00542916.
-

- 39 Klopogge, T.; Hickey, L.; Frost, R.L. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. *J. Raman Spectrosc.* 2004, 35, 967–974, doi:10.1002/jrs.1244.
- 40 Richardson, M.C.; Braterman, P.S. Infrared Spectra of Oriented and Nonoriented Layered Double Hydroxides in the Range from 4000 to 250 cm^{-1} , with Evidence for Regular Short-Range Order in a Synthetic Magnesium–Aluminum LDH with Mg:Al = 2:1 but Not with Mg:Al = 3:1. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 4209–4215, doi:10.1021/jp064744w.
- 41 Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds—Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2009, ISBN: 978-0-471-74339-2.
- 42 Gonzalez-Vilchez, F.; Griffith, W.P. Transition-metal tetra-oxo-complexes and their vibrational spectra. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 13, 1416–1421, doi:10.1039/DT9720001416.
- 43 Simon, A.; Richter, H. RAMAN-und Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Salzen der Peroxodischwefelsäure. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 1962, 315, 196–203, doi:10.1002/zaac.19623150309.
- 44 Blott, S.; Croft, D.J.; Pye, K.; Saye, S.E.; Wilson, H.E. Particle size analysis by laser diffraction. *Geol. Soc. Lond. Spéc. Publ.* 2004, 232, 63–73, doi:10.1144/gsl.sp.2004.232.01.08.
- 45 Tsitonaki, A.; Petri, B.; Crimi, M.; Mosbæk, H.; Siegrist, R.L.; Bjerg, P.L. In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2010, 40, 55–91, doi:10.1080/10643380802039303.
- 46 Liang, C.; Lee, I.-L.; Hsu, I.-Y.; Liang, C.-P.; Lin, Y.-L. Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media. *Chemosphere* 2008, 70, 426–435, doi:10.1016/j.chemosphere.2007.06.077.
- 47 Kim, K.; Kim, Y.S.; Gurol, M.D. DNAPL TCE Oxidation with Permanganate: Influence of the Phase Transfer Catalyst Pentyltriphenylphosphoniumet. *Water Air Soil Pollut.* 2013, 224, 10, doi:10.1007/s11270-013-1735-6.
- 48 Vogel, T.M.; Criddle, C.S.; Mccarty, P.L. ES Critical Reviews: Transformations of halogenated aliphatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 1987, 21, 722–736, doi:10.1021/es00162a001.
- 49 Tobiszewski, M.; Namieśnik, J. Abiotic degradation of chlorinated ethanes and ethenes in water *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2012, 19, 1994–2006, doi:10.1007/s11356-012-0764-9.

5 Uso de hidróxidos dobles laminares como trazadores tras la inyección de partículas para la remediación de aguas subsuperficiales

5.1 Antecedentes y objetivos

La eliminación de disolventes orgánicos clorados, que pueden penetrar profundamente en los acuíferos y acumularse en las aguas subsuperficiales como bolsas de productos muy peligrosos y tóxicos [1,2] para las aguas y el suelo, supone un reto en nuestros días. Muchos estudios, tanto a escala de laboratorio o de campo, han considerado diversas vías de reacción entre estos contaminantes y diversos reactivos para su eliminación, como, por ejemplo, la inmovilización de los contaminantes [3-9] o la degradación *in situ* de estos contaminantes en especies menos peligrosas o completamente inocuas [10-18]. En estos casos, sin embargo, resulta muy difícil, el seguimiento de los reactivos durante su inyección en el suelo y tras la inmovilización del contaminante, como consecuencia del desplazamiento de las corrientes acuosas en el subsuelo; su comportamiento en el subsuelo a menudo se estima a partir de datos relacionados con el transporte del contaminante y de las propiedades (geometría, tipo de suelo, granulometría, y otros) de la zona [12,19]. De todos modos, hasta la fecha se han desarrollado pocos métodos para la detección del movimiento de las partículas inyectadas, como, por ejemplo, medidas de su susceptibilidad magnética, que sólo es aplicable para un número muy limitado de los materiales disponibles, especialmente aquéllos que contienen hierro. En los últimos años, los esfuerzos realizados se han dirigido a la producción de partículas fluorescentes que permitan una trazabilidad directa de las partículas en el subsuelo tras la inyección; uno de los ejemplos con mayor potencial de uso es el desarrollado por Gilles et al. [20]. La detección de estas partículas puede conseguirse utilizando o adaptando sistemas y equipos ya existentes en el mercado para detectar diferentes tipos de trazadores, o equipos para detectar una fluorescencia inducida en la contaminación en el acuífero por fases líquidas no acuosas. Ejemplos de estos equipos son el equipo de detección óptica ultravioleta (ultra-violet optical screening tool, UVOST[®]) y el equipo de detección óptica verde para alquitrán (TarGOST[®]), de Dakota Technologies Inc. (Dargo, ND, Estados Unidos de América) [21,22], el equipo de detección óptica rápida (ROST[®], de Fugro Geoscience Inc, Houston, TX, Estados Unidos de América) [23,24], y los equipos de perfilación óptica de imágenes OIP-UV y OIP-G de Geoprobe Systems[®], Kejr, Inc. (Salina, KS, Estados Unidos de América) [25,26].

El estudio que se ha realizado en el presente trabajo está enfocado al desarrollo de partículas trazables mediante la combinación de fluoresceína, un colorante fluorescente inocuo, barato, no tóxico y ampliamente utilizado, con hidróxidos dobles laminares (LDHs) del tipo hidrotalcita o hidrocalumita, cuyas estructuras se han descrito en capítulos anteriores de esta tesis doctoral. Como es bien sabido, los LDH con colorantes fluorescentes intercalados han sido objeto de estudio recientemente, preparándose habitualmente por cambio iónico [27-29] o por procesos de difusión [30].

En el presente estudio se propone un método sencillo y fácilmente ajustable a las necesidades específicas de los materiales a obtener, de LDHs fluorescentes (fluo-LDH) mediante coprecipitación en condiciones

de sobresaturación. Los LDH con estructura tipo hidrotalcita se prepararon utilizando Mg^{2+} y Al^{3+} en relación molar 3:1 y se denominarán, a lo largo de este Capítulo, como Mg,Al-LDH; los de estructura tipo hidrocalumita se prepararon con Ca^{2+} y Al^{3+} como cationes laminares en una relación molar 2:1 y se han designado como Ca,Al-LDH. Los estudios previos llevados a cabo indicaron que el tamaño de las partículas, una de las propiedades más relevantes de las partículas en cuanto a su inyección y movimiento en el subsuelo, puede modificarse fácilmente ajustando los parámetros de la síntesis. La Figura 5.1

También se ha estudiado comparativamente estas partículas fluorescentes de LDH con las partículas de LDH estudiadas en los Capítulos 3 y 4 de esta tesis doctoral, que han demostrado su capacidad para absorber e inmovilizar o degradar disolventes orgánicos clorados desde disoluciones acuosas. Para comprobar la trazabilidad potencial de las partículas fluorescentes de estos LDHs en el subsuelo, se han llevado a cabo pruebas utilizando un equipo OIP-G (de Geoprobe Systems®), que ha sido desarrollado para inducir fluorescencia en zonas contaminadas por grandes cantidades de hidrocarburos poliaromáticos, como creosota alquitranes, aceites y gasóleo [26].

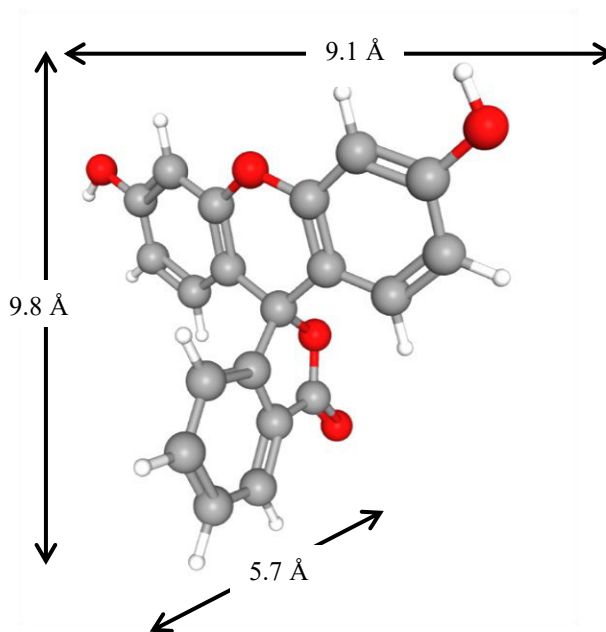


Figura 5.1 Ilustración de la estructura de fluoresceína [31].

El objeto del estudio descrito en este Capítulo es desarrollar partículas directamente trazables para aplicarlas en estrategias de remediación *in situ*, que implican la coinyección de las partículas remediadoras o disoluciones con agentes trazadores que, en el caso de la inyección de partículas, pueden presentar diferentes propiedades de transporte en el subsuelo. En concreto, el objeto principal era sintetizar partículas fluorescentes de propiedades fácilmente ajustables, que presentasen propiedades de transporte similares a las propiedades de las partículas reactivas. Utilizando el equipo OIP permitiría la detección, tras la inyección, de las partículas reactivas en el subsuelo, dado que este equipo es capaz de

excitar materiales fluorescentes, tomando fotografías *in situ* y llevar a cabo también medidas *in situ* de varias variables del subsuelo en tiempo real. El novedoso método aquí desarrollado y descrito combinaría la trazabilidad de las partículas con la inyección en situ en tiempo real de las partículas reactivas, permitiendo una aproximación eficiente y de bajo coste a la detección directa de materiales inyectados en el subsuelo.

5.2 Experimental

5.2.1 Preparación de muestras

Todas las muestras estudiadas se sintetizaron por el método de coprecipitación en condiciones de sobresaturación [31] utilizando hidróxido sódico (NaOH) como agente precipitante. Los productos químicos utilizados fueron suministrados por diversas casas comerciales con una pureza mínima del 95% y se utilizaron sin ser sometidos a ningún tratamiento de purificación (apéndice A). La carbonatación de las muestras por el CO₂ atmosférico se evitó, en la medida de lo posible, preparando las disoluciones con agua descarbonatada, hervida y por la que se burbujeó nitrógeno, manteniéndose una atmósfera de nitrógeno durante todas las etapas de síntesis y envejecimiento. La síntesis de las muestras Ca,Al-LDH se llevó a cabo en una cámara seca bajo atmósfera de nitrógeno para minimizar la influencia del CO₂ atmosférico. Todas las síntesis se llevaron a cabo a temperatura ambiente y pH 9 para la muestra Mg,Al-LDH o pH 11 para las muestras Ca,Al-LDH, manteniéndose estable e valor del pH mediante el uso de una bureta pH automática Crison 24. Se preparó una disolución 1 M de los cationes metálicos (relaciones molares Mg²⁺/Al³⁺=3:1; Ca²⁺/Al³⁺=2:1) y se dejó gotear a una velocidad de 1 mL/min utilizando una bomba peristáltica, sobre 100 mL de una disolución que contenía diferentes cantidades de la sal disódica de la fluoresceína. Una vez se completó la adición, las muestras se envejecieron en las aguas madres durante 1 día (Mg,Al-LDH) o seis días (Ca,Al-LDH) a temperatura ambiente, al tiempo que eran agitadas magnéticamente. Estos distintos tiempos de envejecimiento se seleccionaron a partir de datos existentes en la bibliografía [32-39] y los resultados propios sobre la síntesis de estos y materiales similares descrita en capítulos anteriores [8,14]. Estos datos indican la formación de estructuras tipo hidrotalcita perfectamente definidas utilizando tiempos de envejecimiento incluso inferiores a 24 h [8,32,33]. Generalmente la síntesis de los LDHs siguiendo el procedimiento de coprecipitación se lleva a cabo a temperaturas por encima de la ambiente [34,35]. Sin embargo, el uso de temperaturas altas durante la preparación de sistemas Ca,Al-LDH puede favorecer la formación de otros productos, como hidrogrosularia, un granate de calcio y aluminio [36-39]. Por tanto, la síntesis de las muestras Ca,Al-LDH se llevó a cabo a temperatura ambiente, pero prolongando el tiempo de envejecimiento. Tras éste, todas las muestras se centrifugaron y lavaron con agua destilada descarbonatada y se secaron en una estufa a 45 °C al aire durante 24 h.

Antes de comenzar la síntesis la disolución del anión que contenía la sal disódica de la fluoresceína disuelta en agua, mostraba una ligera fluorescencia amarillo-verdosa, típica de disoluciones diluidas de fluoresceína. Tras la adición de la disolución de cationes, la fluorescencia desapareció y la suspensión

del LDH mostraba un aspecto lechoso, con una coloración amarillo-anaranjada oscura. A continuación la suspensión se distribuyó en cuatro tubos de vidrio y se centrifugó para separar el sólido de la disolución, donde quedaría la fluoresceína si ésta se encontraba débilmente adsorbida sobre la superficie de las partículas. Sólo la fase sólida presentaba dicha coloración amarillo-anaranjada oscura. El líquido separado por centrifugación era claro y no mostraba ningún tipo de fluorescencia.

En base a experimentos previos, llevados a cabo para determinar la cantidad mínima de fluoresceína necesaria para que las partículas presentasen fluorescencia detectable tanto por los equipos en el laboratorio como en los experimentos de campo, se decidió incorporar sólo esas pequeñas concentraciones necesarias para dicha observación. Es decir, no es de esperar que las moléculas de fluoresceína (o de su anión divalente) resultasen intercaladas en el espacio interlaminar de los LDH, sino que resultasen simplemente adsorbidas sobre la superficie externa de las partículas del LDH.

Se prepararon un total de cuatro muestras con distintas cantidades de fluoresceína. Las muestras se han designado indicando la composición de cationes de las láminas principales, como MA-fluoX o CA-fluoX, donde X indica el porcentaje de la cantidad estequiométrica (para compensar la carga positiva de las láminas originada por la presencia de los cationes Al^{3+}) de la sal disódica de la fluoresceína incorporada. Por ejemplo, CA-fluo1 corresponde a un LDH con Ca^{2+} y Al^{3+} en las láminas principales que contienen el 1% de la cantidad estequiométrica del sal disódica de fluoresceína.

5.2.2 Métodos de caracterización

La composición química de las muestras estudiadas se determinó por espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente, ICP-OES, en un equipo de Ciro Vision Spectro (Kleve, Alemania) equipado con un detector semiconductor (CCD); se utilizaron referencias (SEL-11, Spoi17) para su calibrado. Una porción de 20 mg de muestra se disolvió en 0.77 mL de HNO_3 (65%, Suprapur®, Merck, Darmstadt, Alemania) y se llevó hasta 100 mL con agua ultrapura (milliQ). Se tomaron 2 mL de esta disolución y se filtraron utilizando filtros de membrana de acetato de celulosa con poros de 0.2 mm de diámetro (Advantec®, Toyo Roshi Kaisha Lt., Tokio, Japón) y se diluyeron con 10 mL más de la disolución de referencia (agua ultrapura con 0.5% HNO_3). Las medidas se llevaron a cabo en doble triplicados para cada disolución del correspondiente LDH. En caso necesario se llevaron a cabo diluciones adicionales.

El estudio de las fases cristalinas en las muestras preparadas se llevó a cabo mediante difracción en polvo de rayos X (PXRD) en un equipo D5000 de Bruker (Billerica, MA, Estados Unidos de América) con geometría 2θ equipado con un tubo de rayos X de Cu ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) con una potencia de 1200 W y equipado con un filtro de Ni. Los diagramas de difracción de rayos X se registraron en el intervalo $2-70^\circ$ (2θ) con un paso de 0.05° (2θ) y un tiempo de toma de datos de 1.5 s por paso.

Los análisis termogravimétricos (TG) y térmico diferencial (DTA) se llevaron a cabo de forma simultánea en un equipo SDT Q600 (TA Instruments, New Castle, DE, Estados Unidos de América) utilizando $\gamma-Al_2O_3$, previamente calcinada durante una noche a $1200^\circ C$ en aire, como referencia para

los estudios de DTA. Las muestras se calentaron hasta 900 °C a una velocidad lineal de 5 °C/min bajo un flujo de oxígeno (50 mL/min). Los gases y vapores liberados durante el proceso de calentamiento se analizaron simultáneamente al análisis térmico en un espectrómetro de masas (MS, ThermoStar GSD 301 T2, Pfeiffer Vacuum, Aßlar, Alemania) acoplado al equipo de análisis térmico.

Los espectros FTIR se registraron en un espectrómetro FTIR Spectrum Two de Perkin Elmer (Waltham, MA, Estados Unidos de América) utilizando software comercial suministrado también por Perkin Elmer. Las muestras se prepararon por el método de las pastillas de KBr. Los espectros FTIR se registraron en el intervalo 4000-400 cm^{-1} , promediando 20 barridos para mejorar la relación señal/ruido, con una resolución nominal de 4 cm^{-1} .

Los espectros UV-VIS se registraron en un espectrofotómetro de Perkin Elmer (Waltham, MA, Estados Unidos de América). Se utilizaron cubetas de cuarzo con un camino óptico de 10 mm. Tras registrar el espectro de una disolución de la sal disódica de la fluoresceína, se eligió la longitud de onda de 525 nm para el seguimiento de la concentración de dicho compuesto en la disolución, siguiendo la ley de Lambert-Beer.

Se registraron también las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C para determinar las áreas superficiales específicas de los materiales preparados, utilizando un equipo Gemini VII 2390 t (Micromeritics, Norcross, GA, Estados Unidos de América) calibrado con helio. Una porción de 0.1 g de muestra se pretrató a 110 °C durante 2 h en flujo de nitrógeno (30 mL/min) en un equipo FlowPrep 060 también de Micromeritics, para eliminar las especies débilmente adsorbidas. El área superficial específica se determinó mediante el procedimiento de Brunauer-Emmett-Teller, BET [40].

La distribución de tamaños de las partículas de los sólidos preparados se determinó mediante difracción láser en un equipo Mastersizer 2000 (Malvern, Malvern, Reino Unido) con software proporcionado por la misma casa suministradora, de acuerdo con la norma ISO 13320. Las muestras se dispersaron en agua, se agitaron a 800 rpm y se bombearon (2050 rpm) a la unidad de medida. En la misma, la intensidad de la luz dispersada por las partículas dispersas en agua se midió para longitudes de onda de 632.8 nm (rojo, láser de He-Ne) y 470 nm (azul, LED). Los datos fueron analizados para calcular el tamaño de las partículas responsables de la figura de difracción; todos los cálculos están basados en la teoría de Fraunhofer y Mie [41,42]. Las muestras se desagregaron *in situ* mediante la aplicación de ultrasonidos por 5, 10 o 15 segundos.

5.2.3 Trazabilidad de LDHs fluorescentes utilizando el perfilador óptico de imagen (OIP).

Los estudios preliminares con las muestras sintetizadas se realizaron en una unidad de valoración en Dinamarca. Para simular el seguimiento de las partículas inyectadas, éstas se dispusieron tanto en agua de subsuelo sintética como en un medio arenoso y se evaluó su fluorescencia utilizando un equipo OIP-G de Geoprobe Systems®. Este equipo utiliza un diodo emisor de luz (LED) de alta intensidad, que emite radiación monocromática con una longitud de onda de 520 nm. Una cantidad de 5 mg de partículas se colocaron en cubetas de cuarzo y se suspendieron en 4 mL de agua de subsuelo sintética que contenía

120 mg/L Ca^{2+} , 20 mg/L Mg^{2+} , 20 mg/L Na^+ , 340 mg/L HCO_3^- , 30.8 mg/L Cl^- y 99 mg/L SO_4^{2-} a un pH de 8. Otras dos medidas se realizaron añadiendo arena de cuarzo limpia (con un contenido en SiO_2 superior al 96% y tamaño medio de grano entre 0.18 y 0.71 mm) a la mezcla del agua sintética y las partículas fluorescentes para simular las condiciones del subsuelo. Las cubetas se colocaron en un soporte para cubetas no fluorescente, de color negro, para evitar cualquier contaminación en la medida por efecto de la luz ambiente durante las medidas, y se colocó directamente en la ventana de medida del equipo OIP para optimizar las medidas y la calidad de los datos obtenidos. La descripción detallada del equipo OIP y de la metodología utilizada se ha descrito anteriormente en la bibliografía [43].

5.3 Resultados y discusión

5.3.4 Caracterización de los materiales sintetizados

5.3.4.1 Análisis químico elemental

Los datos de análisis químico elemental para Ca, Mg, Al, Na y las relaciones molares Mg/Al y Ca/Al para todas las muestras preparadas se incluyen en la Tabla 5.1. Aunque el sodio no forma parte de la composición de las muestras preparadas, se analizó para identificar la posible existencia de impurezas en las muestras preparadas por un lavado insuficiente de las mismas.

Las relaciones molares medidas resultaron ligeramente inferiores a las esperadas, de acuerdo con las cantidades de reactivos añadidos al medio de reacción. La relación molar Mg/Al para la muestra MA-fluo2 fue aceptablemente próxima al valor esperado de 3, con una desviación del 8%. La relación molar Ca/Al para las muestras Ca,Al-LDH fueron próximas al valor esperado de 2, mientras que la muestra CA-fluo0.2 presentaba la máxima desviación, que alcanzaba un valor del 15%. Sin embargo, estos valores resultan aceptables dentro de los objetivos del estudio que aquí se ha llevado a cabo y se encuentran, aceptablemente, dentro del rango habitualmente aceptado para la formación de fases tipo hidrotalcita y tipo hidrocalumita [44,45]. Dado que la cantidad de fluoresceína utilizada (es decir, añadida al medio de reacción durante la síntesis de las muestras) estaba muy por debajo del valor estequiométrico para compensar la carga positiva de las láminas, era de esperar que otros aniones existentes en el medio, es decir, los aniones nitrato procedentes de las sales utilizadas como reactivos de los cationes metálicos, resultasen intercalados en el sólido con dicho fin.

Tabla 5.1 Resultados de análisis químico elemental, indicados como porcentaje en masa, de las muestras sintetizadas y relaciones molares para los cationes laminares. Los valores se han redondeado a dos cifras decimales.

Muestra	Ca	Mg	Al	Na	Mg/Al	Ca/Al
MA-fluo2		20.86	8.44	0.62	2.74	
CA-fluo2	12.11		4.52	0.65		1.80
CA-fluo1	12.00		4.72	0.78		1.71
CA-fluo0.2	12.61		5.05			1.68

5.3.4.2 Difracción de rayos X en polvo

Los diagramas de difracción de rayos X en polvo de las muestras se incluyen en la Figura 5.2. Todas las muestras presentaban diagramas de difracción típicos de hidróxidos dobles laminares con estructuras tipo hidrotalcita o tipo hidrocalumita.

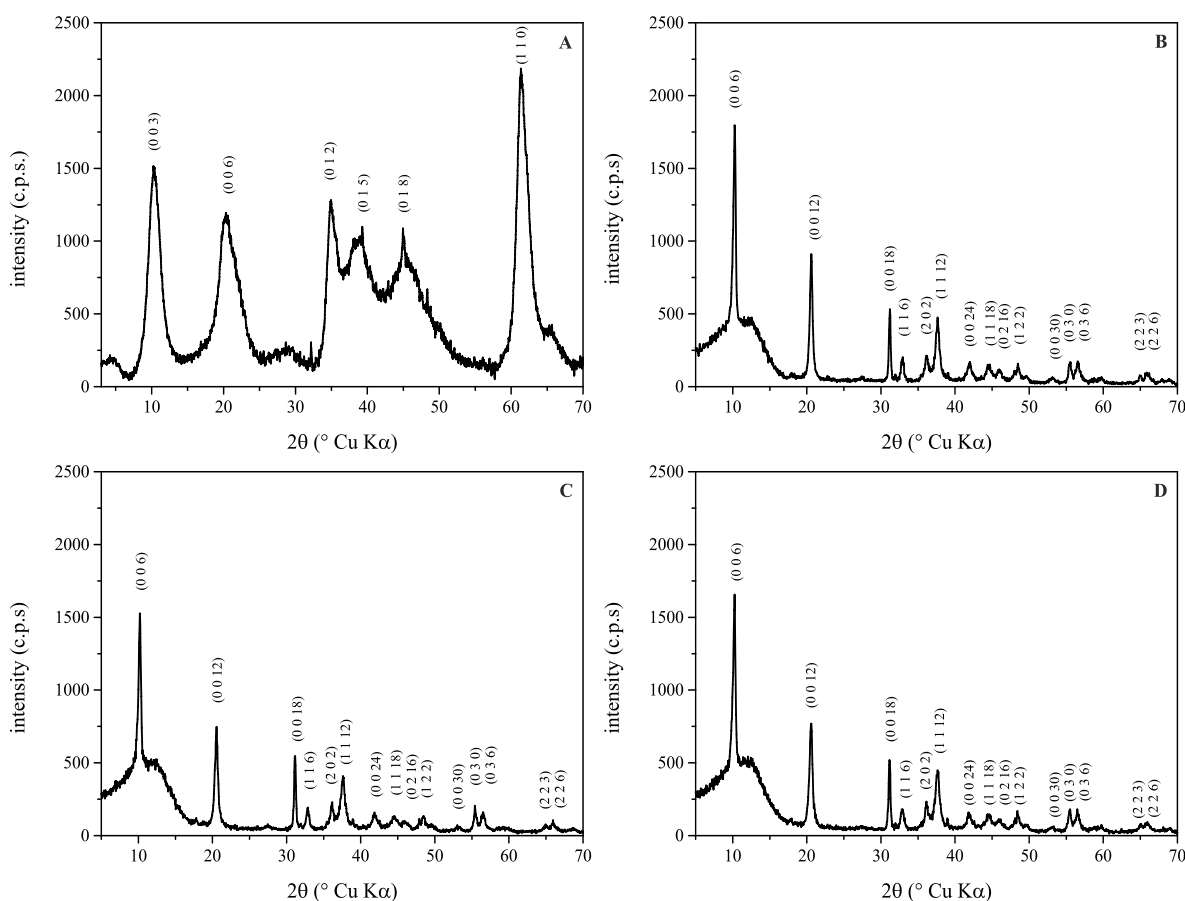


Figura 5.2 Diagramas de difracción de rayos X en polvo de las muestras con fluoresceína. MA-fluo2 (A),

El diagrama de la muestra MA-fluo2 (Figura 5.2, A) presenta un primer máximo de difracción a 10.3° (2θ), al que corresponde un valor de espaciado de 8.5 \AA , originado por la reflexión de los planos (003) de la estructura tipo hidrotalcita, con un apilamiento romboédrico 3R de las láminas principales [27,44]. El valor del parámetro reticular c a tres veces el espaciado de este pico, resultando un valor de $c=25.63 \text{ \AA}$. Por su parte, el valor del parámetro reticular a corresponde al doble del espaciado del pico originado por la reflexión de los planos (110), que en este caso se registra a 60.7° (2θ), obteniendo un valor de $a=3.05 \text{ \AA}$. Aunque la intensidad de esta reflexión parece ser anormalmente elevada, existen estudios previos en la bibliografía que muestran también una intensidad muy elevada para el mismo [46-48]. El espaciado del pico debido a la reflexión por los planos (110) corresponde a la mitad de la distancia media entre dos cationes vecinos en una lámina tipo brucita. Comparado con los datos publicados para hidrotalcita intercalada con carbonato [8,44], que es el análogo natural, el valor aquí obtenido para el

parámetro reticular a presenta un valor prácticamente coincidente, mientras que el valor del parámetro c era ligeramente mayor, indicando un ligero aumento del espaciado interlaminar.

Los máximos de difracción registrados en este diagrama coinciden en gran medida con los de un sistema Mg,Al-LDH con nitrato intercalado; solamente el pico muy débil registrado a 5° (2θ) no puede adscribirse a esta fase. Los datos existentes en algunos trabajos previos [27,29] indican que en muestras en las que la fluoresceína está intercalada el espaciado interlaminar es de 12 o 17 Å, lo que correspondería a un primer máximo de difracción a 7 o 5° (2θ), respectivamente.

La molécula de fluoresceína es prácticamente plana con forma triangular con una base de 9.1 Å, una altura de 9.8 Å, y una altura del grupo fenileno de 5.7 Å, lo que definiría el valor de espaciado en caso de que el anión fluoresceína resultase intercalado. La altura del espacio interlaminar en una estructura tipo brucita es de 4.8 Å [44,49,50]. El espaciado medido para ese primer máximo de difracción, débil, a 5° (2θ) es ligeramente mayor que la suma de ambos valores (altura del espaciado interlaminar en la estructura tipo brucita y altura del grupo fenileno), por lo que sería posible que se haya formado una pequeña cantidad de una nueva fase con el anión divalente de la fluoresceína intercalado. La orientación de esos aniones en la interlámina de los LDHs es un tema abierto de discusión todavía en la bibliografía, y diversos grupos de investigación han propuesto diversos modelos [27,29], con valores para el espaciado de la difracción correspondiente de 12 Å [29] o 16.5 Å [27] para LDHs con el anión divalente de la fluoresceína intercalado formando una bicapa. Si el pico registrado en nuestro estudio a 5° (2θ) es debido a una fase que contiene también el anión divalente intercalado, el espaciado interlaminar resultaría 17.5 Å, prácticamente coincidente con el valor publicado por Lee et al. [29]. Debido a la cantidad tan baja de fluoresceína añadida al medio de reacción durante la preparación de la muestra la concentración de esta fase sería muy pequeña y, por tanto, sólo se registra el pico más intenso, correspondiente a la difracción por los planos (003).

Los diagramas de difracción de rayos X en polvo de las muestras Ca,Al-LDH (Figura 5.2, B-D), son muy parecidos entre sí. Todos presentan un primer pico próximo a 10° (2θ), al que corresponde un espaciado de 8.6 Å, que en este caso corresponde a la difracción por los planos (006) de la estructura tipo hidrocalumita, con un apilamiento 6R de las láminas principales [45,51]. Por lo tanto, el valor del parámetro reticular c corresponde a seis veces el espaciado de este primer pico. Los valores obtenidos para las muestras Ca,Al-LDH estudiadas eran muy similares entre sí, lo que indica que no existen cambios estructurales debido a la presencia de la fluoresceína. El valor del parámetro reticular a , sin embargo, sí que difiere apreciablemente del valor calculado para la muestra MA-fluo2. Debido a la inserción del catión Ca^{2+} , de tamaño mayor que el del catión Mg^{2+} , en la estructura de la hidrocalumita, la lámina principal se deforma ligeramente y aumentan las distancias entre cationes vecinos [45,51]. El valor calculado para nuestras muestras fue de 5.75 Å, prácticamente coincidente con el valor recogido en la bibliografía, 5.72 Å [45,52].

Debe señalarse que los difractogramas de todas las muestras Ca,Al-LDH presentaban un pico muy ancho próximo al primer pico, indicando defectos de apilamiento [53]. De forma similar a lo observado para la muestra Mg,Al-LDH, los valores de c para las muestras Ca,Al-LDH resultan ligeramente superiores al valor indicado en la bibliografía para la hidrocalumita natural, 11.4° (2θ), correspondiente a un espaciado de 7.7 \AA [45,52], sugiriendo un ligero ensanchamiento del espacio interlaminar. Debe señalarse que los valores calculados para los espaciados interlaminares no coinciden con los publicados por Cosantino et al. [27] y Lee et al. [29] para compuestos tipo hidrotalcita con fluoresceína intercalada. Por el contrario, los valores están en concordancia con los publicados por Tanaka et al. [28] para LDHs de Mg,Al-LDH con pequeñas cantidades de fluoresceína intercalada, Estos autores proponen que se pueden intercalar pequeñas cantidades del anión divalente de la fluoresceína formando una monocapa intercalada, o bien puede resultar adsorbido sobre la superficie externa de las partículas [28]. En ambos casos el espaciado interlaminar resultaría similar al de LDHs con nitrato intercalado, como se encuentra en el presente estudio con las muestras Ca,Al-LDH. Debido a la proximidad entre la posición del pico principal (001) de un LDH de Ca,Al-LDH con nitrato intercalado con fluoresceína adsorbida sobre la superficie externa de los cristales, y de un LDH de Ca,Al-LDH con pequeñas cantidades de fluoresceína en la interlámina, tal y como describe Tanaka et al. [28], no es posible distinguir inequívocamente entre estas dos posibles estructuras mediante PXRD.

Los difractogramas de las muestras sintetizadas presentaban máximos de difracción relativamente anchos para el caso de la muestra MA-fluo2, pero, sin embargo, picos muy agudos e intensos en los difractogramas de las muestras Ca,Al-LDH, indicando diferentes tamaños de cristalito. Los valores calculados para el tamaño de cristalito para todas las muestras estudiadas se incluyen en la Tabla 5.2. Estos valores se han calculado mediante la ecuación de Scherrer [53], a partir de la posición y anchura a altura mitad del primer pico (a menor valor de ángulo de difracción) registrado en el difractograma de cada muestra, dado que éste es el pico que corresponde al máximo espaciado a lo largo de la dirección cristalográfica c en los LDH.

Tabla 5.2 Parámetros reticulares (\AA) y tamaño medio de cristalito (D , \AA) de las muestras sintetizadas.

Muestra	a	c'	c	D
MA-fluo2	3.05	8.54	25.63	130
CA-fluo2	5.73	8.58	51.49	790
CA-fluo1	5.75	5.67	51.99	735
CA-fluo0.2	5.74	8.62	51.73	1040

A partir de los datos en la bibliografía [8,14,32,33], se seleccionaron tiempos de envejecimiento relativamente largos, con objeto de obtener sólidos bien cristalizados y de fácil identificación por técnicas de difracción. En el caso de un inyección de estos materiales en el subsuelo podrían

seleccionarse tiempos de envejecimiento más cortos, para así obtener partículas de menor tamaño, dado que es de esperar que sean más reactivas y, además, se consumiría menos tiempo en las etapas de preparación y envejecimiento, un parámetro importante desde el punto de vista económico en el caso de escalado de la síntesis. Los diferentes tamaños cristalinos de las muestras deben ser consecuencia de los diferentes tiempos de envejecimiento utilizados, un día para la muestra Mg,Al-LDH y seis días para las muestras Ca,Al-LDH.

5.3.4.3 Análisis térmico y análisis de los gases y vapores desprendidos

La estabilidad térmica de todas las muestras se estudió mediante termogravimetría (TG) acoplada al análisis térmico diferencia (DTA). La espectrometría de masas (MS) se aplicó simultáneamente para analizar los gases y vapores desprendidos durante el proceso de calentamiento. En las Figuras 5.3 y 5.4 se incluyen las curvas de todas las muestras sintetizadas. Los resultados obtenidos indican una descomposición térmica en varias etapas consecutivas, dando lugar a un total de cuatro etapas de pérdida de masa, como es de esperar para materiales laminares con estructuras tipo hidrotalcita o hidrocalumita [54]. Las pérdidas de masa determinadas en cada etapa de descomposición para todas las muestras, así como los intervalos de temperatura de dichas etapas y la naturaleza de los gases y vapores desprendidos se incluyen en la Tabla 5.3.

La primera pérdida de masa para todas las muestras estudiadas puede asignarse a la eliminación de agua fisisorbida sobre la superficie externa de los cristales de los LDH, así como del agua interlaminar. Las curvas de DTA presentan picos endotérmicos muy intensos para la muestra Mg,Al-LDH (Figura 5.3, A) y picos endotérmicos de intensidad media para las muestras Ca,Al-LDH en el mismo intervalo de temperatura. Sin embargo, resulta sorprendente que el pico correspondiente al ion molecular de agua ($m/z=18$, H_2O^+) se registró de forma clara sólo en el caso de las muestras Ca,Al-LDH, pero en el caso de la muestra MA-fluo2 se trataba de un pico de muy baja intensidad. Al aumentar la temperatura, el comportamiento de la muestra MA-fluo2 y de las muestras Ca,Al-LDH resultó bastante distinto, por lo que se discutirán por separado para ambos conjuntos de muestras.

Para la muestra Mg,Al-LDH se registró una segunda pérdida de masa entre 195 y 420 °C debido a la descomposición de las especies interlaminares y la condensación de los grupos hidroxilo de las láminas y su eliminación en forma de vapor de agua, como confirman los resultados de MS. En estos espectros, se registraron señales a $m/z=18$ (H_2O^+), $m/z=44$ (CO_2^+) y $m/z=46$ (NO_2^+). El NO_2 proviene de la descomposición de los aniones nitrato interlaminares. El CO_2 puede provenir de la descomposición de la pequeña cantidad de fluoresceína que existe en esta muestra, de acuerdo con los resultados de PXRD, y que en las condiciones oxidantes en que se ha llevado a cabo la descomposición térmica, conduciría a la formación de CO_2 y de vapor de agua, cuya presencia también se detecta. Los espectros de masas, junto con el diagrama de DTA, que presenta dos efectos endotérmicos en este intervalo de temperatura, indican un proceso en varias etapas que implican reacciones consecutivas.

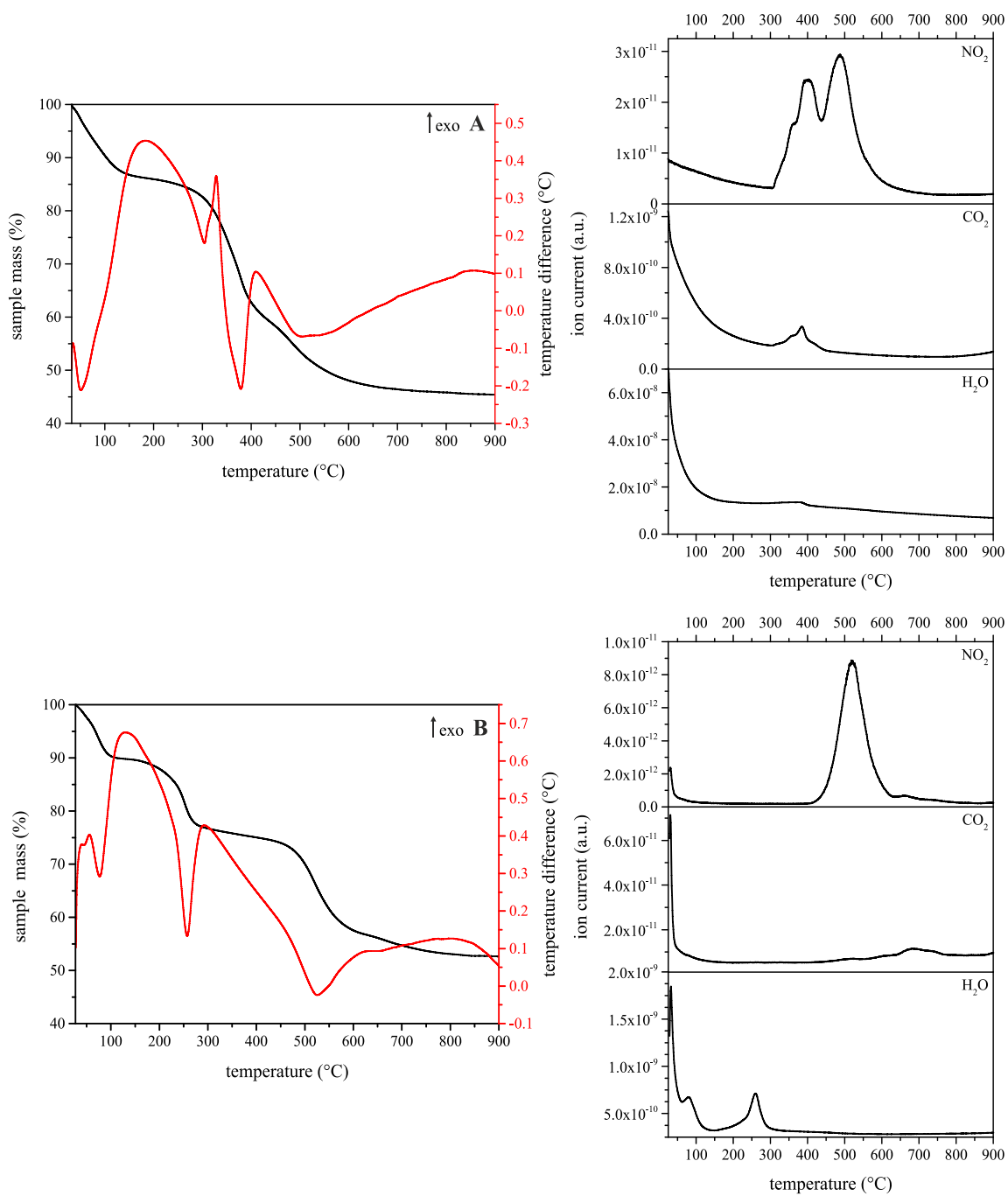


Figura 5.3 Análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y espectro de masas (TG-DTA-MS) de los gases y vapores desprendidos durante el estudio térmico de las muestras MA-fluo2 (A) y CA-fluo2 (B).

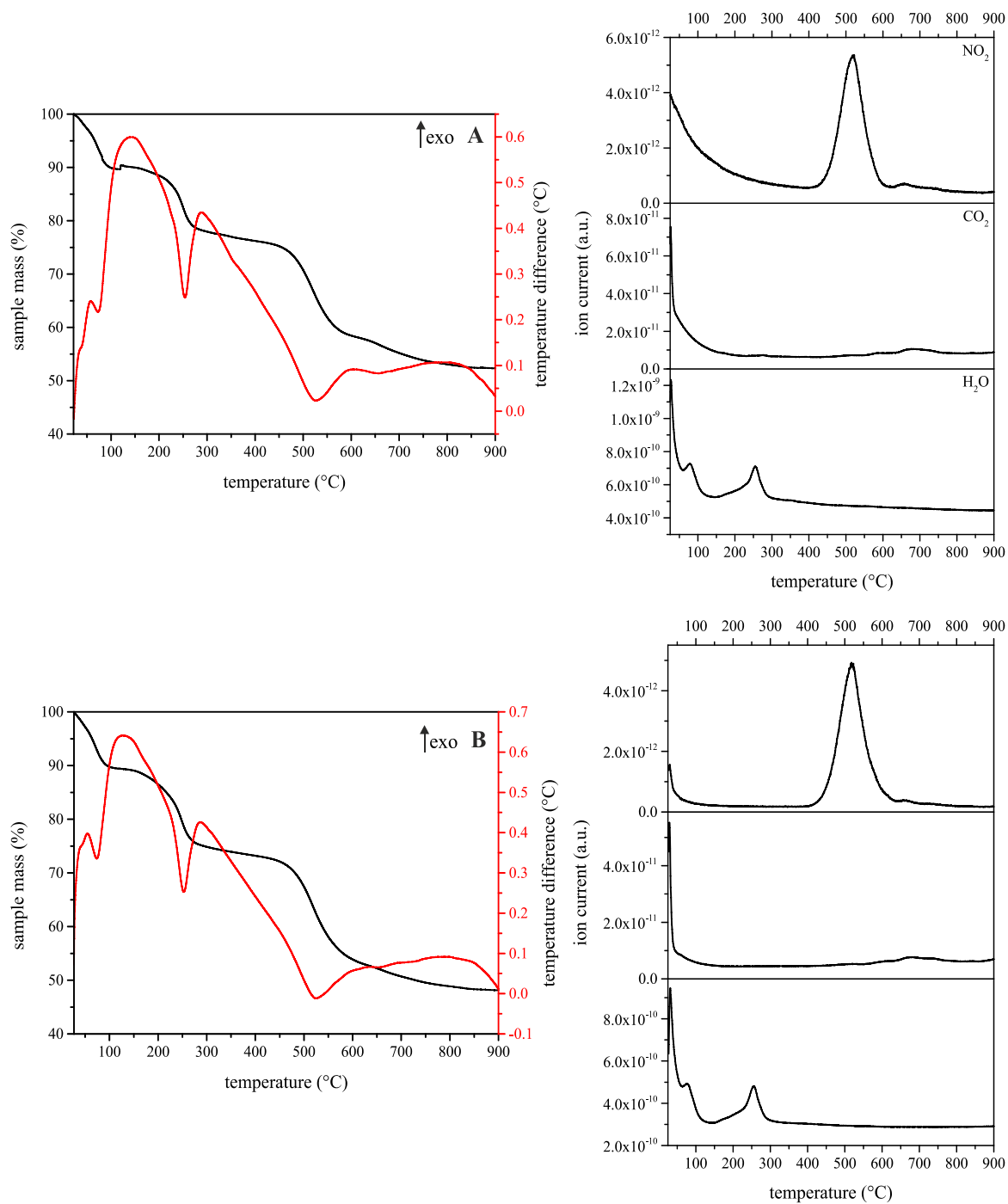


Figura 5.4 Análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y espectro de masas (TG-DTA-MS) de los gases y vapores desprendidos durante el estudio térmico de las muestras CA-fluo1 (A) y CA-fluo0.2 (B).

Tabla 5.3 Resumen de los datos de descomposición térmica para todas las muestras con fluoresceína.

Muestra	Evento	Pérdida de masa (%)	Intervalo de temperaturas (°C)	Gases y vapores desprendidos
MA-fluo2	I	14.0	25–195	H ₂ O
	II	25.7	195–423	CO ₂ , H ₂ O, NO ₂
	III	13.1	423–641	NO ₂
	IV	1.7	641–900	
	Total	54.5	25–900	
CA-fluo2	I	10.0	25–125	NO ₂ , H ₂ O
	II	12.6	125–309	H ₂ O
	III	19.7	309–620	NO ₂
	IV	4.2	620–900	CO ₂
	Total	46.5	25–900	
CA-fluo1	I	10.0	25–148	H ₂ O
	II	13.0	148–348	H ₂ O
	III	19.0	348–615	NO ₂
	IV	5.8	615–900	CO ₂
	Total	47.8	25–900	
CA-fluo0.2	I	10.6	25–125	H ₂ O
	II	15.5	125–352	H ₂ O
	III	20.9	352–624	NO ₂
	IV	4.9	624–900	CO ₂
	Total	51.9	25–900	

Al aumentar la temperatura hasta 640 °C se registra una tercera pérdida de masa importante que, según los datos de MS, deben corresponder a la eliminación de especies nitrato intercaladas. De hecho, el pico debido a especies NO₂⁺ que se registra en este intervalo de temperatura es más intenso que el que se registró en el intervalo de temperatura anterior. Por último, se registra un a pequeña pérdida de masa por encima de 640 °C. Es muy probable que corresponda a la eliminación de gases y vapores que se habían formado en las etapas previas de la descomposición, pero que habían quedado ocluidos dentro del sólido y que sólo resultan liberados a temperaturas muy altas [55].

La descomposición de la fluoresceína en un proceso de combustión debería dar lugar a un efecto exotérmico, pero debido a la pequeña cantidad de fluoresceína existente en esta muestra y que, probablemente, dicho proceso ocurre en un intervalo amplio de temperatura, el efecto exotérmico no se registra en la curva de DTA, o puede resulta cancelado por los intensos efectos endotérmicos que tienen lugar en el mismo intervalo de temperatura.

Para las muestras Ca,Al-LDH (Figura 5.3, B, y Figura 5.4) la segunda pérdida de masa se extiende hasta 350 °C y, al contrario que para el caso de la muestra Mg,Al-LDH, se debe a la condensación de los grupos hidroxilo de las láminas principales y su eliminación en forma de vapor de agua; en el espectro de masas se registra, para todas las muestras de esta serie, un pico no muy intenso a $m/z=18$ (H_2O^+). Las curvas de DTA presentaban efectos endotérmicos de intensidad media en este intervalo de temperatura. Al aumentar ésta hasta 625 °C se registró una tercera pérdida de masa, que muy probablemente se debe a la eliminación de los aniones nitrato intercalados, dado que los espectros de masas presentaban señales a $m/z=46$, debida al ion molecular NO_2^+ . Contrariamente a lo que ocurría en el caso de la muestra MA-fluo2 tanto los espectros de masas como las curvas de DTA de las muestras Ca,Al-LDH señalan que el nitrato se elimina en una sola etapa. Durante la cuarta y última pérdida de masa, por encima de 620 °C, los espectros de masas de las muestras Ca,Al-LDH presentaban el pico a $m/z=44$, debido a especies CO_2^+ , probablemente originados por la descomposición de la fluoresceína, aunque no se registró el pico que cabía esperar a $m/z=18$ (H_2O^+), dado que en dicha combustión también debe formarse vapor de agua.

Las fórmulas calculadas para los compuestos preparados, basadas en los resultados de análisis químico elemental mediante ICP-OES para los cationes metálicos (los datos de contenidos en porcentaje másico se indican en la Tabla 5.1) y en los resultados de TG-DTA-MS, se incluyen en la Tabla 5.4. Los valores de los contenidos en agua se han calculado a partir de las curvas TG. El contenido en nitrato indicado en las fórmulas es el necesario para compensar la carga eléctrica positiva de las láminas.

Tabla 5.4 Fórmulas químicas de las muestras sintetizadas con fluoresceína. Todos los valores se han redondeado a dos cifras decimales.

Muestra	Fórmula química
MA-fluo2	$[Mg_{0.73}Al_{0.27}(OH)_2](NO_3)_{0.13} \cdot 0.93H_2O$
CA-fluo2	$[Ca_{0.64}Al_{0.36}(OH)_2](NO_3)_{0.18} \cdot 0.74H_2O$
CA-fluo1	$[Ca_{0.63}Al_{0.37}(OH)_2](NO_3)_{0.18} \cdot 0.74H_2O$
CA-fluo0.2	$[Ca_{0.63}Al_{0.37}(OH)_2](NO_3)_{0.18} \cdot 0.80H_2O$

5.3.4.4 Espectroscopía FTIR

Todas las muestras preparadas se han estudiado también por espectroscopía FTIR. En todos los espectros se registran bandas de absorción que son características para materiales con estructura tipo hidrotalcita o tipo hidrocalumita. Estas bandas están originadas por las vibraciones de los grupos hidroxilo de las láminas principales y de la interlámina, los aniones intercalados y las vibraciones reticulares de las láminas principales [56-60]. Los espectros están incluidos en las 5.5 y 5.6.

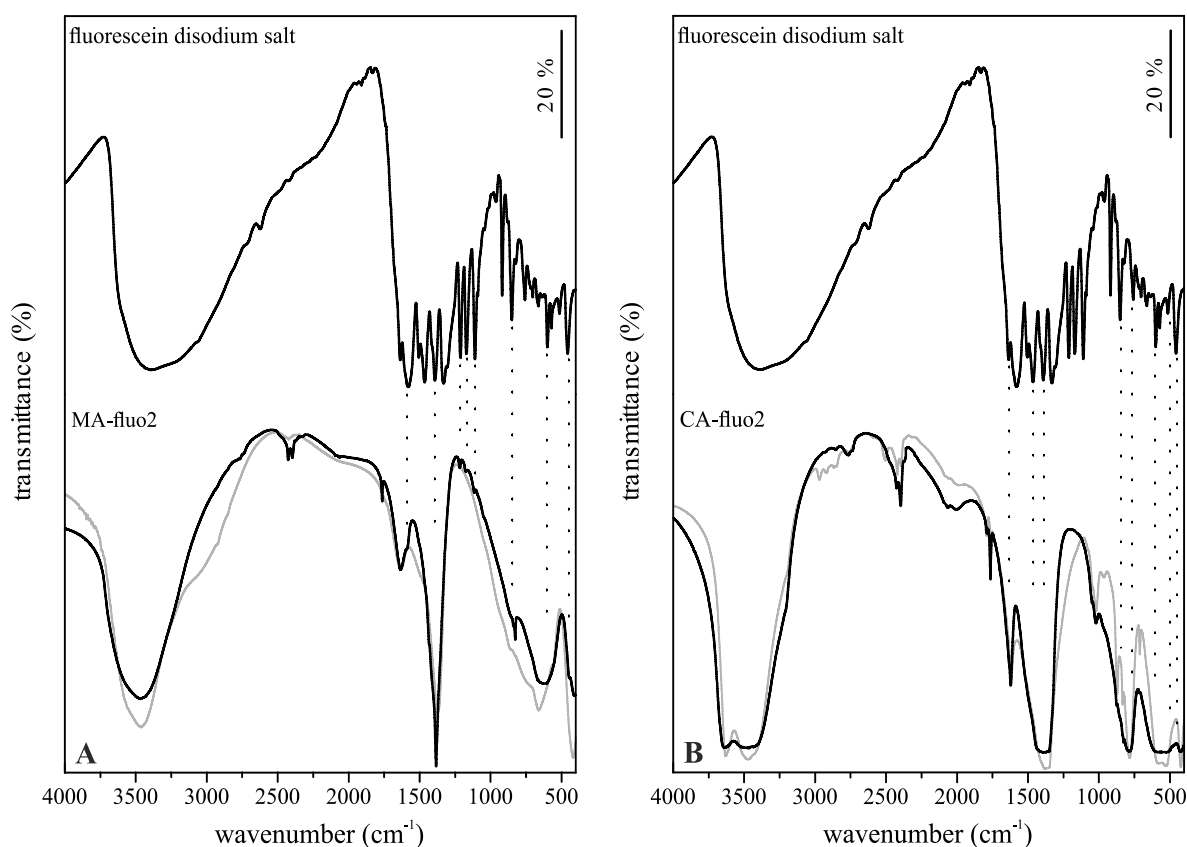


Figura 5.5 Espectros FTIR de la sal disódica de la fluoresceína y de las muestras MA-fluo2 (A) y CA-fluo2 (B). Se incluye como referencia el espectro de una muestra MA-CO₃. Las líneas discontinuas indican las bandas de absorción debidas a las vibraciones del anión divalente de la fluoresceína.

Para la muestra MA-fluo2 se registra una banda de absorción relativamente ancha entre 3680 cm^{-1} y 3380 cm^{-1} , debida a los modos de tensión de los grupos hidroxilo, tanto de la interlámina (moléculas de agua) como de las láminas principales. El ensanchamiento de esta banda se debe a la existencia de enlaces de hidrógeno entre estas especies [57]. Las vibraciones de los grupos hidroxilo de la lámina principal original la banda a 3640 cm^{-1} y las de las moléculas de agua dan lugar a la segunda componente de esta banda ancha, entre 3500-3425 cm^{-1} .

Todos los espectros presentan bandas de absorción intensas a 1380 cm^{-1} , muy probablemente originadas por el modo de tensión ν_3 de los aniones nitrato intercalados [56,58,60,62]. Las bandas que se registran por debajo de 750 cm^{-1} pueden asignarse a las vibraciones de deformación angular de las unidades metal-OH en las láminas principales [56,58,60,62]. La vibración de los modos traslacionales metal-hidroxilo en la red cristalina dan lugar a las bandas que se registran por debajo de 700 cm^{-1} [56,57]. En todas las figuras que incluyen los espectros FTIR de las muestras preparadas, se ha incluido también el espectro de la sal disódica de la fluoresceína, que presenta una serie de bandas de absorción entre 1600 cm^{-1} y 500 cm^{-1} , con objeto de poder identificar de forma fácil, si en los espectros de las muestras se identifica alguna banda que pueda ser asociada a dicha especie química.

Los espectros de las muestras preparadas mostraban sólo bandas muy débiles que podían ser asignadas sin duda alguna a dicho dianión, como cabía esperar dada la poca carga de fluoresceína que contienen las muestras. El pico más intenso en esta región se registra a 1380 cm^{-1} , que se debe al modo ν_3 del anión nitrato intercalado [62]. Los espectros son muy parecidos en todos los casos a los de las muestras de referencia Mg,Al-LDH y Ca,Al-LDH con carbonato intercalado (representados con líneas grises en estas figuras). El doblete registrado en algunos espectros alrededor de $2300\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$ se debe asignar a una cancelación incompleta de la banda del CO_2 atmosférico.

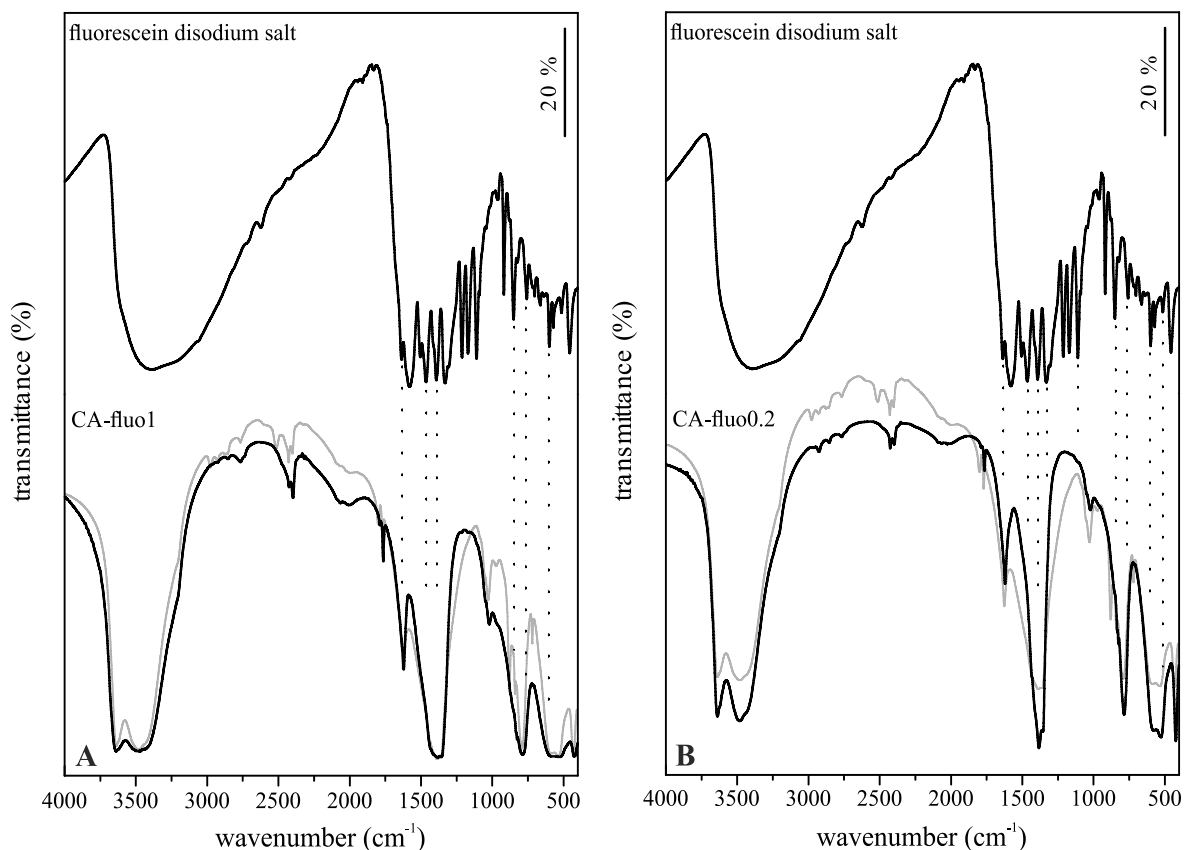


Figura 5.6 Espectros FTIR de la sal disódica de la fluoresceína y de las muestras CA-fluo1 (A) y CA-fluo0.2 (B). Se incluye como referencia el espectro de una muestra CA-CO₃. Las líneas discontinuas indican las bandas de absorción debidas a las vibraciones del anión divalente de la fluoresceína.

5.3.4.5 Pruebas de estabilidad del pigmento fluorescente

Se llevaron a cabo una serie de ensayos para evaluar la estabilidad de la fluoresceína, dado que si se libera con facilidad de la superficie su utilidad como trazador de partículas inyectadas en el subsuelo resultará notablemente afectada. Para ello, pequeñas porciones de las muestras secas con fluoresceína se dispusieron en botellas de vidrio, que se rellenaron con agua descarbonatada y desionizada, a pH 7. Tras 24 horas, el líquido se sustituyó por agua fresca y se registró el espectro UV-VIS del líquido retirado de las botellas; las muestras se dejaron en suspensión durante seis meses. Se registró periódicamente el espectro UV-vis del líquido sobrenadante para identificar los posibles cambios en la concentración de fluoresceína. Sin embargo, se comprobó que la concentración de fluoresceína en dicho líquido

sobrenadante se mantenía constante y con valores muy bajos (con valores próximos al límite de detección) durante todo el tiempo del ensayo, lo cual confirmó que el enlace entre la fluoresceína y las partículas es relativamente fuerte.

5.3.4.6 Estudio de la capacidad fluorescente

Una vez establecida la estabilidad y permanencia de la fluoresceína adsorbida sobre la superficie externa de los cristales de los LDH preparados, todas las muestras se examinaron bajo luz ultravioleta A (400.315 nm) para confirmar su capacidad fluorescente. A modo de ejemplo, en la Figura 5.7 se incluyen fotografías de estas pruebas llevadas a cabo con la muestra CA-fluo0.2, la muestra con menor contenido en fluoresceína de entre todas las estudiadas.

Bajo luz visible, los LDH con fluoresceína no presentaban ningún tipo de fluorescencia; la muestra seca presentaba un color anaranjado, mucho más claro cuanto menor contenido en fluoresceína tenía la muestra. Bajo luz ultravioleta A la muestra en polvo presentaba una fluorescencia amarilla. En suspensión las partículas individuales de LDH podían identificarse fácilmente, debido a su intensa fluorescencia de color amarilla-verdoso; el líquido sobrenadante no presentaba fluorescencia. Una pequeña cantidad, tan sólo un número muy reducido de partículas de la sal disódica de la fluoresceína se dispersaron en agua para comparar su fluorescencia con la de las partículas de LDH aquí estudiadas. Bajo luz visible la disolución tenía un color amarillento oscuro, con una fluorescencia verde en la superficie del agua. Bajo luz ultravioleta A la disolución de fluoresceína mostraba una fluorescencia amarillento verdosa típica de bajas concentraciones del pigmento en agua. Se observaron algunas líneas fluorescentes debido a la rápida disolución de la sal disódica de la fluoresceína. Dado que tanto los LDH fluorescentes como la disolución de fluoresceína mostraban una fluorescencia similar tras ser excitadas con luz ultravioleta A (400-315 nm), puede proponerse que la adsorción o incorporación de la fluoresceína sobre la superficie externa de las partículas de los LDH no tiene influencia alguna sobre la capacidad fluorescente del pigmento.

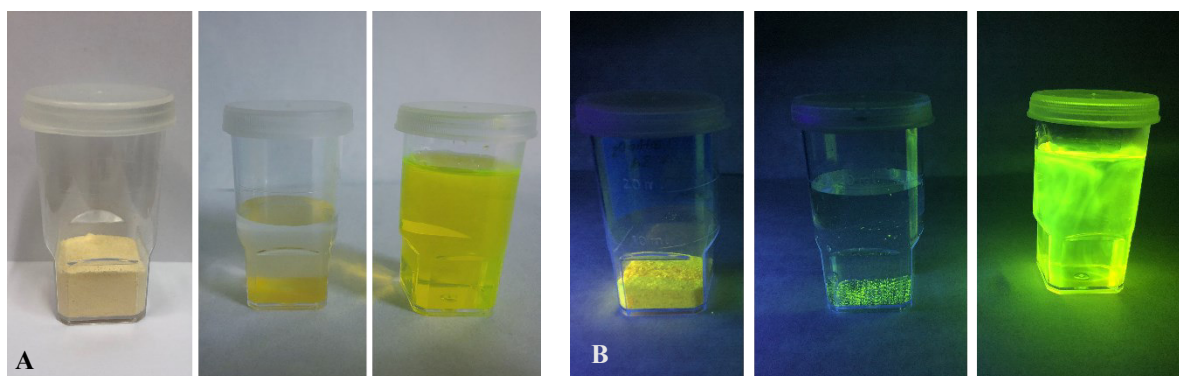


Figura 5.7 Estudio de la capacidad fluorescente de la muestra CA-fluo0.2 bajo luz visible (A) y bajo luz ultravioleta A (B). De izquierda a derecha en cada panel: CA-fluo0.2 sólido, en suspensión y disolución del sal disódico de fluoresceína.

5.3.4.7 Distribución de tamaño de las partículas

La distribución de tamaños de las partículas para las muestras MA-fluo2, CA-fluo2, y CA-fluo0.2 se estudió tanto en las muestras secas (denominadas a partir de aquí con su nombre y el sufijo “dry”) como de las muestras que, tras su síntesis, se mantuvieron en suspensión en las aguas madre (designadas con su nombre original y el sufijo “wet”), con objeto de estudiar también el efecto del secado y de la cantidad de fluoresceína incorporada sobre la distribución de dichos tamaños de partícula. Las curvas se incluyen en la Figura 5.8.

Las curvas para la muestra MA-fluo2-dry (Figura 5.8, A), indican un máximo a unos 340 μm con una rápida disminución de la curva para valores superiores al del máximo. Para valores por debajo del máximo la progresión de la curva es más pausada, revelando además la presencia de hombros a unos 35 y 3 μm . Al aumentar el tiempo de tratamiento con ultrasonidos surge un nuevo máximo a unos 40 μm con un hombro a 6 μm , al tiempo que disminuye acusadamente la intensidad del primer máximo registrado para la muestra no sometida a tratamiento con ultrasonidos.

Las curvas para la muestra MA-fluo2-wet (Figura 5.8, B) son muy distintas de las registradas para el material seco. Antes de la aplicación de ultrasonidos se registra un máximo a unos 7 μm , con una disminución marcada de la intensidad de la curva a ambos lados del máximo; también se registran máximos débiles a 60, 340 y 1180 μm . El tratamiento con ultrasonidos durante 15 minutos conduce a una disminución en la intensidad del máximo principal a 7 μm , acompañado de la aparición de un hombro a 3 μm . El segundo máximo se desplaza hasta 85 μm , mientras que el tercero y el cuarto aparecen como un único máximo a unos 510 μm ; además, se registra también un pequeño hombro a 1350 μm .

La curva para la muestra CA-fluo2-dry (Figura 5.8, C) sin tratamiento con ultrasonidos presenta dos máximos a 65 y 290 μm , con una disminución rápida de la altura de la curva en el lado de mayores tamaños de partícula, mientras que en el lado de menores tamaños de partícula la disminución de intensidad es menos acusada. Tras 5 min bajo tratamiento con ultrasonidos el máximo a 65 μm desaparece y el que originalmente se registraba a 290 μm se desplaza hasta 440 μm , con un hombro débil a 1170 μm . Aparece un pico intenso a 37 μm con hombros débiles a 5 y 0.5 μm . Al prolongar el tiempo de tratamiento con ultrasonidos el máximo por encima de 100 μm desaparece y el que se registraba a 37 μm se desplaza hasta 30 μm , mostrando todavía los hombros débiles antes mencionados.

Al igual que ocurría en el caso de la muestra anterior, la curva para la muestra CA-fluo2-wet (Figura 5.8, D) difiere sustancialmente de la curva para la muestra seca: presenta una distribución monomodal de tamaños de partícula, con el máximo a 7 μm , que se desplaza hasta 6 μm al prolongar el tiempo de tratamiento con ultrasonidos, pero sin que, en este caso, se desarrollen nuevos máximos. Estos datos de nuevo apoyan la importancia de la etapa de secado para la formación de partículas grandes, de difícil desagregación por el tratamiento con ultrasonidos.

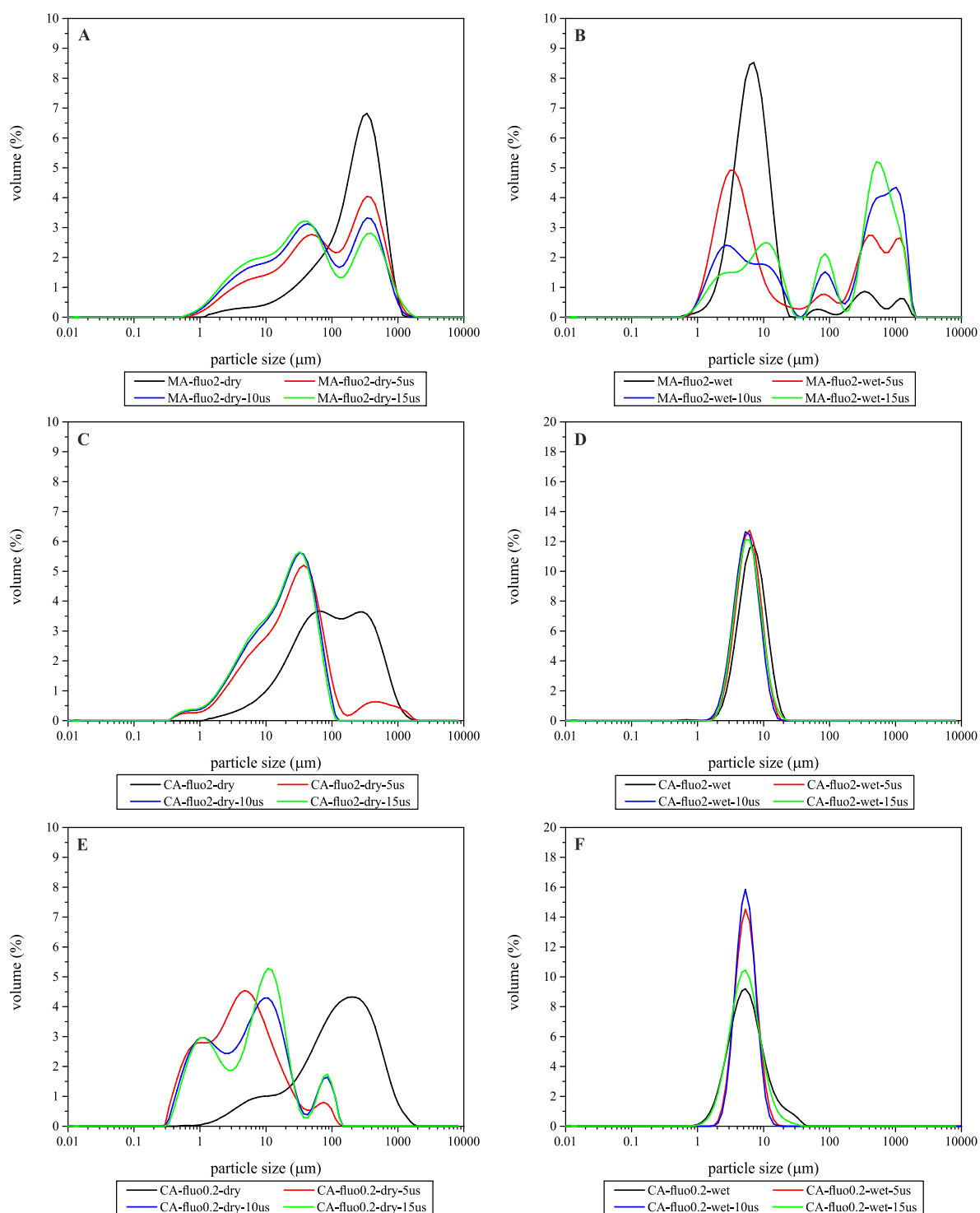


Figura 5.8 Estudio comparativo de la distribución del tamaño de las partículas de las muestras sintetizadas tanto seco (columna izquierda) como húmeda (columna derecha). MA-fluo2-dry (A), MA-fluo2-wet (B), CA-fluo2-dry (C), CA-fluo2-wet (D), CA-fluo0.2-dry (E), CA-fluo0.2-wet (F).

Finalmente, las curvas de distribución de tamaño de partículas para la muestra CA-fluo0.2-dry (Figura 5.8, E) muestran un comportamiento ligeramente distinto. Para la muestra no sometida a ultrasonidos se registra un máximo ancho a 200 μm con una disminución poco acusada de la intensidad a ambos lados del máximo, registrándose un hombro a 8 μm . Cuando el tiempo de tratamiento con ultrasonidos se extiende hasta 15 min el primer máximo se desplaza hacia valores de menor tamaño de partícula (85 μm), disminuyendo muy drásticamente su intensidad, el hombro se convierte en un máximo a 10 μm , convirtiéndose en la señal más intensa del diagrama, y aparece un nuevo máximo a 1 μm .

Las curvas de distribución de tamaño de las partículas de la muestra CA-fluo0.2 que se mantuvo húmeda (Figura 5.8, F) son muy parecidas a las registradas para la muestra CA-fluo2-wet. De nuevo se registra una distribución monomodal de tamaños, con e máximo en esta ocasión a 5 μm , con un hombro muy débil a 28 μm . Al prolongar el tratamiento en ultrasonidos, el hombro desaparece, dando lugar a un aumento en la intensidad del máximo absoluto, y una buena distribución monomodal, bastante estrecha, de los tamaños de las partículas.

La Tabla 5.5 incluye los valores $d(0.5)$, definidos como el tamaño de partícula mediano, que divide la población de partículas exactamente en dos mitades iguales, para las tres muestras cuya distribución de tamaños de partículas se ha estudiado.

Tabla 5.5 Valores de mediana $d(0.5)$ ¹ de la distribución de tamaño de las partículas de las muestras secas y húmedas, tras 15 min de tratamiento en ultrasonidos.

Muestra	Distribución de tamaño de las partículas (μm)			
	Seca		Húmeda	
	$d(0.5)$ Agregado	$d(0.5)$ Desagregado	$d(0.5)$ Agregado	$d(0.5)$ Desagregado
MA-fluo2	269	47	8	190
CA-fluo2	113	21	8	7
CA-fluo0.2	149	8	6	6

¹mediana del tamaño de partícula

Al comparar los resultados para las tres muestras, puede observarse que en la muestra Mg,Al-LDH hay una contribución importante por partículas de tamaño relativamente grande, así como por partículas muy pequeñas, que probablemente están bloqueando los poros de las partículas grandes, explicando por tanto la extremadamente superficie específica medida para esta muestra Sin embargo, para las muestras Ca,Al-LDH el pico correspondiente a las partículas de mayor tamaño es más ancho, con una contribución marcadamente menor por parte de las partículas de menor tamaño. Es decir, en estas muestras no existe (o es muy baja) la probabilidad de bloqueo del acceso a los poros de las partículas grandes por parte de las partículas pequeñas y, como consecuencia, estas muestras presentan mayores valores de área superficial específica que la muestra Mg,Al-LDH, donde la contribución por parte de las partículas pequeñas Es muy probable que este hecho sea una consecuencia de un proceso de maduración

de Ostwald [65,66]. Los valores incluidos en la Tabla 5.5 indican que la distribución de tamaño de las partículas es en gran medida dependiente del proceso de secado, que conduce a la formación de aglomerados de tamaño apreciable. Tras el tratamiento en ultrasonidos hay una disminución significativa de los valores de la mediana de distribución para las muestras secas, aunque el tamaño tras la desagregación siempre se mantiene por encima del tamaño medido para las muestras húmedas. Este resultado está de acuerdo con datos previamente publicados [8], en donde se estudió el impacto del tiempo de secado sobre la distribución de tamaño de las partículas.

Las medidas llevadas a cabo sobre las muestras Ca,Al-LDH húmedas no indican diferencias en los valores de la mediana para las muestras originales o tras ser sometidas a tratamientos con ultrasonidos, salvo para la muestra MA-fluo2-wet, que presenta un valor de mediana significativamente mayor tras el tratamiento con ultrasonidos. Este comportamiento, aparentemente anómalo, puede deberse a que la energía de los ultrasonidos contribuye a la reagregación de partículas muy pequeñas que habían sido desagregadas previamente. Cabe señalar que los valores de mediana de las muestras Ca,Al-LDH tanto húmedas como secas son significativamente menores que los de las dos muestras (húmeda y seca) Mg,Al-LDH, de acuerdo asimismo con datos previos [14] que indican que los tamaños de las partículas también están relacionados, de alguna manera, con la naturaleza química de las láminas principales.

El hecho de que el secado de las muestras dé lugar a su aglomeración y que dicha aglomeración sea menos intensa (o esté incluso ausente) si las muestras se mantienen en húmedo, es muy importante, con respecto al potencial uso de estas muestras como trazadores de las partículas en estrategias de inyección en el subsuelo. La utilización de las muestras húmedas resulta más económica y fácil de aplicar, aunque el almacenamiento de la suspensión requiera de más espacio y por tanto, en ese sentido, pueda resultar más caro que el almacenamiento de sólidos. Las partículas podrían ser sintetizado *in situ* y aplicado sin ningún tratamiento previo.

Basándonos en estos resultados, el desarrollo de partículas trazables que puedan comportarse, en cuanto a su desplazamiento por las corrientes de agua del subsuelo, de la misma manera que las partículas reactivas inyectadas, se han llevado a cabo estudios sobre sus tamaños de partícula, que es uno de los factores más relevantes en estudios de inyección. Se ha comparado los LDHs aquí sintetizados con propiedades fluorescentes con las partículas de LDH reactivas preparadas y caracterizadas en los dos Capítulos previos de esta tesis doctoral, para la eliminación de disolventes orgánicos clorados. Como en estos dos Capítulos anteriores se señala, estos LDH fueron intercalados con diferentes aniones interlaminares, para así cubrir las diferentes reacciones o procesos que se establecen entre estos LDHs y los contaminantes que se pretende eliminar (o retener), incluyendo aniones orgánicos de cadena larga con distintos grupos funcionales para una retención fácil de los disolventes orgánicos clorados, o bien agentes oxidantes para su descomposición química.

En la Figura 5.9 se comparan los resultados de distribución de tamaño de las partículas de las muestras MA-fluo2 y CA-fluo2, con sistemas Mg,Al-LDH intercalados con octanodecanoato (muestra MA-17COO) y octadecanosulfonato (muestra MA-18SO₃) utilizados para adsorber y retener en la región interlaminar los disolventes orgánicos volátiles, y permanganato (muestra MA-MnO₄) o peroxidisulfato (muestra CA-S₂O₈), utilizados para la oxidación de dichos disolventes orgánicos clorados.

La Tabla 5.6 resume las medianas de tamaño de las partículas de las muestras reactivas estudiadas en los capítulos anteriores, con objeto de compararlos con los de las partículas fluorescentes. Puede observarse que los tamaños de partícula (en realidad, los valores d(0.5) de las muestras húmedas so muy próximos a los de las muestras fluorescentes húmedas. Debe, sin embargo, excluirse la muestra MA-18SO₃, para la que, en su caso, se requerirán estudios posteriores para optimizar su tamaño de partícula con respecto a los de los LDH fluorescentes aquí estudiados.

Tabla 5.6 Valores de mediana d(0.5)¹ de la distribución de tamaño de las partículas de las muestras húmedas de partículas reactivas.

Muestra	Distribución de tamaño de las partículas (µm), d(0.5) agregado	
	seca	húmeda
MA-17COO	156	14
MA-18SO ₃	161	35
MA-MnO ₄	218	6
CA-S ₂ O ₈	70	6

¹mediana del tamaño de partícula

Los máximos medidos en las curvas de distribución de tamaño de las partículas fluorescentes para las muestras secas coinciden en buena medida con los de las partículas reactivas anteriormente estudiadas; sólo difieren las muestras MA-17COO-dry y CA-S₂O₈-dry, presentan esta última la mayor desviación. Los máximos para las partículas fluorescentes húmedas son apreciablemente parecidos a los de los LDH reactivos. En este caso, la muestra MA-18SO₃-wet presentaba la máxima desviación, sugiriendo que ninguna de las partículas fluorescentes aquí estudiadas sería útil para trazar el desplazamiento de las partículas de la muestra MA-18SO₃-wet.

Sin embargo, diversos estudios previos demostraron que el tamaño de las partículas de todos los LDH estudiados pueden modificarse sin grandes problemas ajustando los parámetros de síntesis y el tiempo de envejecimiento, para ajustar el tamaño de las partículas de LDH fluorescentes con los de las partículas de LDH reactivas.

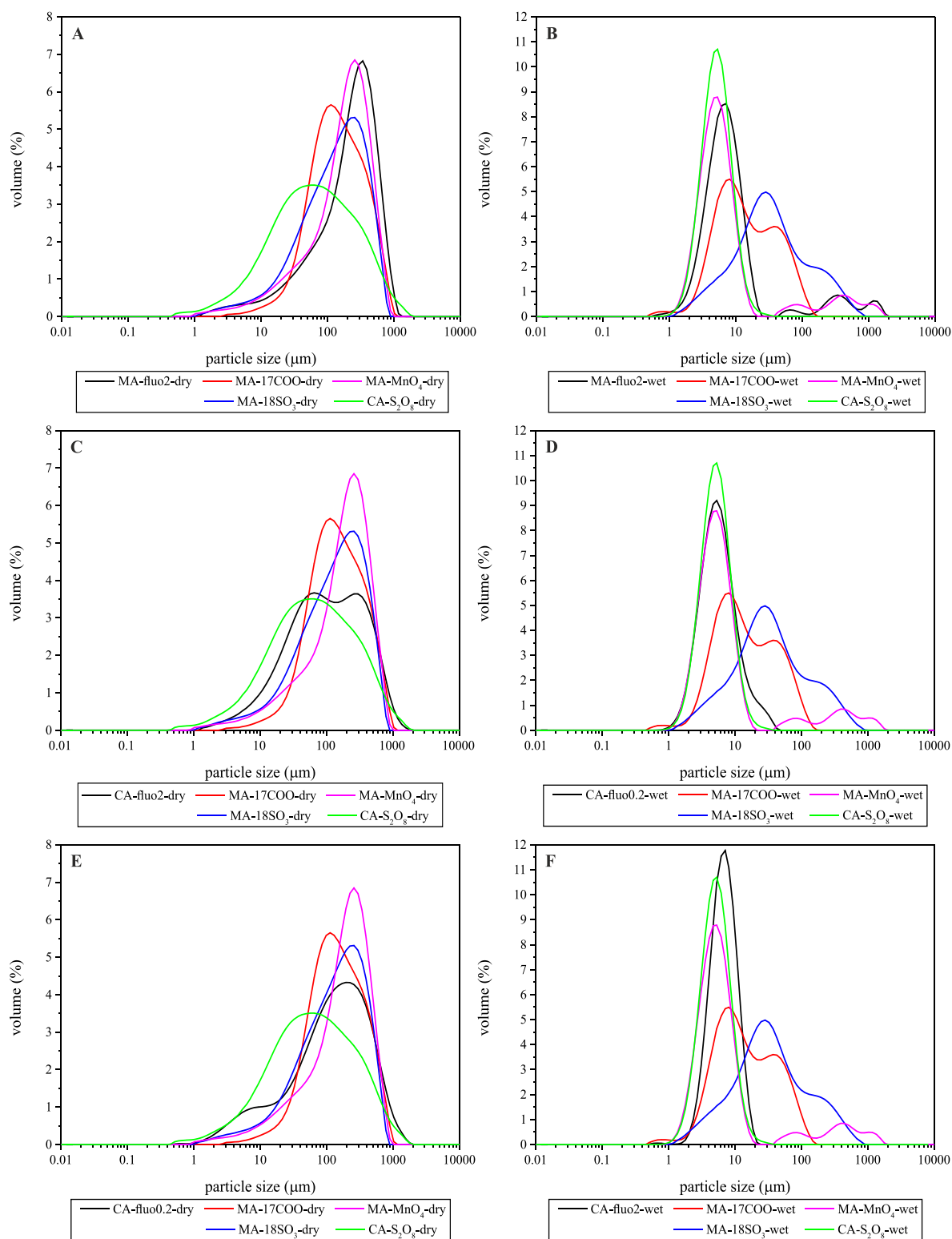


Figura 5.9 Estudio comparativo de la distribución de tamaño de las partículas de muestras secas (columna izquierda) y húmedas (columna derecha) de algunos sistemas LDH estudiados en capítulos anteriores, y de LDHs fluorescentes. MA-fluo2-dry (A), CA-fluo2-dry (B), CA-fluo0.2-dry (C), MA-fluo2-wet (D), CA-fluo2-wet (E), CA-fluo0.2-wet (F).

Puede por tanto proponerse que las partículas de LDH fluorescentes aquí estudiadas pueden utilizarse como trazadores en estrategias de remediación *in situ*. Dado que el tamaño de las partículas de los LDH fluorescentes como de los LDH reactivos son aceptablemente similares, puede suponerse que ambas familias de partículas vayan a presentar propiedades de movilidad similar tras la inyección.

Si las partículas reactivas son coinyectadas con las partículas fluorescentes, el potencial movimiento de las partículas reactivas a causa del flujo de agua en el subsuelo puede trazarse e incluso estimarse de forma aceptablemente aproximada una velocidad de dispersión, debido a la presencia, precisamente, de estas partículas fluorescentes.

5.3.4.8 Adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C

Para determinar las áreas superficiales específica de las muestras preparadas se registraron las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C. Las isotermas se incluyen en las Figura 5.10 y los valores determinados para la superficie específica BET se dan en la Tabla 5.7.

Todas las muestras estudiadas presentaban isotermas tipo II de la clasificación de la IUPAC [63], características de la adsorción sobre superficies no porosas o macroporosas, sin restricción para la adsorción en monocapas y multicapas [64]. La isoterma para la muestra MA-fluo2 presentaba un bucle de histéresis bastante ancho, del tipo H2, que habitualmente se asocia a la adsorción sobre materiales desordenados con una distribución mal definida de tamaño y forma de los poros [63,64]. El área superficial específica medido para esta muestra es sorprendentemente pequeño, teniendo en cuenta que el tratamiento de envejecimiento al que la muestra había sido sometida fue poco intenso. Tal valor tan pequeño de la superficie específica no es habitual incluso ni en muestras que han sido sometidas a tratamiento hidrotermal de envejecimiento durante varios días [57].

Las isotermas para las muestras Ca,Al-LDH presentaban ciclos de histéresis extremadamente estrechos, casi indetectables, de tipo H3, típicos de la adsorción de nitrógeno sobre muestras no porosas o macroporosas. Formadas por agregados no rígidos de partículas con poros en forma de rendija [63,64]. Los valores de superficie específica calculados para estas muestras se encuentran en el intervalo esperado para este tipo de materiales sometidos al tipo de envejecimiento aquí aplicado. Probablemente, el envejecimiento durante seis días ha favorecido un proceso similar a la maduración de Ostwald [65,66], eliminando las partículas extremadamente pequeñas y, por tanto, evitando el bloqueo del acceso de las moléculas de nitrógeno a los poros de las partículas de mayor tamaño.

Puede suponerse que la textura superficial de las muestras es el resultado de los diferentes tiempos de envejecimiento a los que las muestras han sido sometidas y al propio proceso de secado, que puede resultar, habitualmente, en un importante efecto de agregación de las partículas. En conjunto, no hay diferencias importantes entre los valores determinados para las diferentes muestras Ca,Al-LDH, sugiriendo que el contenido en fluoresceína no tienen efecto importante sobre la textura superficial de las muestras estudiadas. Los cambios observados están probablemente originados por ligeras variaciones durante la etapa de secado.

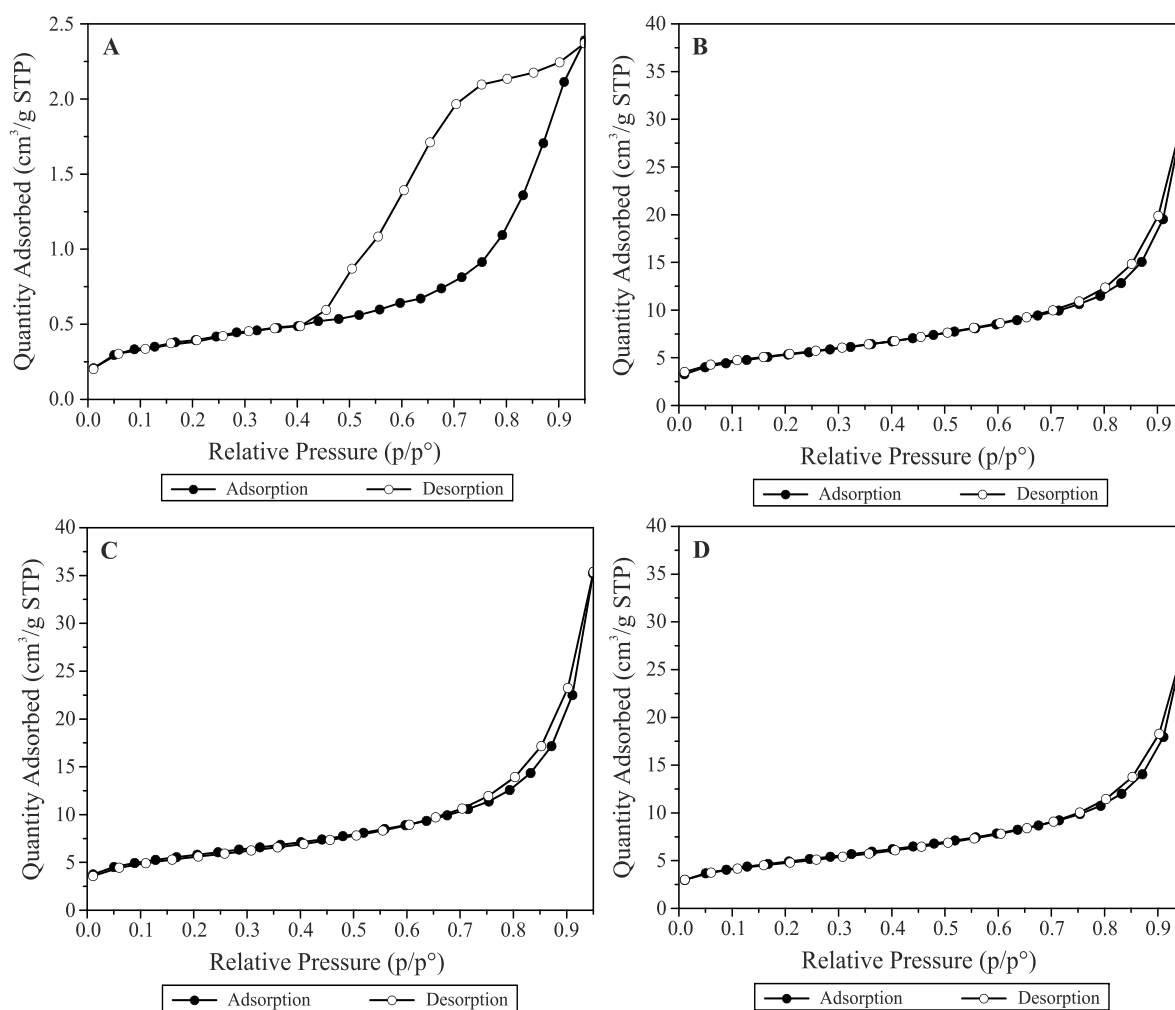


Figura 5.10 Isotherma de adsorción (círculos llenos) y desorción (círculos vacíos) de N₂ sobre las muestras con fluoresceína. MA-fluo2 (A), CA-fluo2 (B), CA-fluo1 (C), CA-fluo0.2 (D).

Tabla 5.7 Superficies específicas BET (m²/g) de las muestras sintetizadas.

Muestra	Superficie específica BET (m ² /g)
MA-fluo2	<1 ¹
CA-fluo2	18
CA-fluo1	19
CA-fluo0.2	17

5.3.5 Detectabilidad de LDHs fluorescentes con el Perfilador óptico de imagen

Se han llevado a cabo diversas pruebas para investigar la trazabilidad de las partículas de LDH fluorescentes en la subsuperficie utilizando un equipo OIP-G de Geoprobe Systems®, para así estimar también la cantidad mínima de pigmento fluorescente que se necesita para dicha trazabilidad. Se estudiaron todas las partículas preparadas en agua de subsuelo sintética, cuya composición se da en la sección 5.2.3, así como en mezclas de agua de subsuelo sintética mezclada con arena de cuarzo utilizando las muestras CA-fluo2 y CA-fluo0.2. Como ejemplo, en la Figura 5.11 se incluyen los resultados de una de estas pruebas en agua de subsuelo sintética con la muestra CA-fluo0.2.

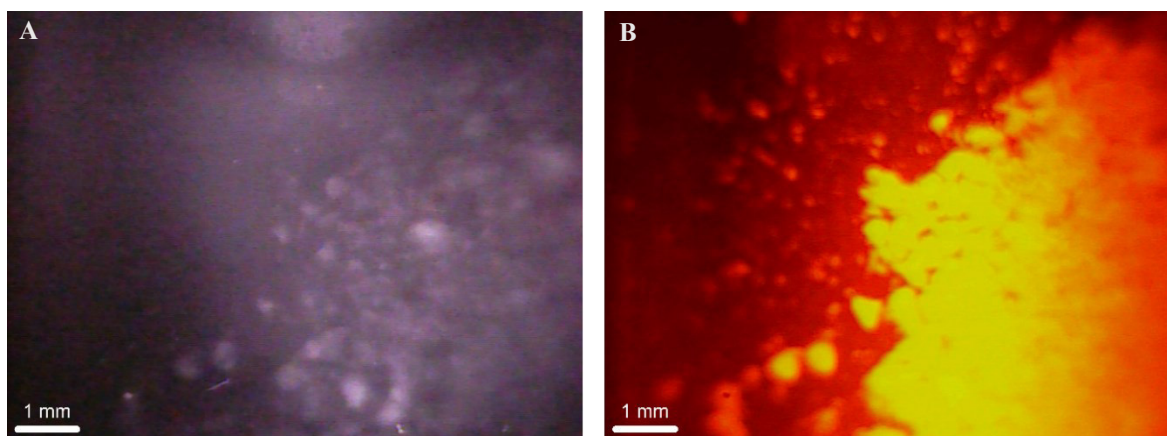


Figura 5.11 Muestra CA.fluo0-2 dispersa en agua de subsuelo sintética bajo luz infrarroja (A) y excitada a 520 nm (B).

Bajo luz infrarroja, solo los agregados de mayor tamaño de muestra se distinguían cuando se dispersaban en agua de subsuelo sintética. Tras excitar con luz verde de longitud de onda de 520 nm, incluso las partículas más pequeñas resultaron visibles y fácilmente distinguibles. Las partículas individuales de los agregados de mayor tamaño eran difíciles de identificar por separado, apareciendo como una única partícula coherente. Es de señalar que incluso la muestra con el menor contenido en fluoresceína, CA-fluo0.2, puede utilizarse sin dificultad alguna en combinación con este equipo.

A continuación se llevaron a cabo una serie de experimentos con las muestras CA-fluo2 y CA-fluo0.2 para simular la trazabilidad de las partículas fluorescentes en el subsuelo, añadiendo arena de cuarzo a las mezclas de agua de subsuelo sintética y partículas de LDH fluorescente. Se seleccionaron de esta manera las dos muestras con contenidos extremos, máximo y mínimo, del colorante fluorescente. Los resultados de este estudio para la muestra CA-fluo0.2 se incluyen en la Figura 5.12.

Todas las imágenes mostraban bordes oscuros, posiblemente debido a una iluminación insuficiente, una sombra de la ventana de zafiro, o por un deficiente montaje de la cámara. Como puede observarse en la fotografía de la izquierda, la mezcla de agua de subsuelo sintética, el LDH y la arena de cuarzo parece ser bastante homogénea, de modo que las partículas del LDH fluorescente no son distinguibles bajo luz

infrarroja. Tras la excitación con luz verde de una longitud de onda de 520 nm las partículas u pequeños agregados del LDH fluorescente son claramente visibles y fácilmente distinguibles unos de otros.

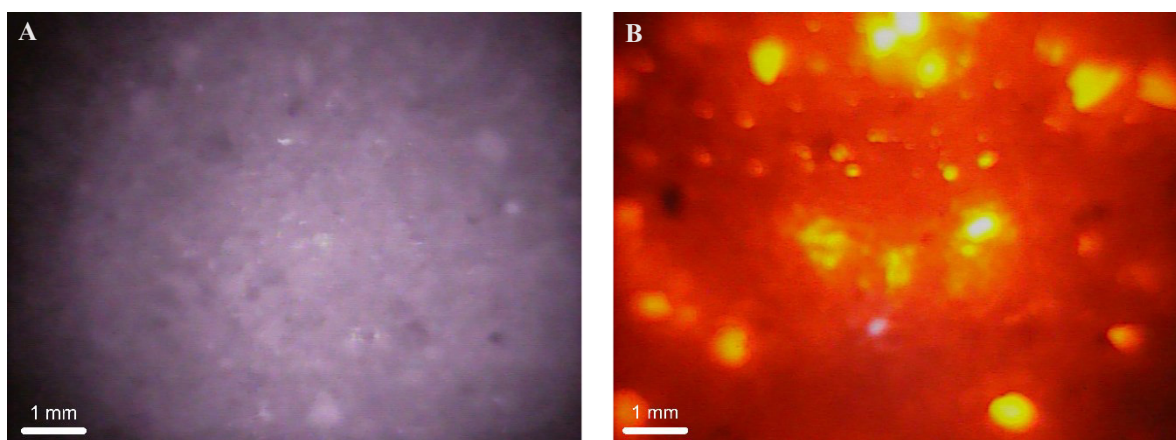


Figura 5.12 Muestra CA-fluo0.2 embebida en una mezcla de agua de subsuelo sintética y arena de cuarzo observada bajo luz infrarroja (A) y excitada a 520 nm (B).

Puede, por tanto, proponerse que los LDH que contienen cantidades incluso tan pequeñas como un 0.2% del pigmento fluorescente (incluso probablemente con una cantidad menor los resultados serían similares) pueden distinguirse perfectamente con el equipo OIP-G utilizado. Mientras que las partículas eran prácticamente indistinguibles de la matriz bajo luz infrarroja, tanto las partículas individuales como los agregados de partículas eran perfectamente identificables tras la excitación con luz verde de 520 nm de longitud de onda.

5.4 Conclusiones

Se ha conseguido incorporar fluoresceína a LDHs de Mg,Al-LDH y Ca,Al-LDH con nitrato interlamilar. Se precisa, sin embargo, nuevos estudios para comprender de forma definitiva si la fluoresceína se encuentra intercalada en los LDH, tal y como describen Costantino et al. [27], Tanaka et al. [28] y Lee et al. [29], o si, por el contrario, la fluoresceína o una pequeña porción de la misma está adsorbida sobre la superficie externa de las partículas de LDH, como también proponen Tanaka et al. [28]. Con los resultados aquí presentados no puede concluirse inequívocamente si la composición de la capa principal y la estructura del sólido (tipo hidrotalcita o tipo hidrocalumita) tienen algún efecto sobre la forma en la que la fluoresceína se une al LDH.

Los investigaciones de estabilidad demostraron que la unión entre las moléculas de fluoresceína y las partículas de LDH es relativamente fuerte, lo cual podría apoyar el modelo con intercalación. Los resultados de distribución de tamaño de las partículas pusieron de manifiesto la agregación de las partículas de los LDH durante la síntesis y el tratamiento de envejecimiento. El tamaño de las partículas de los LDH fluorescentes se puede modificar fácilmente modificando las condiciones de síntesis y el tiempo de envejecimiento, para alcanzar valores similares a los de las partículas de los LDH utilizados

como reactivos para la retención o la descomposición de moléculas contaminantes de disolventes orgánicos volátiles. Si el objetivo es la utilización de estos LDH fluorescentes para rastrear las partículas reactivas in situ durante los tratamientos de remediación, deben utilizarse muestras que hayan sido mantenidas en suspensión.

El hecho de que el procedimiento de preparación sea fácil y económico, así como la facilidad para la modificación del tamaño de las partículas, permite prever un amplio número de aplicaciones para estas partículas. Si se coinyectan con las partículas reactivas con propiedades, especialmente de tamaño, similares, los reactivos pueden ser fácilmente detectados, gracias a las partículas fluorescentes, en el subsuelo, y su movimiento y velocidad de dispersión, al ser arrastradas por el agua del subsuelo, puede seguirse con facilidad.

Las pruebas llevadas a cabo con el perfilador óptico de imágenes han demostrado que las partículas fluorescentes de LDH pueden detectarse fácilmente con este equipo. Incluso las partículas con un contenido muy bajo de fluoresceína, fueron detectadas con facilidad y eran distinguibles en una matriz de arena de cuarzo, permitiendo concluir que los LDH que contienen un 0.2% de pigmento fluorescente pueden ser partículas trazadoras óptimas si se utilizan con este equipo, que presenta una elevada sensibilidad. Junto con el uso de un OIP, que es capaz de excitar el componente fluorescente de las partículas, al tiempo que tomar imágenes fotográficas, constituyen una nueva aproximación para rastrear partículas inyectadas en el subsuelo.

Es necesario, sin embargo, comprobar el comportamiento de estos sistemas en condiciones de campo, es decir, experimentos en columna y durante experimentos de inyección. Es evidente que los materiales mas adecuados son las partículas que se mantuvieron en suspensión tras su síntesis y que una carga del 0.2% del pigmento fluorescente es suficiente.

Referencias

- 1 Huling, S.G.; Weaver, W. Dense Nonaqueous Phase Liquids, Ground Water Issue, U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 1991, EPA/540/4-91/002.
- 2 Sobsey, M.D.; Bartram, S. Water quality and health in the new millennium: The role of the World Health Organization Guidelines for Drinking-Water Quality. *Forum Nutr.* 2003, 56, 396–405, PMID: 15806952.
- 3 Chuang, Y.H.; Tzou, Y.M.; Wang, M.K.; Liu, C.H.; Chiang, P.N. Removal of 2-Chlorophenol from Aqueous Solution by Mg/Al Layered Double Hydroxide (LDH) and Modified LDH. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 11, 3813–3819, doi: 10.1021/ie071508e.
- 4 Kameda, T.; Yamazaki, T.; Yoshioka, T. Effect of intercalated aromatic sulfonates on uptake of aromatic compounds from aqueous solutions by modified Mg–Al layered double hydroxide. *Mater. Res. Bull.* 2010, 45, 751–753, doi:10.1016/j.materresbull.2010.03.004.

-
- 5 Chaara, D.; Bruna, F.; Ulibarri, M.A.; Draoui, K.; Barriga, C.; Pavlovic, I. Organo/layered double hydroxide nanohybrids used to remove non ionic pesticides. *J. Hazard. Mater.* 2011, 196, 350–359, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.09.034
 - 6 Gao, Z.; Du, B.; Zhang, G.; Gao, Y.; Zejiang, L.; Zhang, H.; Duan, X. Adsorption of Pentachlorophenol from Aqueous Solution on Dodecylbenzenesulfonate Modified Nickel–Titanium Layered Double Hydroxide Nanocomposites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 5334–5345, doi:10.1021/ie101766e.
 - 7 Dietmann, K.M.; Linke, T.; Trujillano, R.; Rives, V. Effect of Chain Length and Functional Group of Organic Anions on the Retention Ability of MgAl-Layered Double Hydroxides for Chlorinated Organic Solvents. *ChemEngineering* 2019, 3, 89, doi:10.3390/chemengineering3040089.
 - 8 Omonmhenle, S.L.; Shannon, I.J. Synthesis and characterisation of surfactant enhanced Mg–Al hydrotalcite-like compounds as potential 2-chlorophenol scavengers. *Appl. Clay Sci.* 2016, 127–128, 88–94, doi:10.1016/j.clay.2016.03.033.
 - 9 Alonso-De-Linaje, V.; Mangayayam, M.C.; Tobler, D.J.; Dietmann, K.M.; Espinosa, R.; Rives, V.; Dalby, K.N. Sorption of chlorinated hydrocarbons from synthetic and natural groundwater by organo-hydrotalcites: Towards their applications as remediation nanoparticles. *Chemosphere* 2019, 236, 124369, doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124369.
 - 10 Semkiw, S.E.; Barcelona, M.J. Field Study of Enhanced TCE Reductive Dechlorination by a Full-Scale Whey PRB. *Ground Water Monit. Remediat.* 2011, 31, 68–78, doi:10.1111/j.1745-6592.2010.01321.x.
 - 11 Bhattacharjee, S.; Ghoshal, S. Sulfidation of nanoscale zerovalent iron in the presence of two organic macromolecules and its effects on trichloroethene degradation. *Environ. Sci. Nano* 2018, 5, 782–791, doi:10.1039/C7EN01205E.
 - 12 O’Connor, D.; Hou, D.; Ok, Y.S.; Song, Y.; Sarmah, A.K.; Li, X.; Tack, F.M.G. Sustainable in situ remediation of recalcitrant organic pollutants in groundwater with controlled release materials: A review. *J. Con. Rel.* 2018, 283, 200–213, doi: 10.1016/j.jconrel.2018.06.007.
 - 13 Mangayayam, M.C.; Perez, J.P.H.; Dideriksen, K.; Freeman, H.M.; Bovet, N.; Benning, L.G.; Tobler, D.J. Structural transformation of sulfidized zerovalent iron and its impact on long-term reactivity *Environ. Sci. Nano* 2019, 6, 3422–3430, doi:10.1039/C9EN00876D.
 - 14 Dietmann, K.M.; Linke, T.; del Nogal Sánchez, M.; Pérez Pavón, J.L. Layered Double Hydroxides with Intercalated Permanganate and Peroxydisulphate Anions for Oxidative Removal of Chlorinated Organic Solvents Contaminated Water. *Minerals* 2020, 10, 462, doi:10.3390/min10050462.
 - 15 Liu, B.; Li, G.; Mumford, K.G.; Keuper, B.H.; Zhang, F. Low permeability zone remediation of trichloroethene via coupling electrokinetic migration with in situ electrochemical hydrodechlorination. *Chemosphere* 2020, 250, 126209, doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126209.
 - 16 He, F.; Gong, L.; Fan, D.; Tratnyek, P.G.; Lowry, G.V. Quantifying the efficiency and selectivity of organohalide dechlorination by zerovalent iron. *Environ. Sci. Processes Impacts* 2020, 22, 528–542, doi:10.1039/C9EM00592G.
-

- 17 Nunez Garcia, A.; Bopari, H.K.; Chowdhury, A.I.A.; de Boer, C.V.; Kocur, C.M.D.; Passport, E.; Sheerwood Lollar, B.; Austrins, L.M.; Herrera, J.; O'Carroll, D.M. Sulfidated Nano Zerovalent Iron (S-nZVI) for in Situ Treatment of Chlorinated Solvents: A Field Study. *Water Res.* 2020, 174, 115594, doi:10.1016/j.watres.2020.115594.
- 18 Sun, Y.; Gu, M.; Lyu, S.; Brusseau, M.L.; Li, M.; Lyu, Y.; Xue, Y.; Qiu, Z.; Sui, Q. Efficient removal of trichloroethene in oxidative environment by anchoring nano FeS on reduced graphene oxide supported nZVI catalyst: The role of FeS on oxidant decomposition and iron leakage. *J. Hazard. Mater.* 2020, 392, 112328, doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122328.
- 19 Bonelli, B.; Freyria, F.S.; Rossetti, I.; Sethi, R. *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*, 1st ed., Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2020, ISBN 9780128184905.
- 20 Gillies, G.; Mackenzie, K.; Kopinke, F.-D.; Georgi, A. Fluorescence Labelling as Tool for Zeolite Particle Tracking in Nanoremediation Approaches. *Sci. Total Environ.* 2016, 550, 820–826, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.01.009.
- 21 Dakota Technologies UVOST® Brochure. Available online: <http://www.dakotatechnologies.com/docs/default-source/Downloads/uvost-brochure.pdf?sfvrsn=2> (accessed on 10 July 2020).
- 22 Dakota Technologies TarGOST® Brochure. Available online: <http://www.dakotatechnologies.com/docs/default-source/Downloads/targost-brochure.pdf?sfvrsn=2> (accessed on 10 July 2020).
- 23 Fugro Geosciences, Inc. Rapid Optical Screening Tool (ROST™) Brochure. Available online: http://144.76.79.134/related/english/flyers/environmental_geology/rapid_optical_screening_tool.pdf (accessed on 10 July 2020).
- 24 Bujewski, G.; Rutherford, B. Rapid Optical Screening Tool (ROST™) Laser-Induced Fluorescence (LIF) System for Screening of Petroleum Hydrocarbons in Subsurface Soils – Innovative Technology Verification Report, U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 1991, EPA/600/R-97/020.
- 25 Geoprobe® Direct Image® OIP-UV and OIP-G. Available online: <https://geoprobe.com/oip-optical-image-profiler> (accessed on 10 July 2020).
- 26 McCall, W.; Christy, T.M.; Pipp, D.A.; Jaster, B.; White, J.; Goodrich, J.; Fontana, J.; Doxtader, S. Evaluation and application of the optical image profiler (OIP) a direct push probe for photo-logging UV-induced fluorescence of petroleum hydrocarbons. *Environ. Earth Sci.* 2018, 77, 374, doi:10.1007/s12665-018-7442-2.
- 27 Costantino, U.; Coletti, N.; Nocchetti, M.; Aloisi, G.G.; Elisei, F.; Latterini, L. Surface Uptake and Intercalation of Fluorescein Anions into Zn–Al–Hydrotalcite. *Photophysical Characterization of Materials Obtained.* *Langmuir* 2000, 16, 26, 10351–10358, doi:10.1021/la001096d.

-
- 28 Tanaka, M.; Aisawa, S.; Hidetoshi, H.; Narita, E.; Dong, Q.; Yin, S.; Sato, T. Intracellular release of fluorescein anion from layered double hydroxide nanoparticles indicating endosomal escape. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2013, 47, 012006, doi:10.1088/1757-899X/47/1/012006.
- 29 Lee, J.H.; Jung, D.-Y.; Kim, E.; Ahn, T.K. Fluorescein Dye Intercalated Layered Double Hydroxides for Chemically Stabilized Photoluminescent Indicators on Inorganic Surfaces. *Dalton Trans.* 2014, 43, 8543–8548, doi:10.1039/c4dt00692e.
- 30 Saliba, D.; Al-Ghoul, M. Kinetics of intercalation of fluorescent probes in magnesium-aluminium layered double hydroxide within a multiscale reaction-diffusion framework. *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.* 2016, 374, 20160138, doi:10.1098/rsta.2016.0138.
- 31 3D Structure of Fluorescein. Data deposited in or computed by PubChem. Available online: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Fluorescein#section=3D-Conformer> (last accessed: 10 October 2020)
- 32 Miyata, S. Synthesis of Hydrotalcite-Like Compounds and their Physico-Chemical Properties—The Systems Mg^{2+} - Al^{3+} - SO_4^{2-} and Mg^{2+} - Al^{3+} - CrO_4^{2-} . *Clays Clay Miner.* 1977, 25, 14–18, doi:10.1346/ccmn.1977.0250103.
- 33 Reichle, W. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ion.* 1986, 22, 135–141, doi:10.1016/0167-2738(86)90067-6.
- 34 Constantino, V.R.; Pinnavaia, T.J. Basic Properties of $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x$ Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions. *Inorg. Chem.* 1995, 34, 883–892, doi:10.1021/ic00108a020.
- 35 Rousselot, I.; Taviot-Gueho, C.; Leroux, F.; Leone, P.; Palvadeau, P.; Besse, J.-P. Insights on the Structural Chemistry of Hydrocalumite and Hydrotalcite-like Materials: Investigation of the Series $Ca_2M^{3+}(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$ (M^{3+} : Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , and Sc^{3+}) by X-Ray Powder Diffraction. *J. Solid State Chem.* 2002, 167, 137–144, doi:10.1006/jssc.2002.9635.
- 36 Chebout, R.; Tichit, D.; Layrac, G.; Barama, A.; Coq, B.; Cota, I.; Rangel, E.R.; Medina, F. New basic catalysts obtained from layered double hydroxides nanocomposites. *Solid State Sci.* 2010, 12, 1013–1017, doi:10.1016/j.solidstatesciences.2009.11.007.
- 37 Cota, I.; Ramírez, E.; Medina, F.; Sueiras, J.E.; Layrac, G.; Tichit, D. New synthesis route of hydrocalumite-type materials and their application as basic catalysts for aldol condensation. *Appl. Clay Sci.* 2010, 50, 498–502, doi:10.1016/j.clay.2010.09.019.
- 38 Linke, T. Synthese lamellarer Calciumaluminhydrat im System $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O - C_3A \cdot CaCl_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ Mischkristallsystem $C_3A \cdot (1-x)CaSO_4 \cdot (x/2)CaCl_2 \cdot (x/2)Ca(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ $0 \leq x \leq 1$. Bachelor's Thesis, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Halle/Saale, Germany, October 2013.
- 39 Linke, T. Synthese und kristallchemische Untersuchungen ausgewählter Mischkristalle der Hydrotalcit-Supergruppe im System $[Me^{II}_{1-x}Al_x(OH)_2] (CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$ mit $Me^{II} : Al$ 2:1 und 3:1 und $Me^{II} = Co, Cu, Mn, Ni$. Master's Thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle-Saale, Germany, September 2016.
-

- 40 Dietmann, K.M. Untersuchungen zur Möglichkeit der Fixierung von Kaliumpermanganat in die Zwischenschicht des Tetracalciumaluminathydrats—Synthese und Charakterisierung des Phasenbestandes ausgewählter Systeme. Master's Thesis, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Halle/Saale, Germany, October 2016.
- 41 Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, 309–319, doi:10.1021/ja01269a023.
- 42 Xu, R. Particle Characterization: Light Scattering Method (Particle Technology Series); Springer: Haarlem, The Netherlands, 2002, 13, pp. 11–181, doi:10.1007/0-306-47124-8.
- 43 Rawle, A.; Kippax, P. Setting New Standards for Laser Diffraction Particle Size Analysis (Technical Article) 2010. Available online: http://www.analyticjournal.de/downloads_fachreport/malvern_iso13320_laser_rawle_%20kippax.pdf (accessed on 10 July 2020).
- 44 Reischer, M.; Christensen, A.G.; De Weirtdt, F.; Bruns, S.; Dideriksen, K. Capabilities of an optical direct push probe for 2D-subsurface imaging. *J. Contam. Hydrol.* 2020, 232, 103636, doi:10.1016/j.jconhyd.2020.103636.
- 45 de Roy, A.; Forano, C.; Besse, J.P. Layered Double Hydroxides: Synthesis and Post-Synthesis Modification. In *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Rives, V., Ed., Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2001, pp. 1–39, ISBN: 978-61209-289-8.
- 46 Mills, S.J.; Christy, A.G.; Génin, J.-M.R.; Kameda, T.; Colombo, F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: Natural layered double hydroxides *Mineral. Mag.* 2012, 76, 1289–1336, doi:10.1180/minmag.2012.076.5.10.
- 47 Macala, G.S.; Robertson, A.W.; Johnson, C.L.; Day, Z.B.; Lewis, R.S.; White, M.G.; Iretskii, A.V.; Ford, P.C. Transesterification Catalysts from Iron Doped Hydrotalcite-like Precursors: Solid Bases for Biodiesel Production. *Catal. Lett.* 2008, 122, 205–209, doi:10.1007/s10562-008-9480-y.
- 48 Perotti, G.F.; Barud, H.S.; Ribeiro, S.J.L.; Constantino, V.R.L. Bacterial cellulose as a template for preparation of hydrotalcite-like compounds. *J. Braz. Chem. Soc.* 2014, 25, 9, doi:10.5935/0103-5053.20140153.
- 49 Komarala, E.P.; Doshi, S.; Mohammed, A.; Bahadur, D. Efficient antibacterial activity via protein degradation of a 3D layered double hydroxide–reduced graphene oxide nanohybrid. *RSC Adv.* 2016, 6, 40389–40398, doi:10.1039/C6RA04511A.
- 50 Kopka, H.; Beneke, K.; Lagaly, G. Anionic surfactants between double metal hydroxide layers. *Colloid Interface Sci.* 1988, 123, 427–436, doi:10.1016/0021-9797(88)90263-9.
- 51 Meyn, M.; Beneke, K.; Lagaly, G. Anion-exchange reactions of layered double hydroxides. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 5201–5207, doi:10.1021/ic00351a013.
- 52 Bookin, A.S.; Drits, V.A. Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals—I. Possible polytypes and their diffraction features *Clays Clay Min.* 1993, 41, 551–557, doi:10.1346/CCMN.1993.0410504.

-
- 53 Rapin, J.-P.; Renaudin, G.; Elkaïm, E.; François, M. Structural transition of Friedel's salt $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ studied by synchrotron powder diffraction. *Cem. Concr. Res.* 2002, 32, 513–519, doi:10.1016/s0008-8846(01)00716-5.
- 54 Evans, D.G.; Slade, R.C.T. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides – In: *Layered Double Hydroxides (Structure and Bonding)*, Duan, X., Evans, D.G., Eds., Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2005, 119, pp. 1–87, ISBN: 978-3-540-28279-2.
- 55 Scherrer, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Math. Phys. Kl.* 1918, 26, 98–100.
- 56 Rives, V. Study of Layered Double Hydroxides by Thermal Methods – In: *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Rives, V., Ed., Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2002, pp. 127–152, ISBN: 978-1-61209-289-8.
- 57 Hibino, T.; Yamashita, Y.; Kosuge, K.; Tsunashima, A. Decarbonation Behavior of Mg-Al- CO_3 Hydrotalcite-like Compounds during Heat Treatment. *Clays Clay Miner.* 1995, 43, 427–432, doi:10.1346/CCMN.1997.0450614.
- 58 Hernandez-Moreno, M.J.; Ulibarri, M.A.; Rendon, J.L.; Serna, C.J. IR Characteristics of Hydrotalcite-like Compounds. *Phys. Chem. Miner.* 1985, 12, 34–38, doi:10.1007/BF00348744.
- 59 Labajos, F.M.; Rives, V.; Ulibarri, M.A. Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials. *J. Mater. Sci.* 1992, 27, 1546–1552, doi:10.1007/bf00542916.
- 60 Klopogge, J.T.; Frost, R.L. Infrared and Raman Spectroscopic Studies of Layered Double Hydroxides (LDHs) – In: *Layered Double Hydroxides: Present and Future*; Rives, V., Ed., Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2001, pp. 127–151, ISBN: 978-61209-289-8.
- 61 Klopogge, T.; Hickey, L.; Frost, R.L. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. *J. Raman Spectrosc.* 2004, 35, 967–974, doi:10.1002/jrs.1244.
- 62 Richardson, M.C.; Braterman, P.S. Infrared Spectra of Oriented and Nonoriented Layered Double Hydroxides in the Range from 4000 to 250 cm^{-1} , with Evidence for Regular Short-Range Order in a Synthetic Magnesium–Aluminum LDH with Mg:Al = 2:1 but Not with Mg:Al = 3:1. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 4209–4215, doi:10.1021/jp064744w.
- 63 Villegas, J.C.; Giraldo, O.H.; Laubernds, K.; Suib, S.L. New Layered Double Hydroxides Containing Intercalated Manganese Oxide Species: Synthesis and Characterization. *Inorg. Chem.* 2003, 42, 5621–5631, doi:10.1021/ic030054k.
- 64 Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds—Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2009, ISBN: 978-0-471-74339-2.
- 65 Thommes, M.; Keneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. *Physisorption of Gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size*
-

- distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015, 87, 1051–1069, doi:10.1515/pac-2014-1117.
- 66 Lowell, S.; Shields, J.E.; Thomas, M.A.; Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*; Springer: Haarlem, The Netherlands, 2004, ISBN: 978-1-4020-2303-3.
- 67 Ostwald, W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. *Z. Phys. Chem.* 1897, 22, 289–330, doi:10.1515/zpch-1897-2233.
- 68 Alemán, J.V.; Chadwick, A.V.; He, J.; Hess, M.; Horie, K.; Jones, R.G.; Kratochvíl, P.; Meisel, I.; Mita, I.; Moad, G.; Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). *Pure Appl. Chem.* 2007, 79, doi:10.1351/pac200779101801.

6 Conclusions and further work

Different reaction pathways of the synthesised LDHs towards the target contaminants were successfully tested (see chapters 3 and 4).

Results of the experiments regarding the immobilisation of contaminants via adsorption (chapter 3) confirmed that the environment in the interlayer can be changed from hydrophilic to hydrophobic due to the intercalation of various organic anions. Based on the results it can be proposed that the resulting interlayer spacing of the organically modified LDHs is directly proportional to the chain length of the intercalated organic anion. An increment in the interlayer spacing by a factor of 4, as observed for Mg,Al LDHs intercalated with dodecanoate (MA-11COO), dodecanesulphonate (MA-12SO₃), and dodecylsulphate (MA-12SO₄), or a factor of 6, observed for the sample intercalated with octadecanesulphonate (MA-18SO₃), facilitated the adsorption of the target contaminants onto the intercalated alkyl chain. Carried out FTIR spectrometry studies confirmed the insertion of the organic anions in the interlayer of the LDHs. Evaluation of the particle size distribution via laser diffraction on the dried as well as the undried organically modified LDH samples revealed that the size of the here studied LDHs can easily be tuned by changing the aging time and the drying conditions. This finding is of significant importance towards a probable application of the here studied LDHs in remediation strategies as adsorbents as an easily tuneable particle size can allow their use in different applications. Results of the carried out batch experiments confirmed that the retention ability of organically modified Mg,Al-LDHs can be enhanced by intercalating long-chain organic anions, as the hydrophilicity of the interlayer is removed and the layered structure is significantly swelled up offering more space in the interlayer to adsorb large molecules of contaminants. Based on the here gathered results, the use of organic anions with more than 10 carbon atoms in the alkyl chain is suggested. In this study, samples intercalated with dodecanoate (MA-17COO) and octadecanesulphonate (MA-18SO₃) proved to be the most efficient ones to retain 1,1,2-trichloroethane (1,1,2-TCA) and trichloromethane (TCM). Experiments revealed that TCE was the least favoured target contaminant retained by any of the studied organically modified LDHs. It can be concluded that the chain length of an intercalated organic anion specifies the effectiveness of the modified LDH. Long-chain carboxylate- and sulphonate-intercalated LDHs seem to be good adsorbents for the remediation of waters and soil contaminated with chlorinated organic solvents, like of 1,1,2-TCA and TCM. Their application in remediation strategies could help to initially immobilise those contaminants to prevent further spreading in the subsurface. The use of the here studied and efficient organically modified LDHs is not recommended in combination with high temperature remediation strategies used to remove contaminants. The thermal stability of the studied samples indicates that the adsorbed chlorinated organic solvents are immobilized only until the alkyl chain of the intercalated anion begins to burn. This limits the probable usability of the studied materials to a maximum temperature of around 150 °C.

Results of the experiments studying the direct degradation of the target contaminants (Chapter 4) confirmed the intercalation of the selected oxidising agents, here permanganate and peroxydisulphate, in the interlayer of Mg,Al- and Ca,Al-LDHs. It was confirmed, that the intercalation of oxidising agents has no negative influence on their potential to degrade the here studied target contaminants, trichloroethene and 1,1,2-trichloroethane. Though PXRD measurements revealed the co-intercalation with nitrate species, their presence in the interlayer has no negative influence on the degradation potential of the studied LDHs. Evaluation of the particle size distribution via laser diffraction on both, dried and undried sample material, unveiled a strong variation in the aggregation of the studied LDHs due to aging and drying conditions. Based on the findings, the usage of undried sample material is suggested for their possible application in remediation strategies. Results of the carried out batch experiments confirmed the oxidation of TCE and 1,1,2-TCA by the here studied LDHs with permanganate-intercalated LDHs being the most effective reactants for trichloroethene. As confirmed by headspace-programmed temperature vaporiser-gas chromatography-mass spectrometry (HP-PTV-GC-MS) measurements, up to 60 % of the initial contaminant concentration (0.4 mmol/L in all experiments) was removed, presumably via dehydrochlorination. Comparative experiments using Ca,Al-LDHs revealed that the use of 1g of reactant is enough to degrade the initial contaminant concentration. Throughout the batch experiments, permanganate-intercalated LDHs revealed a colour exchange from purple to red clearly indicating the expected reduction of the intercalated permanganate during the reaction with the TCE. Batch experiments using 1,1,2-TCA revealed that CA-S₂O₈ was the most effective tested sample, degrading up to 66 % of the initial contaminant concentration. Only for this sample, the evolution of a metabolite, dichloroethene, of the target contaminant could be detected; its abundance significantly increased upon increasing reaction times. This finding indicates that the degradation of 1,1,2-TCA by peroxydisulphate-intercalated Ca,Al-LDH follows the dehydrochlorination pathway. The intercalation of the oxidising agents enhances their stability and focusses their reaction onto the targeted contaminant, which might be of significant interest if the materials here studied are used in in situ chemical oxidation processes remediating chlorinated organic solvents-contaminated ground or waste water. Experiments revealed that the LDHs here studied can degrade TCE and 1,1,2-TCA, without the risk of releasing high amounts of chlorides or sulphates into the environment. In fact, once released into solution, ions are re-intercalated into the structure of the LDH, leading to the transformation of the reactant, as detected in PXRD measurements on used Ca,Al-samples. During the experiments chloride intercalated MgAl-LDHs and Ca,Al-LDHs (hydrocalumite) as well as hydroxide intercalated Ca,Al-LDHs (kuzelite) were formed. This suggested that no additional harm to the environment would be generated if the materials here studied would be used.

As presented in Chapter 5, nitrate-intercalated Mg,Al-LDHs and Ca,Al-LDHs were successfully labelled with fluorescein. All synthesised samples showed a somewhat strong bonding between the fluorescent dye and the LDHs, as confirmed by stability tests. Similarly to previously carried out experiments, the synthesised tracer LDHs revealed a strong relationship between the aggregation of the sample and their aging and drying conditions during synthesis. Further studies showed that the particle size of the fluorescing LDHs can easily be tuned to mimic that of potential reactive particles, used for batch experiments to investigate different reaction pathways with target contaminants (see chapters 3 and 4). Considering a potential use of the fluorescent LDHs here studied in combination with previously studied potential reactants it can be assumed that both, the reactant as well as the tracer particle, show similar post-injection behaviour due to their similar physical properties, such as particle size. This would allow the direct tracing of injected particle not related to iron phases and not showing magnetic susceptibility – up to now the only way to directly trace injected particles. Based on the gathered data, the usage of undried sample material is suggested for a potential application as a tracer particle in remediation strategies. Subsequent tests using an Optical Image Profiler (OIP) showed that the fluorescent LDHs synthesised can easily be detected with this tool. Even LDHs with the lowest amount of fluorescent dye were easily detectable and distinguishable in a sand matrix. This allows the proposal that undried LDHs containing 0.2% of fluorescein might be the optimal tracer particles if used with this highly sensitive device. Together with the use of an OIP, which is capable of exciting the fluorescent material and collecting in situ pictures, the use of the fluorescent LDHs here studied can provide a completely new approach for tracing injected particles in the subsurface and offer a completely novel application for the OIP itself.

Further research needs to be carried out to investigate not yet answered question which arose during the work for this PhD study. Further systematic studies are crucial to explain the role of the functional group of the intercalated organic anion onto the adsorption of chlorinated organic solvents from aqueous solutions. Therefore, the use of high-resolution techniques (such as X-Ray absorption spectroscopy, transmission electron microscopy, synchrotron and/or electron diffraction) needs to be considered to investigate the local environment of the functional group as well as the adsorbed target contaminant. Such techniques will also help to finally solve the question if the fluorescein is intercalated into the structure of the LDHs, or if the fluorescein, or just a small portion of it, is externally adsorbed on the surface of the LDHs.

Although the results reported here are highly encouraging – the target contaminants could successfully be adsorbed and degraded by materials here studied - it is necessary to further determine the behaviour of all materials here studied under simulated field conditions, e.g., in column experiments or flow through reactors, as well as under real conditions in test injections.

The author wants to remind the readers that this PhD study is part of a more ambitious research project developed by fourteen PhD students working at six European universities, four international consulting agencies and one government agency within the framework of the European Union's Horizon 2020 project Metal-Aid. Probably most of the questions to which the work presented here does not yet provide an answer might be answered considering the overall carried out research.

Appendix A

Specifications of the chemicals and laboratory materials used within this study

Appendix A.1 List of the chemicals used within this study.

chemicals	chemical formula	producer	purity	special abbreviation in this thesis
sodium hydroxide, pellets	NaOH	Panreac	98 %	
aluminium oxide	Al ₂ O ₃	Fluka	99.99 %	
aluminium nitrate 9-hydrate pure	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	PanReac AppliChem ITW Reactants	min. 98 %	
magnesium nitrate 6-hydrate, for analysis	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	PanReac AppliChem ITW Reactants	min. 98 %	
sodium hydrogen carbonate	NaHCO ₃	Panreac	min. 99%	
sodium hexanoate	C ₆ H ₁₁ NaO ₂	TCI Chemicals	min. 99.0 %	5COO
sodium caprylate	C ₈ H ₁₅ NaO ₂	Glentham Life Sciences	99.3 %	7COO
sodium Laurate	C ₁₂ H ₂₃ NaO ₂	TCI Chemicals	min. 97 %	11COO
sodium stearate	C ₁₈ H ₃₅ NaO ₂	Alfa Aesar	-	17COO
1-octanesulfonic acid sodium salt	C ₈ H ₁₇ NaO ₂ S	Sigma Aldrich	~ 98 %	8SO ₃
1-dodecane-sulfonic acid sodium salt	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₃ S	Molekula	99.7 %	12SO ₃
sodium 1-octadecanesulfonate	C ₁₈ H ₃₇ NaO ₃ S	TCI Chemicals	min. 99 %	18SO ₃
sodium dodecyl sulfate pure, pharma grade	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	PanReac AppliChem ITW Reactants	96.1 %	12SO ₄
chloroform stabilized with ethanol (0,5%), for analysis	CHCl ₃	PanReac AppliChem ITW Reactants	99.5 %	TCM
trichloroethylene, reagent grade, stabilized with ethanol (0,49%)	C ₂ HCl ₃	Scharlab	99.5 %	TCE
1,1,2-trichloroethane	C ₂ H ₃ Cl ₃	Acros Organics	98 %	1,1,2-TCA

Appendix A.2 List of other laboratory material used within this study

product	producer	product ID	description
amber storage bottles	Sigma Aldrich	23230-U	volume 120 mL, O.D. × H 49 mm × 114 mm, thread 22-400, PTFE/silicone septum, black phenolic hole cap, pre-assembled
septa	Sigma Aldrich	27237-U	transparent PTFE/silicone, 20 mm diam. × 0.1 inch thickness × 10 mil PTFE, temperature limit 250 °C
clear Boston round bottles	Thermo Fisher	S329-0250	250ml clear bottles, recommended for EPA Volatile Organic Analysis (VOA) Methods, cap with molded-in PTFE-faced silicon septa; certified
membrane filtering paper	Advantec® Toyo Roshi Kaisha Ltd.	25CS020AN	0.2 µm pore size, membrane filters, cellulose acetate
Hamilton syringe	Sigma Aldrich	20740-U	1000 Series, Gastight, 1001LTN, volume 1 mL, needle size 22 ga (bevel tip point style 2), needle L 51 mm (2 in.), mfr. no. 81317 (Hamilton)
headspace vials	Agilent Technologies	5188-5392	vial, screw top, headspace, clear, round bottom, 10 mL, 23 x 46 mm, vial size: 22.75 x 46 mm
screw cap	Agilent Technologies	5188-2759	screw cap, headspace, steel, magnetic cap, PTFE/silicone septa (top white, bottom blue), 18 mm, cap size: 18 mm

Appendix B

Results of the Retention and Degradation Experiments

Appendix B.1 Element chemical analysis of the used samples together with the amount of chlorine adsorbed by the different organic LDHs during batch experiments.

Sample	Contaminant (0.04 mmol in 100 mL)	Reaction time (days)	Na (mol)	Mg (mol)	Al (mol)	S (mol)	Cl (mol)	Cl retained (%)
E-MA- 11COO	TCE	30	0.003	0.830	0.170	0.003	0.280	6.99
	TCM	30	0.003	0.732	0.268	0.003	0.334	8.35
	1,1,2-TCA	30	0.004	0.730	0.271	0.007	0.775	19.38
E-MA- 17COO	TCE	30	0.003	0.838	0.162	0.003	0.122	3.05
	TCM	30	0.002	0.833	0.168	0.003	0.290	7.25
	1,1,2-TCA	30	0.001	0.828	0.172	0.002	2.947	73.67
E-MA- 12SO ₃	TCE	30	0.007	0.739	0.261	0.768	0.009	0.22
	TCM	30	0.000	0.740	0.260	0.766	0.010	0.25
	1,1,2-TCA	30	0.012	0.738	0.262	0.786	0.009	0.23
E-MA- 18SO ₃	TCE	30	0.147	0.768	0.232	0.007	0.445	11.13
	TCM	30	0.142	0.765	0.235	0.011	0.735	18.37
	1,1,2-TCA	30	0.089	0.760	0.240	0.007	2.153	53.83
E-MA- 12SO ₄	TCE	0.16	0.008	0.758	0.242	0.435	0.001	0.02
	TCE	2	0.003	0.757	0.243	0.455	0.003	0.08
	TCE	30	0.009	0.829	0.171	0.904	0.394	9.86
	TCM	30	0.006	0.738	0.262	1.365	0.424	1.62
	1,1,2-TCA	30	0.004	0.829	0.171	0.746	1.312	10.59

Appendix B.2 Results of the HS-PTV-GC-MS measurements of batch experiments with TCE as the contaminant. Results of the blank solution are also given.

Sample	Sample mass (g)	Reaction time (h)	Concentration TCE (mmol/L)	Concentration TCE (%)	Amount of oxidising agent reacted (%)	Oxidising agent : TCE ratio
blank		0	0.400	100.00		
		72	0.244	61		
		144	0.243	61		
MA-MnO ₄	2	0	0.400	100.00		116:1
		2	0.040	10		
		24	0.008	2		
		48	0.007	2		
		72	0.007	2		
MA-S ₂ O ₈	2	144	0.007	2	1.3	
		0	0.400	100.00		50:1
		2	0.369	92		
		24	0.341	85		
		48	0.159	40		
72	0.062	16	0.4-0.9			
CA-MnO ₄	2	0	0.400	100.00		131:1
		2	0.226	57		
		24	0.063	16		
		48	0.061	15		
		72	0.059	15		
CA-MnO ₄	1	144	0.053	13	1.0	
		0	0.400	100		66:1
		2	0.169	42		
		24	0.070	17		
		48	0.066	16		
72	0.054	14				
CA-S ₂ O ₈	2	144	0.049	12	1.9	
		0	0.400	100.00		41:1
		2	0.384	96		
		24	0.283	71		
		48	0.237	59		
72	0.228	57	< 0.1			

Appendix B.3 Results of the HS-PTV-GC-MS measurements of batch experiments with 1,1,2- TCA as the contaminant. Results of the blank solution are also given.

Sample	Sample mass (g)	Reaction time (h)	Concentration TCA (mmol/ L)	Concentration TCA (%)	Amount of oxidising agent reacted (%)	Oxidising agent : TCE ratio
blank		0	0.400	100		
		6	0.383	96		
		24	0.319	80		
MA-S ₂ O ₈	2	0	0.400	100		50:1
		2	0.398	100		
		4	0.347	87		
		6	0.332	83		
		24	0.306	76		
		48	0.279	70	< 0.3	
CA-S ₂ O ₈	2	0	0.400	100		41:1
		2	0.218	54		
		4	0.152	38		
		6	0.139	35		
		24	0.107	27		
		48	0.054	14	1.5	
CA-S ₂ O ₈	1	0	0.400	100		20:1
		2	0.253	63		
		4	0.251	63		
		6	0.206	51		
		24	0.106	26		
		48	0.054	14	1.4	

Appendix C

Research Stays carried out during this Doctoral Thesis

The following research stays were carried out during this doctoral thesis to fulfil the requirements to obtain a Doctor of Philosophy with International Mention. Host institutions, durations, and supervisors are stated below. Copies of the permissions and certificates of each research stay are included after this list.

12 February - 9 March 2018	Research stay at the Københavns Universitet, Nano-Science-Center, Copenhagen, Denmark. Under the supervision of Knud Dideriksen, now at the Geological Survey of Denmark & Greenland (GEUS), Denmark
20 March - 6 April 2018	Research Stay at the Háskóli Íslands, Institute of Earth Sciences, Reykjavík, Iceland. Under the supervision of Sigurður Reynir Gíslason.
22 August - 28 September 2018	Research Stay at the Háskóli Íslands, Institute of Earth Sciences, Reykjavík, Iceland. Under the supervision of Sigurður Reynir Gíslason.
12 - 30 June 2019	Research Stay at the Háskóli Íslands, Institute of Earth Sciences, Reykjavík, Iceland. Under the supervision of Sigurður Reynir Gíslason.
6 August - 4 September 2019	Research Stay at the Háskóli Íslands, Institute of Earth Sciences, Reykjavík, Iceland. Under the supervision of Sigurður Reynir Gíslason.



VNIVERSIDAD
D SALAMANCA
CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL



INFORME DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO

D^a ENCARNACIÓN RODRÍGUEZ GONZALO, Coordinadora del Programa de Doctorado CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICAS y Presidenta de la Comisión Académica del mismo,

EXPONE: que ha recibido información de D^a KAREN MARIA DIETMANN, con NIE Y-5100808-C, matriculada en el curso 2017-2018 en el mencionado Programa de Doctorado de esta Universidad de Salamanca, bajo la dirección del Prof. Vicente Rives Arnau, sobre la realización de una estancia de investigación de un mes (9 de febrero de 2018 a 9 de marzo de 2018) en la Universidad de Copenhague (Dinamarca) bajo la supervisión del Profesor Asociado Dr. Knud Dideriksen, para el desarrollo de trabajos de investigación relacionados con su Tesis Doctoral. Teniendo en cuenta el interés de dicha estancia para la formación doctoral de la estudiante y la valoración positiva por parte del Director de la Tesis Doctoral, emite

INFORME FAVORABLE sobre la realización de la estancia descrita, por D^a KAREN MARIA DIERTMANN en el periodo de tiempo señalado.

Salamanca, 25 de enero de 2018

Encarnación Rodríguez Gonzalo

Coordinadora del Programa de Doctorado

Presidenta de la Comisión Académica



Certification of research stay for Karen Maria Dietmann

To whom it may concern,

I hereby certify that Early Stage Researcher **Karen Maria Dietmann** held her research stay at the University of Copenhagen, Denmark from February 9 to March 9, 2018.

Throughout the given period experiences and new knowledge on the retention of contaminants using LDHs and GR were shared between Karen Maria Dietmann and collaborators located at the University of Copenhagen within the scope of the European Union Horizon 2020 Marie Skłodowska-Curie Innovative Training Network (ITN) Metal-Aid.

During the given time frame Karen Maria Dietmann successfully synthesized new sets of samples of Layered Double Hydroxides in the lab of the Nanogeoscience Group at the University of Copenhagen. Furthermore, different additional high-resolution characterization methods were performed on the freshly prepared as well as already synthesized materials were conducted by Karen Maria Dietmann as well as researchers of the Nanogeoscience group.

Sincerely,

Knud Dideriksen

8 MARCH 2018

KNUD DIDERIKSEN
UNIVERSITETSPARKEN 5
2100 KØBENHAVN Ø

PHONE +45 35 32 02 36

E-mail: knud@nano.ku.dk
www.ku.dk

H.C. ØRSTED INSTITUTE
Chemistry Department
NanoGeoScience Group
C-wing 1. sal
CVR nr: 29979812
EAN nr. 5798000422445



VNIVERSIDAD
D SALAMANCA

CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL



800 AÑOS

1218 - 2018

INFORME DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO

D^a ENCARNACIÓN RODRÍGUEZ GONZALO, Coordinadora del Programa de Doctorado CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICAS y Presidenta de la Comisión Académica del mismo,

EXPONE: que ha recibido información de D^a KAREN MARIA DIETMANN, con NIE Y-5100808-C, matriculada en el curso 2017-2018 en el mencionado Programa de Doctorado de esta Universidad de Salamanca, bajo la dirección del Prof. Vicente Rives Arnau, sobre la realización de una estancia de investigación de un mes dividida en dos partes (primera parte: 20 de marzo de 2018 a 6 de abril de 2018, segunda parte: planificada para fin de julio de 2018) en la Universidad de Islandia (Reikiavik, Islandia) bajo la supervisión del Profesor de Investigación Sigurður Reynir Gíslason, para el desarrollo de trabajos de investigación relacionados con su Tesis Doctoral. Teniendo en cuenta el interés de dicha estancia para la formación doctoral de la estudiante y la valoración positiva por parte del Director de la Tesis Doctoral, emite

INFORME FAVORABLE sobre la realización de la estancia descrita, por D^a KAREN MARIA DIETMANN en el periodo de tiempo señalado.

Salamanca, 12 de marzo de 2018

Encarnación Rodríguez Gonzalo

Coordinadora del Programa de Doctorado

Presidenta de la Comisión Académica



HÁSKÓLI ISLANDS

September 28th 2018

Sigurður Reynir Gíslason
Research professor
Institute of Earth Sciences
University of Iceland
Askja, Sturlugata 7
101 Reykjavík
Iceland
Phone: 345-525-4497
sigr@hi.is
<http://www.raunvis.hi.is/~sigr/>

To whom it may concern:

I, Sigurður Reynir Gíslason, hereby certify that Early Stage Researcher Karen Maria Dietmann completed her research stay at the University of Iceland, Reykjavík, Iceland from March 20 to April 6, 2018 and August 22 to September 28, 2018.

New knowledge on the retention of contaminants using Layered Double Hydroxides and natural iron mineral phases were shared between Karen Maria Dietmann and our research group during both stays within the scope of the European Union Horizon 2020 Marie Skłodowska-Curie Innovative Training Network (ITN) Metal-Aid.

During the stay, Karen Maria Dietmann synthesized new materials for her research studies under a controlled atmosphere using equipment available in our laboratories. All synthesised and additional experimental samples, from previously conducted experiments at the University of Salamanca, were analysed using Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES).

Additionally, Karen Maria Dietmann gathered new knowledge about in situ soil sampling, soil profile description and sample preservation during joint field work with fellow Early Stage Researcher Tobias Linke, who is based at the University of Iceland.

Sincerely,

Sigurður Reynir Gíslason
Research Professor, University of Iceland
Chair of the Scientific Steering Committee of CarbFix
Vice-President of the European Association of Geochemistry

SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN DE ESTANCIA PARA LA OBTENCIÓN DE LA MENCIÓN INTERNACIONAL

NOMBRE Y APELLIDOS DEL DOCTORANDO Karen Maria Dietmann

PROGRAMA DE DOCTORADO Ciencia y Tecnología Química

INSTITUCIÓN DONDE SE REALIZARÁ LA ESTANCIA

Universidad de Islandia (Reikiavik, Islandia)

FECHAS DE REALIZACIÓN DE LA ESTANCIA Primera parte: 12-30 junio de 2019; Segunda parte: 6 agosto-4 septiembre 2019

NOMBRE Y APELLIDOS DEL DIRECTOR/A(S) DE LA TESIS

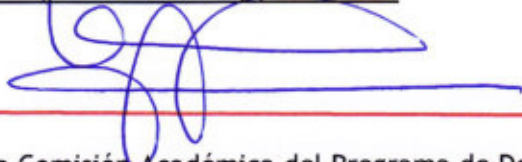
Prof. Dr. D. Vicente Rives Arnau

INFORME DEL DIRECTOR DE LA TESIS QUE AVALA LA ESTANCIA

Para completar los trabajos de investigación desarrollados por D^a Karen Maria Dietmann dentro de sus estudios de doctorado, se considera conveniente realizar una estancia de investigación en la Universidad de Islandia (Reikiavik, Islandia) que se desarrollará en dos partes: la primera parte del 12 al 30 de junio de 2019 y la segunda parte, del 6 de agosto a 4 de septiembre de 2019. La estancia estará supervisada por el Profesor de Investigación Siguður Reynir Gíslason.

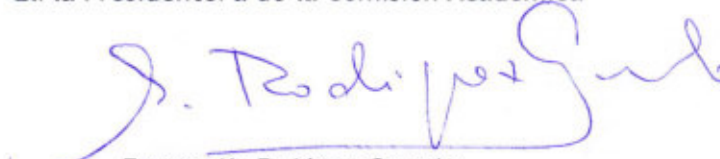
Por ello se solicita a la Comisión Académica la pertinente autorización para realizar dicha estancia.

FIRMA DEL DIRECTOR/A (S) DE LA TESIS



La Comisión Académica del Programa de Doctorado, reunida en sesión el día 5 de junio de 2019 acordó autorizar la presente solicitud.

El/la Presidente/a de la Comisión Académica



Fdo: Encarnación Rodríguez Gonzalo



Sigurður Reynir Gíslason
Research Professor
Institute of Earth Sciences
University of Iceland
Askja, Sturlugata 7
101 Reykjavík
Iceland
Phone: 354-525-4497
sigr@hi.is
<http://www.raunvis.hi.is/~sigrg/>

Reykjavík, 12.07.2019

I, Sigurður Reynir Gíslason, hereby certify that Early Stage Researcher **Karen Maria Dietmann** visited the University of Iceland, Reykjavík, Iceland from June 12 to June 30, 2019.

Throughout the given period, she analyzed experimental samples, from previously conducted batch experiments at the University of Salamanca, Spain, using Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) and new batch experiments were designed.

Latest results and experiences on the retention of contaminants using Layered Double Hydroxides and natural Fe-oxides of Icelandic peat areas were shared between Karen Maria Dietmann and our research group within the scope of the European Union Horizon 2020 Marie Skłodowska-Curie Innovative Training Network (ITN) Metal-Aid.

During the given time frame Karen Maria Dietmann and fellow Early Stage Researcher Tobias Linke, who is based at the University of Iceland, discussed and proceeded working on several joint papers.

Sincerely,

Sigurður Reynir Gíslason, Research Professor
University of Iceland
(<https://notendur.hi.is/~sigrg/>)



Sigurður Reynir Gíslason
Research Professor
Institute of Earth Sciences
University of Iceland
Askja, Sturlugata 7
101 Reykjavík
Iceland
Phone: 354-525-4497
sigr@hi.is
<http://www.raunvis.hi.is/~sigr/>

Reykjavík,
10.09.2019

I, Sigurður Reynir Gíslason, hereby certify that Early Stage Researcher **Karen Maria Dietmann** visited the University of Iceland, Reykjavík, Iceland from August 6 to September 4, 2019.

Throughout the given period, she analyzed experimental samples, from previously conducted batch experiments at the University of Iceland, using Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES).

Latest results and experiences on the retention of contaminants using Layered Double Hydroxides and natural Fe-oxides of Icelandic peat areas were shared between Karen Maria Dietmann and our research group within the scope of the European Union Horizon 2020 Marie Skłodowska-Curie Innovative Training Network (ITN) Metal-Aid.

During the given time frame Karen Maria Dietmann and fellow Early Stage Researcher Tobias Linke, who is based at the University of Iceland, discussed and proceeded working on several joint papers.

Sincerely,

Sigurður Reynir Gíslason, Research Professor
University of Iceland
(<https://notendur.hi.is/~sigr/>)

Appendix D

Scientific Publications and Contributions to International Conferences

Appendix D.1 Scientific Publications

First Author Publications

Dietmann, K.M.; Linke, T.; Trujillano, R.; Rives, V. Effect of Chain Length and Functional Group of Organic Anions on the Retention Ability of MgAl- Layered Double Hydroxides for Chlorinated Organic solvents. *ChemEngineering* 2019, 3, 89, doi: 10.3390/chemengineering3040089.

Dietmann, K.M.; Linke, T.; del Nogal Sánchez, M.; Pérez Pavón, J.L., Rives, V. Layered Double Hydroxides with Intercalated Permanganate and Peroxydisulphate Anions for Oxidative Removal of Chlorinated Organic Solvents Contaminated Water. *Minerals* 2020, 10, 462, doi:10.3390/min10050462.

Dietmann, K.M.; Linke, T.; Reischer, M.; Rives, V. Fluorescing Layered Double Hydroxides as Tracer Materials for Particle Injection during Subsurface Water Remediation. *ChemEngineering* 2020, 4, 3, 53, doi: doi.org/10.3390/chemengineering4030053.

Dietmann, K.M.; Linke, T.; Reischer, M.; Rives, V. A novel fluorescing reactive particle for the In-Situ Remediation of Chlorinated Organic Solvents. In preparation. To be submitted to *Environmental Science and Pollution Research*.

Contributing Author Publications

Hövelmann J.; Stawski T.M.; Besselink R.; Freeman H.M.; **Dietmann K.M.**; Benning L.G. A template-free and low temperature method for the synthesis of mesoporous magnesium phosphate with uniform pore structure and high surface area, *Nanoscale*, 2019,11, 6939-6951, doi: 10.1039/C8NR09205B.

Alonso-De-Linaje, V.; Mangayayam, M.C.; Tobler, D.J.; **Dietmann, K.M.**; Espinosa, R.; Rives, V.; Dalby, K.N. Sorption of chlorinated hydrocarbons from synthetic and natural groundwater by organo-hydratocites: Towards their applications as remediation nanoparticles. *Chemosphere* 2019, 236, 124369, doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124369.

Linke, T.; **Dietmann, K.M.**; Dideriksen, K.; Rives, V.; Gíslason, S.R. Buffering effect of ferrihydrite on heavy metals released by volcanic eruptions. In preparation. To be submitted to *Chemical Geology*.

Linke, T.; **Dietmann, K.M.**; Dideriksen, K.; Rives, V.; Gíslason, S.R. First identification and characterisation of siderite in Icelandic wetlands. In preparation. To be submitted to *Minerals*.

Appendix D.2 Contributions to International Conferences

Dietmann KM & Rives V (2017): Investigations on the System $[\text{Mg}_x\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]^{2+} \text{x}^{m-2/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with $\text{x}=\text{CO}_3^{2-}$, R-COO^- , R-SO_3^- , R-O-SO_3^- , Goldschmidt Conference 2017, Paris, France.

Dietmann KM & Rives V (2018): Facile Synthesis and Characterisation of Fluorescing Hydrotalcites, 25th Scientific Reunion of the Spanish Clay Conference, Zamora, Spain.

Dietmann KM & Rives V (2018): Synthesis and Modification of Layered Double Hydroxides for groundwater and soil remediation, International Carbon Conference 2018, ICC 2018, Reykjavik, Iceland.

Hövelmann J, Stawski TM, Besselink R, Freeman HM, **Dietmann KM & Benning LG (2018):** Nanoscale Insights into the Formation and Breakdown of Struvite – A Sustainable Phosphate Mineral; Goldschmidt 2018, Boston.

Linke, T; **Dietmann KM**; Dideriksen, K; Rives V; Stipp SLS; Gíslason SR (2019): Natural heavy metal remediation by ferrihydrite, Goldschmidt 2019, Barcelona, Spain



Dietmann KM & Rives V (2019): Lamellar phases with intercalated permanganate and persulfate anions as reactants for chlorinated solvents-contaminated water, Goldschmidt 2019, Barcelona, Spain.

Appendix E

Reprints of the peer reviewed first author scientific publications

Article

Effect of Chain Length and Functional Group of Organic Anions on the Retention Ability of MgAl-Layered Double Hydroxides for Chlorinated Organic Solvents

Karen Maria Dietmann ¹, Tobias Linke ², Raquel Trujillano ¹ and Vicente Rives ^{1,*}

¹ Grupo de Investigación Reconocido-Química del Estado Sólido, Materiales y Catálisis Heterogénea (GIR-QUESCAT), Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca, Spain; kdietmann@usal.es (K.M.D.); rakel@usal.es (R.T.)

² Institute of Earth Sciences, University of Iceland, Sturlugata 7, 101 Reykjavík, Iceland; tol5@hi.is

* Correspondence: vrives@usal.es

Received: 16 September 2019; Accepted: 18 November 2019; Published: 28 November 2019



Abstract: Nowadays, the contamination of groundwater and soils by chlorinated organic solvents is a severe and worldwide problem. Due to their swelling properties, Layered Double Hydroxides (LDHs) are potentially excellent compounds to retain chlorinated organic solvents from aquifers. By intercalating organic anions, the polarity of the interlayer space can be changed from hydrophilic to hydrophobic, enhancing the adsorption of chloro-organic molecules onto the alkyl chains of intercalated organic anions. In this study, organically modified LDHs were synthesized and their efficiency was tested in batch experiments with three different chlorinated organic solvents, namely trichloroethylene, 1,1,2-trichloroethane and trichloromethane (chloroform), to examine the influence of the chain length and the functional group of the intercalated organic anion upon the retention ability of a LDH due to different electronic interactions and different sizes of the interlayer space. All synthesized and used samples were characterized using powder X-ray diffraction, thermal analysis coupled with mass spectrometry and Fourier-transform infrared spectroscopy; freshly synthesized materials were additionally analyzed regarding their particle size distribution and specific surface area. Results of the batch experiments showed that only LDHs with intercalated long-chain organic anions could be efficient adsorbents for the removal of chlorinated organic solvents from contaminated water. A selective efficiency towards 1,1,2-trichloroethane and trichloromethane can be proposed for these reactants.

Keywords: Layered Double Hydroxides; LDHs; hydrotalcite; organic interlayer anion; chlorinated organic solvents; retention

1. Introduction

Contamination of aquifers and soils by chlorinated organic solvents is a severe and global problem because of their toxicity and persistence. They have been widely used as degreasing agents, cleaning solutions, especially within dry cleaning processes, paint thinners, as well as pesticides. Once introduced into the environment they can deeply penetrate aquifers and accumulate in the subsurface as so-called dense non-aqueous phase liquids (DNAPLs), which are immiscible and heavier than water. Natural degradation products are often similar or even more harmful and tend to accumulate in the same way as the parental compound.

In the past years, Layered Double Hydroxides (LDHs) have been widely used for remediation processes as they can intercalate and adsorb contaminants and hence reduce their mobility [1–4].

LDHs, also known as hydrotalcite-like compounds, are composed of a layered structure similar to that of brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [5]. The structure of brucite is formed by edge-sharing hydroxyl octahedra with a total occupancy of the octahedral holes by Mg^{2+} cations in every second interlayer; many divalent metal hydroxides adopt this structure [5,6]. The structure of LDHs is characterized by a partial divalent/trivalent substitution resulting in a net positive charge of the main layer, which is balanced by intercalated anions in the metal cation-free interlayers, where they coexist with water molecules [5,6]. Interlayer anions are linked to the main layer via weak bonds and additional intercalated water molecules provide hydrogen bonds involving the brucite-like layers and the interlayer anions [7]. The general formula of LDHs can be written as $[\text{Me}^{\text{II}}_{1-x}\text{Me}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{m-}_{x/m}\cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ [5]. In LDHs, the most common divalent cations (Me^{II}) are Mg, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, while Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga serve as common trivalent cations (Me^{III}) [5–7]. In natural systems the most abundant interlayer anions (A^{m-}) are CO_3^{2-} , OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} [5–7]. Studies showed that it is possible to intercalate anionic coordination compounds and polyoxometalates [5,8], biochemical molecules [9] or even large organic compounds [6,10–13] as well as neutral species such as ethylene glycol or glycerin, which are sometimes used to swell the structure of the LDH [14].

The present study focuses on LDHs related to the hydrotalcite sub-group, in which the cations in the main layer are Mg^{2+} and Al^{3+} in a 3:1 molar ratio, with carbonate anions in the interlayer. Figure 1 shows the structure of the natural mineral hydrotalcite $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$, which can be formulated as $[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.13}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ to emphasize its relation to the brucite structure.

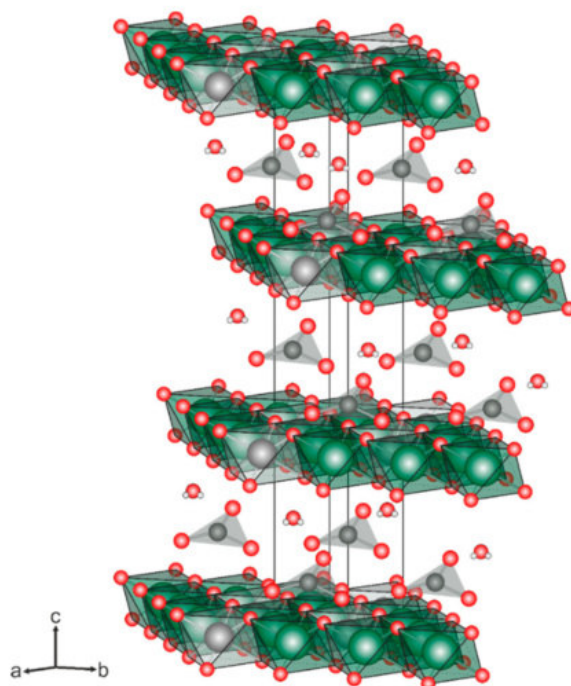


Figure 1. Schematic illustration of the structure of hydrotalcite. Magnesium as green, aluminum as grey, carbon as black, oxygen as red and hydrogen as white balls. Black lines indicate the unit cell of the hydrotalcite crystal. Hydrogen atoms of the main layer are not shown for better clarity. Structural data based on Allman and Jepsen [15].

LDHs provide a high anion exchange capacity, which is mainly used in common synthesis routes where first a precursor is produced, usually containing easily exchangeable anions like chloride or nitrate, whose interlayer anions are then replaced by the desired anion.

Due to their swelling properties, LDHs are potentially excellent compounds to retain chlorinated organic solvents from aquifers, if previously the polarity within the interlayer space is changed from

hydrophilic to hydrophobic one to facilitate the adsorption of chloro-organic molecules. Such a change can simply be accomplished by intercalation of long-chain organic carboxylates, sulfates or sulfonates.

Here we present a facile synthesis of MgAl-LDHs with intercalated organic anions prepared by the direct co-precipitation route under supersaturated conditions. The selected synthesis is an easy, rather quick and economic route to directly synthesize the aimed materials without having to produce precursor materials. Many different methods have been described in the literature to prepare this sort of solids, most of them in an aqueous medium; other synthesis routes involve solid state reactions at high temperatures and pressure, liquid-assisted grinding or direct synthesis procedures without production of intermediate products [6,16–21]. Direct co-precipitation route was selected considering the potential commercial use of the here studied LDHs for in-situ remediation strategies addressing chlorinated organic solvents.

We have prepared samples with organic anions of different lengths and different functional groups (as mentioned above, carboxylate, sulfate or sulfonate), to study the effect of these two variables on the ability shown by these materials to retain chlorine-containing organic solvents from aqueous solutions; the selected contaminants were trichloroethylene (TCE), 1,1,2-trichloroethane (1,1,2-TCA) or trichloromethane (TCM).

In order to attain a complete characterization of the samples, several complementary experimental techniques were applied. Powder X-ray diffraction was applied to determine the crystalline phases existing in each sample and to detect the presence of amorphous components or impurities. Thermogravimetric analysis and differential thermal analysis were applied to determine the thermal stability of the samples, although it is well understood that they will never be used at high temperatures for organic anions retention. Fourier transform infrared spectroscopy was used to identify the anions existing in the interlayer of the solids. Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 193 °C were measured to determine the specific surface area and pore size distribution, of outstanding importance to understand phenomena occurring at the surface of the particles; in this sense, laser dispersion was applied to determine the particle size distribution.

2. Materials and Methods

2.1. Preparation of Samples

All samples were synthesized by the co-precipitation method [16] under supersaturated conditions using sodium hydroxide (NaOH) as the precipitating agent. Chemicals and reagents were purchased from different producers with a minimum purity of 95% and were used without further purification; a complete list can be found in the Supplementary data section (Tables S1 and S2). Eight samples with intercalated organic anions were prepared, a sample containing carbonate in the interlayer was used as a reference sample.

To synthesize the samples, 1 M aqueous solutions of the metal cation nitrates were mixed in a Mg^{2+}/Al^{3+} molar ratio of 3 and dropwise added, using a peristaltic pump (at a rate of 1 mL/min), to 100 mL of an aqueous solution containing the stoichiometric amount of the anion to be intercalated. Syntheses were carried out at a pH of 9, which was maintained by adding the required amount of 1M NaOH using a Crison pH-burette 24. After completing the addition, the samples were aged in the parent solution for 24 h at room temperature under constant magnetic stirring. To avoid carbonation of the samples from atmospheric CO_2 , all solutions were prepared with decarbonated water, which was previously boiled and bubbled with nitrogen for several hours. Nitrogen atmosphere was maintained along all syntheses and ageing steps. The samples were then centrifuged and washed with decarbonated, distilled water. As preliminary studies revealed strong aggregation of the solids during drying, a portion of the slurry obtained was separated for particle size distribution analysis, whereas the remaining sample slurry was dried in an oven under ambient conditions at 40 °C for 24 h.

All synthesized samples were labeled as MgAl-X, where X stands for an abbreviation of the interlayer anion indicating the number of carbon atoms in the alkyl chain and the functional group; for instance,

MgAl-11COO corresponds to the sample with intercalated dodecanoate. Samples, which were used for batch experiments, are henceforth called used samples. Those were labeled in the above described manner; a prefixed E indicates its state as an experimental sample, for example, E-MgAl-11COO corresponds to the used sample with intercalated dodecanoate.

2.2. Methods

To analyze the element chemical composition of synthesized as well as experimental samples, an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES, Ciro Vision, Spectro) equipped with a semiconductor detector (CCD) was used. The instrument was calibrated with in-house standards (SEL-11, Spoi17). A portion of 20 mg of the sample was dissolved in 0.77 mL HNO₃ (65%, Suprapur®, Merck, Darmstadt, Germany) and then filled up to 100 mL with ultrapure water (milliQ). Then, 2 mL of this solution were filtered using 0.2 µm pore size cellulose acetate membrane filters (Advantec®, Toyo Roshi Kaisha Ltd., Tokyo, Japan) and diluted with an additional 10 mL of the blank solution (ultrapure water with 0.5% HNO₃). Measurements were carried out as two triplicates for each LDH-solution. Additional dilutions were carried out if necessary.

Crystalline phases were identified by powder X-ray diffraction (PXRD) using a D5000 X-ray diffractometer (Bruker, Billerica, MA, USA) with 2θ geometry equipped with 1200 W Ni-filtered copper X-ray anode ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}/0.154 \text{ nm}$) in a range from 2–70° (2θ) and a step size of 0.05° (2θ) at a counting time of 1.5 s per step.

Thermogravimetric Analysis (TG) and Differential Thermal Analysis (DTA) curves were recorded parallel on a SDT Q600 (TA instruments), using γ -Al₂O₃, previously calcined overnight at 1200 °C in open air, as a reference material for the DTA measurements. All samples were heated up to 900 °C at a heating rate of 5° K/min under O₂ flow (50 mL/min). The gases released during the heating process were simultaneously analyzed using a coupled mass spectrometer (MS, ThermoStar GSD 301 2, Pfeiffer Vacuum, Aßlar, Germany).

Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis was carried out using a FTIR Spectrometer (Spectrum Two, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA) with Spectrum software. The KBr pellet method was used for the preparation of the samples. Measurements were carried out in the 4000–400 cm⁻¹ range, averaging 20 scans to improve the signal-to-noise ratio, at a nominal resolution of 4 cm⁻¹.

Particle size distribution of the synthesized samples was determined by laser diffraction (Mastersizer 2000, Malvern) with software provided by the manufacturer in guidance with ISO13320. The samples were dispersed in deionized water, stirred at 800 rpm and pumped (2050 rpm) to the measuring unit. There, the intensity of light scattered by particles in the dispersed sample is measured for red (He-Ne-laser, 632.8 nm) and blue (LED, 470 nm) wavelengths. This data is then analyzed to calculate the size of the particles that created the scattering pattern; all calculations are based on Fraunhofer and Mie theory [22,23]. Deagglomeration of the particles was attained by in situ ultrasonic treatment for 5, 10 or 15 min.

The specific surface area of the samples was assessed from the nitrogen adsorption-desorption isotherms at –196 °C in a Gemini VII 2390t apparatus (Micromeritics) previously calibrated with He. A portion of 0.1 g of each sample was pre-treated at 110 °C for 2 h under constant nitrogen flow (approx. 30 mL/min) in a sample degassing system (FlowPrep 060, Micromeritics) to remove adsorbed species. The specific surface area was determined based on the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method [24].

2.3. Chlorinated Organic Solvents Retention—Batch Experiments

For each batch experiment, 1g of the dried LDH sample was dispersed by gentle stirring in 95 mL of deionized water. A final contaminant concentration of 4 mmol/L was set by adding the required volume of either trichloroethylene (TCE, 36 µL), 1,1,2-trichloroethane (TCA, 37 µL) or trichloromethane (TCM, 32 µL) using a Hamilton Microliter syringe. To enhance the miscibility of the chlorinated organic solvents with water, 5 mL ethanol were added to the solutions. Bottle necks were wrapped with Teflon tape and bottles (120 mL amber glass bottles, Sigma-Aldrich, Sigma-Aldrich, NI, USA)

were securely closed using plastic caps with molded-in polytetrafluoroethylene (PTFE)-faced silicon septa (Sigma-Aldrich). To avoid the evaporation of the added chlorinated organic solvents, all bottles were stored upside down during the batch experiments. Constant agitation during the experiments was ensured by placing all bottles in an isothermal water bath (WNB 49, Memmert), coupled with an agitator (SV 49, Memmert) set at 105 strokes per minute.

After a reaction time of 30 days, all samples were filtered and the filter cake was stored on filtering paper in a desiccator for 2 days. A small portion of each experimental sample was then prepared for chemical analyses (see Section 2.2 ICP-OES analysis) whereas the main portion was securely stored until used for different characterization methods.

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of Synthesized Material

Element chemical analysis data of Mg and Al for all samples are included in Table 1. Sodium and sulfur content are given for samples containing organic sulfates or sulfonates in the interlayer. The presence of sodium is not expected but it could be present in the samples if they have not been sufficiently washed after synthesis resulting in remaining sodium cations on the surface of the LDH crystallite. A similar effect could appear for alkyl sulfate or alkyl sulfonate species on the external surface of the LDHs. Hence, sulfur was analyzed to check for any deviations in sulfur content from the theoretical S:Al ratio of 1. Mg/Al and S/Al molar ratios for the samples, calculated from the element chemical analysis data, are also included in Table 1.

Table 1. Element chemical data provided as mass percentage of the synthesized samples. All values rounded to two decimal places.

Sample	Na	Mg	Al	S	Mg/Al	S/Al
MgAl-CO3		22.23	7.94		3.13	
MgAl-5COO	0.15	10.49	4.14		2.77	
MgAl-7COO	0.31	9.06	3.40		2.92	
MgAl-11COO	0.24	7.37	2.56		3.15	
MgAl-17COO	0.68	5.17	2.09		2.77	
MgAl-8SO3	0.16	14.67	5.41	5.79	3.01	0.90
MgAl-12SO3	1.58	11.87	4.21	5.56	3.13	1.11
MgAl-18SO3	1.98	8.15	2.85	5.75	3.17	1.70
MgAl-12SO4	0.14	13.14	4.58	6.72	3.14	1.22

The Mg/Al molar ratio was close to 3, with a maximum deviation of 10% in all cases, which is within the range usually accepted to yield well-defined hydrotalcite-like structures [6]. In the case of sulfur-containing anions, the theoretical S/Al ratio is 1 if the monovalent organic anion is the only species in the interlayer to balance the positive charge of the Mg²⁺/Al³⁺ substituted main layer. A S/Al ratio of approximately 1 was calculated for the MgAl-8SO3 and MgAl-12SO3, despite having a slight sulfur defect in the former sample. On the contrary the S/Al molar ratio of the samples MgAl-18SO3 and MgAl-12SO4 is much higher than one. These two samples also contain appreciable amounts of sodium leading us to the assumption that there is a fraction of sodium sulfate or sulfonate (respectively, for samples MgAl-18SO3 and MgAl-12SO4) species adsorbed on the external surface of the crystallites, due to insufficient washing of the samples. The lack of match between the excess of sulfur and the amount of sodium can probably also be originated by residual amounts of sodium from the basic medium used to prepare the samples. Small amounts of sodium were also detected for some of the MgAl-COO samples.

Preliminary batch experiment tests on the organically modified LDHs showed that synthesized samples intercalated with organic anions having less than 10 carbon atoms in the alkyl chain are ineffective as retention materials. Consequently, the retention studies were limited to samples with

more than ten carbon atoms in the alkyl chain of the organic interlayer anion. For systematic reasons, characterization was carried out on all synthesized samples.

The PXRD patterns of all synthesized samples are included in the Supplementary Materials Figures S1–S8; selected samples are shown in Figure 2. The diagrams for the fully recorded diffraction angle range are shown in the left hand side panel (a), while on the right side the 2–25° (2 θ) range is shown for a clear identification of the diffraction by basal planes (b). All studied samples show diffraction patterns corresponding to layered materials. The pattern of MgAl-CO₃, used as the reference sample, is typical for that of LDHs with intercalated carbonate [7,15].

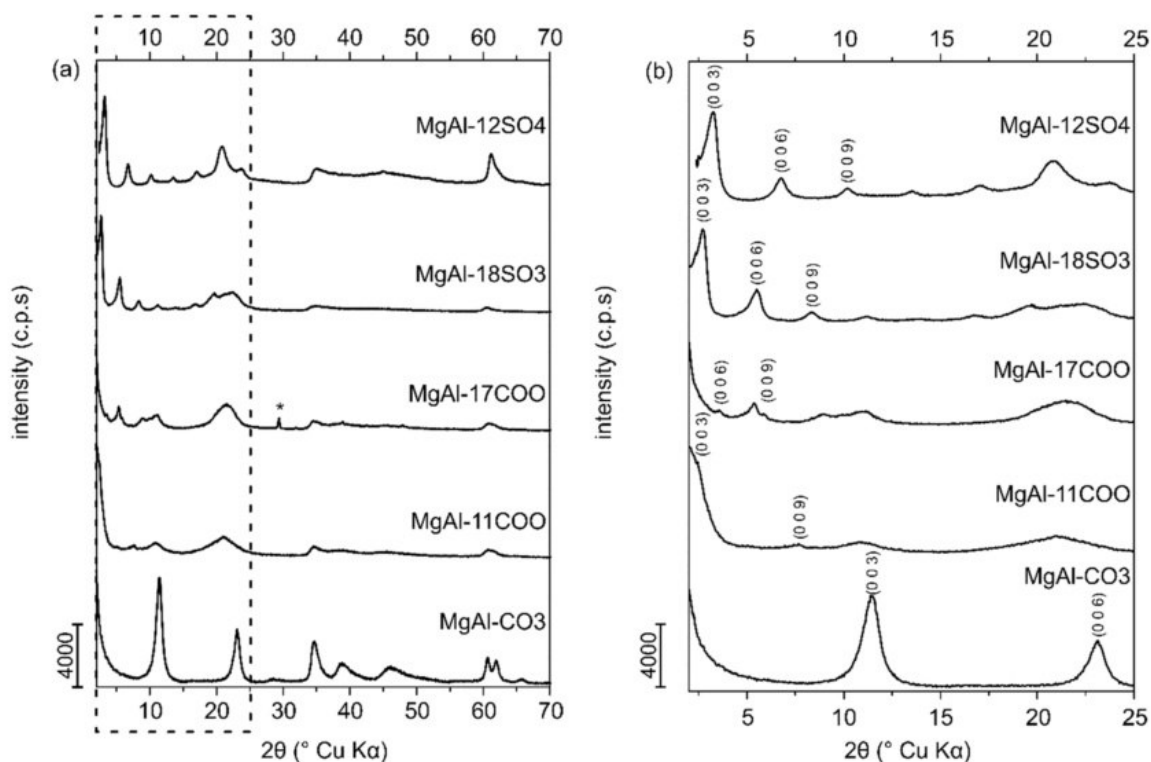


Figure 2. Powder X-ray diffraction patterns of the reference sample MgAl-CO₃ and the effective organo-layered double hydroxides (LDHs) (a). Expanded 2–25° 2 θ range on the right-hand side (b). Graphs stacked for better visibility. (*) impurification of the sample with sodium nitrate.

The first peak at 11.5° (2 θ) ($d = 7.7 \text{ \AA}$) is due to the reflection of the (003) planes in the hydroxylate-like structure with rhombohedral 3R stacking of the layers, for which the lattice parameter c corresponds to three times the spacing value for this reflection, $c = 23.1 \text{ \AA}$. The average distance between two neighbour cations in the brucite-like layers is given by lattice parameter a and can be calculated as twice the spacing of the diffraction maximum of the (110) planes, which correspond to the first peak of the doublet close to 60° (2 θ); the a value for sample MgAl-CO₃ is 3.1 \AA . The second component of this doublet, a feature usually found in LDHs [25], is hardly visible for the organically modified samples. Lattice parameters a , c' and c of all synthesized samples are given in Table 2.

The structural data of the carbonate-containing sample coincide with those reported in the literature [15]. As expected, insertion of organic anions in the interlayer leads to swelling of the layers, with an increase in parameter c . The largest swelling of the interlayer, by a factor of six compared to the reference sample MgAl-CO₃ (7.7 \AA), was detected in sample MgAl-17COO (47.7 \AA). All values for the samples intercalated with organic anions agree with previously published data on LDHs with organic interlayer anions of similar length [10,25]. As expected, the height of the interlayer space increases with the length of the alkyl chain of the intercalated organic anion, confirming that these anions are not located parallel to the brucite-like layers but somewhat tilted. This free height was calculated

assuming a width of 4.8 Å for the brucite-like layers [6,10,11,18] and adding the contour chain length, the distance between the ends of the organic molecule assuming it is stretched out, of the organic molecule. Calculated contour chain lengths of all studied organic anions as well as their tilt angle can be found in Table S3 (Supplementary Materials). As mentioned in literature [10,11,18,26] organic molecules can be present in the interlayer of an LDH in three different ways—simple intercalation, interdigitated intercalation or as a double interlayer. In addition to that it has been reported that the organic chains can be tilted with respect to the perpendicular of the layers.

Table 2. Lattice parameters (Å) of the synthesized samples.

Sample	<i>a</i>	<i>C'</i>	<i>c</i>
MgAl-CO3	3.06	7.7	23.1
MgAl-5COO	3.05	8.3	25.0
MgAl-7COO	3.07	16.4	49.3
MgAl-11COO	3.05	36.0	108.0
MgAl-17COO	3.05	47.7	143.2
MgAl-8SO3	3.05	21.3	63.7
MgAl-12SO3	3.06	36.2	108.6
MgAl-18SO3	3.06	31.7	95.0
MgAl-12SO4	3.06	37.9	113.7

For sample MgAl-5COO the organic anions seem to be minimal tilted with respect to the perpendicular of the main layer; there is only an increase of less than 1 Å in the free height of the interlayer space with respect to the reference sample, while the molecule contains a (C₁₁H₂₃) chain in addition to the functional group. This leads to the assumption that both organic molecules are interdigitatedly intercalated. However, when the length of the chain increases the formation of tilted bilayers becomes more likely, as it seems to be formed for samples MgAl-11COO and MgAl-17COO. A bilayer seems also to exist for samples MgAl-12SO₃ and MgAl-12SO₄, while perpendicular single bilayers are formed for samples MgAl-8SO₃ and MgAl-18SO₃ [11,12,26]. In addition to the diffraction maxima typical of the hydroxalite-like structure, sample MgAl-17COO showed weak extra peaks due to the presence of minor impurities of sodium nitrate, indicating an insufficient washing process for these samples; nevertheless, the presence of this impurity does not affect the capacity of these material for retention of chlorinated solvents.

The thermal decomposition of the solids prepared was studied by TG-DTA; the nature of the gases evolved was determined by MS. The curves for sample MgAl-CO₃ are included in the Supplementary Materials section (Figure S9) and they show the expected mass losses [27,28]. A first mass loss up to ca. 200 °C, amounting in 15.49% of the initial sample mass, corresponds to removal of water from the interlayer or physisorbed on the external surface of the LDHs. This mass loss takes place in the same temperature range where a medium intensity endothermic peak is recorded in the DTA diagram. Quantitative analysis from the TG curves for all samples are summarized in Table 3.

A very weak peak is recorded in the MS spectra for the mass-to-charge-ratio (*m/z*) of 44 corresponding to CO₂⁺. This derives from externally adsorbed carbonate species, formed by adsorption of atmospheric CO₂ onto the strongly basic surface of the solid. A second mass loss is recorded up to ca. 400 °C, which corresponds to the removal of water through condensation of hydroxyl groups and of CO₂, from decomposition of interlayer carbonate species. Both processes show two peaks in their MS spectra indicating a stepwise process with several reactions involved, as also concluded from the DTA curve. This agrees with results reported by Stanimirova et al. [29]. The whole decomposition process ends around 600 °C.

Table 3. Quantitative analysis of the thermogravimetric (TG) curves. Theoretical values are calculated from the ideal chemical composition of the LDH. Experimental mass loss is calculated using the exact chemical composition of the LDH (see Table 4). All values rounded to two decimal places.

Sample	Theoretical Mass Loss (%)			Experimental Mass Loss (%)		
	Anion	Interlayer Water	Crystal Water	Anion	Interlayer	Crystal Water
MgAl-CO ₃	9.94	11.93	23.86	9.79	10.77	24.27
MgAl-5COO	29.74	9.31	18.61	32.46	4.74	19.16
MgAl-7COO	30.47	9.21	18.42	31.71	6.74	18.79
MgAl-11COO	42.29	7.64	15.29	45.05	8.66	14.13
MgAl-17COO	51.03	6.49	12.97	55.42	4.54	12.22
MgAl-8SO ₃	41.54	7.74	15.49	40.57	4.31	16.83
MgAl-12SO ₃	47.83	6.91	13.82	51.85	4.16	13.43
MgAl-18SO ₃	55.08	5.95	11.90	53.07	1.83	13.78
MgAl-12SO ₄	49.39	6.70	13.41	49.39	6.70	13.41

The curves for sample MgAl-5COO are included in Figure 3; those for all MgAl-XCOO samples are rather similar (See Supplementary Materials section, Figures S10–S14).

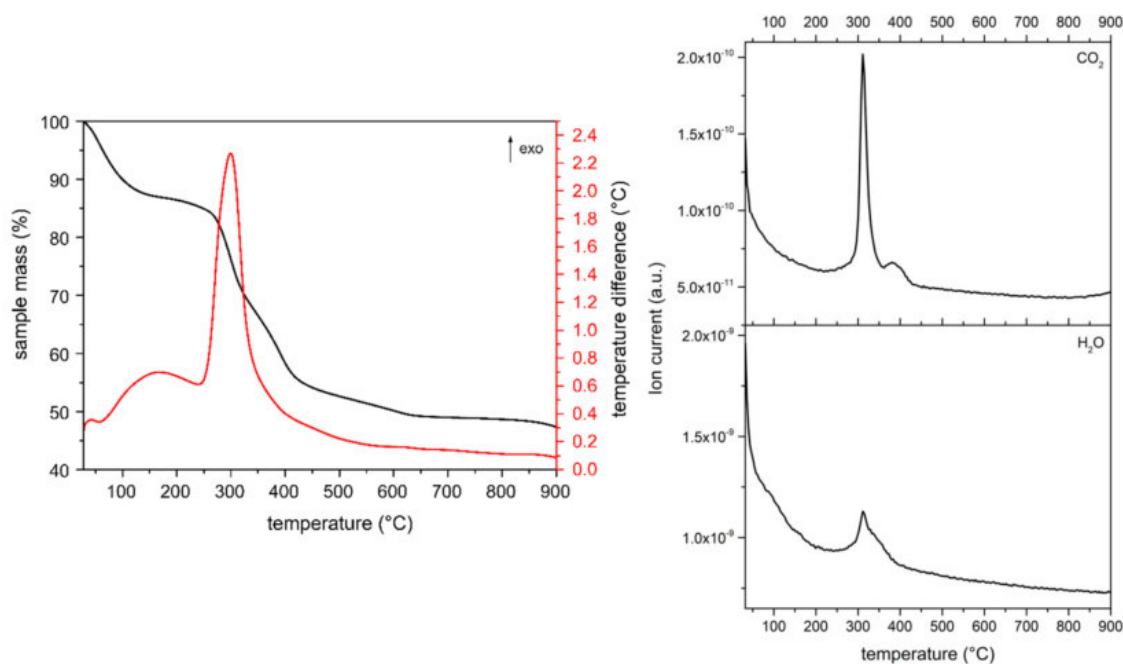


Figure 3. Thermogravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis-Mass Spectrometry (TG-DTA-MS) analysis of the sample MgAl-5COO.

For sample MgAl-5COO a first mass loss is recorded up to ca. 200 °C; but no signal at $m/z = 18$ (H_2O^+) was recorded in the MS data. Comparing the TG curves for samples MgAl-CO₃ and MgAl-5COO (as well as all other MgAl-XCOO samples) in this temperature range, it can be observed that the TG curve slope for sample MgAl-CO₃ is clearly larger than for the other samples, suggesting that in the case of sample MgAl-CO₃ removal of water takes place rather suddenly in a narrower temperature range. If this is the case, the more gradual water elimination on the MgAl-XCOO samples would give rise to a much weaker and broader signal in the MS curve, being thus not clearly detected. For the MgAl-XCOO samples the mass loss percentage in this temperature range is lower than that for sample MgAl-CO₃, as expected due to the larger contribution of the organic anion than carbonate to the mass of the solid; it is ca. 11% of the initial mass loss for all samples. Then, an important mass loss, amounting to up to 60% of the initial mass (sample MgAl-17COO, Figure S12) is recorded in all cases;

it should correspond to removal of the anion as water vapor and carbon dioxide through combustion of the organic anion, together with water released upon condensation of hydroxyl groups from the brucite-like layers. A very strong and sharp exothermic effect is recorded in all cases around 300 °C, probably due to the formation of CO₂. Compared with the MS data, it is evident that the maximum CO₂ evolution (signal at $m/z = 44$, CO₂⁺) is precisely recorded at this temperature; slightly above this temperature, a minor amount of CO₂ is also evolved, probably occluded within the channels and the pores of the solid. As expected, a signal at $m/z = 18$ (H₂O⁺) is recorded in this temperature range, also very close to 300 °C, thus definitively confirming that the combustion process evolves CO₂ and H₂O.

For the MgAl-XSO₃ samples we have additionally monitored the presence of SO₂ during the mass spectrometry analysis of the released gases. Figure 4 exemplarily includes that for sample MgAl-8SO₃, while those for the other sulfonate samples are included in the Supplementary Materials Section, Figures S13 and S14. A first mass loss occurs up to ca. 200 °C, probably due to removal of molecular water; although, as for the MgAl-XCOO samples, the signal at $m/z = 18$ (H₂O⁺) is not recorded in the MS curves, probably because of the reason given above. Increasing temperature leads to an intense mass loss up to ca. 700 °C.

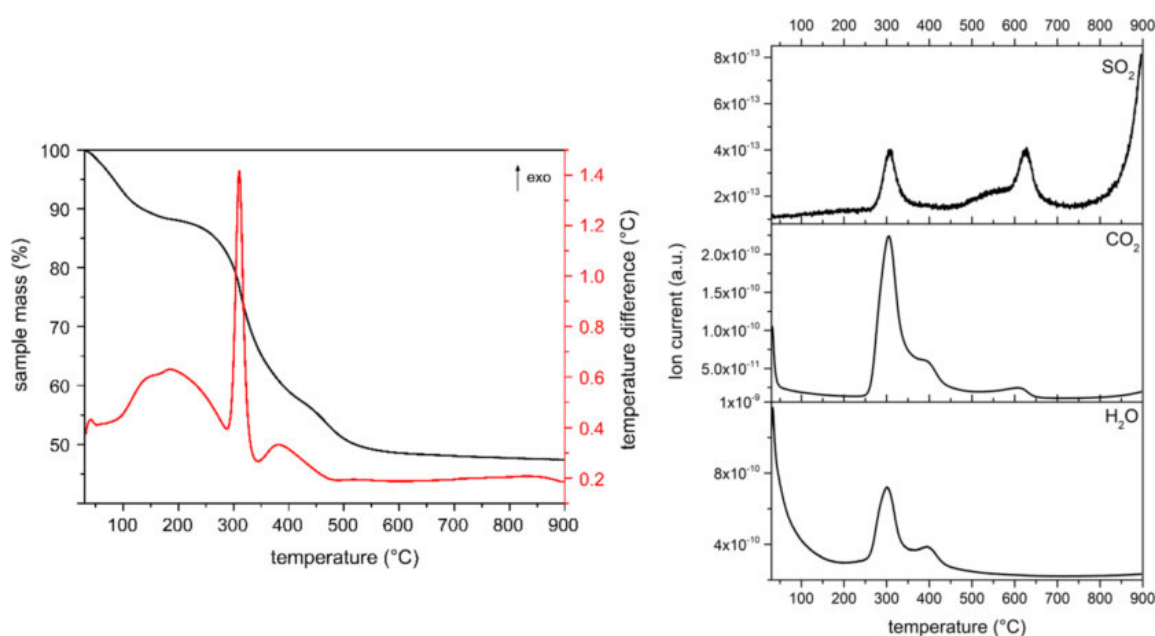


Figure 4. TG-DTA-MS analysis of sample MgAl-8SO₃.

The second mass loss between 300–700 °C is due, according to the MS data, to removal of interlayer hydroxyl groups as water, combustion of the organic as water vapour and CO₂. There is also a contribution due to the evolution of SO₂. The relative intensity of the SO₂ signal is extremely weak for sample MgAl-12SO₃ but we have not found a reliable explanation for this result. However, it should be noticed that in this case the MS signal due to CO₂ shows a shoulder at the high temperature side of the maximum, clearly noticeable for samples MgAl-8SO₃ and MgAl-12SO₃ and only recorded as an asymmetry for sample MgAl-18SO₃; a second CO₂ signal is recorded at 600–650 °C, a temperature range where a strong signal due to SO₂ is also recorded, with small mass losses well. These results strongly suggest that decomposition of the alkyl sulfonates takes place in, at least, two steps, one around 300 °C, where most of the corresponding mass is lost and a second one at 600–650 °C, where residual species are probably removed. In all cases, the mass is constant from ca. 700 to 900 °C.

The thermal decomposition of sample MgAl-12SO₄ is shown in Figure 5. Results are rather different to those above reported for the MgAl-XSO₃ samples—The first mass loss, probably due to water release up to 200 °C, represents a very small percentage of the original sample mass and a strong exothermic effect is recorded, as in the MgAl-XSO₃ samples, around 300 °C, for which release of water,

CO₂ and SO₂ has been observed. However, no high temperature mass loss, nor high temperature evolution of gases or water vapor is recorded, contrary to what has been observed for the similar sample MgAl-12SO₃ but the release of water and CO₂ is observed at the high temperature side of the strongest MS signals. This means that, in this case, SO₂ is released rather easily together with fragments of the organic chain, but leaving behind some other organic fragments, so combustion would be responsible for the shoulders recorded in the MS signals at $m/z = 18$ (H₂O⁺) and 44 (CO₂⁺).

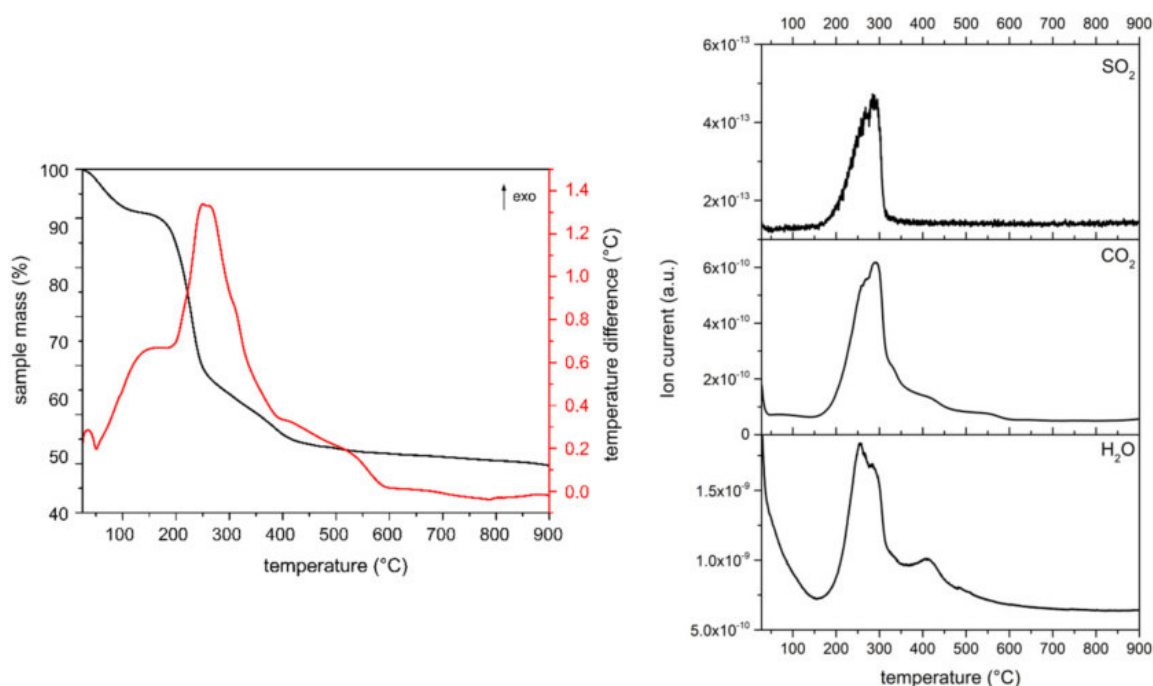


Figure 5. TG-DTA-MS analysis of the sample MgAl-12SO₄.

The formula of the compounds prepared are given in Table 4. The content of magnesium and aluminium have been calculated based on element chemical analysis (see raw data in Table 1), the content of the anion has been determined assuming that it is the only responsible to balance the positive charge of the layers due to the presence of Al³⁺ cations and the water content in the interlayer has been calculated from the TG curves.

Table 4. Chemical formulae of the synthesized samples. All values rounded to two decimal places.

Sample	Chemical Formula
MgAl-CO ₃	[Mg _{0.76} Al _{0.24} (OH) _{2.00}] (CO ₃) _{0.12} ·0.44H ₂ O
MgAl-5COO	[Mg _{0.73} Al _{0.27} (OH) _{2.00}] (C ₅ H ₁₁ COO) _{0.27} ·0.25H ₂ O
MgAl-7COO	[Mg _{0.75} Al _{0.25} (OH) _{2.00}] (C ₇ H ₁₅ COO) _{0.25} ·0.36H ₂ O
MgAl-11COO	[Mg _{0.76} Al _{0.24} (OH) _{2.00}] (C ₁₁ H ₂₃ COO) _{0.24} ·0.83H ₂ O
MgAl-17COO	[Mg _{0.75} Al _{0.25} (OH) _{2.00}] (C ₁₇ H ₃₅ COO) _{0.25} ·0.37H ₂ O
MgAl-8SO ₃	[Mg _{0.75} Al _{0.25} (OH) _{2.00}] (C ₈ H ₁₇ SO ₃) _{0.23} ·0.25H ₂ O
MgAl-12SO ₃	[Mg _{0.74} Al _{0.26} (OH) _{2.00}] (C ₁₂ H ₂₅ SO ₃) _{0.27} ·0.31H ₂ O
MgAl-18SO ₃	[Mg _{0.76} Al _{0.24} (OH) _{2.00}] (C ₁₈ H ₃₇ SO ₃) _{0.21} ·0.13H ₂ O
MgAl-12SO ₄	[Mg _{0.76} Al _{0.24} (OH) _{2.00}] (C ₁₂ H ₂₅ SO ₄) _{0.34} ·0.42H ₂ O

Altogether, we can conclude that the samples prepared, whichever the interlayer anion, have a similar thermal stability behavior, releasing water at low temperature and decomposing upon burning at around 300 °C. For the sulfonate (MgAl-XSO₃) samples, a second decomposition effect is recorded around 600–650 °C. It should be mentioned that intercalation of the organic anions will provide more hydrophobic properties to the interlayer region, hence we would expect a lower interlayer molecular

content in these samples than in the carbonate-one. Looking at the formula of the compounds (Table 4) it seems that the water content follows a rather random behavior. This might not be surprising if we accept that, although the more hydrophobic nature of the interlayer is expected to decrease the water content, as a result of the intercalation of these long-chain anions swelling the structure gives rise to more room in the interlayer, thus providing more space to accommodate water molecules. Probably both effects, together with minor differences in the drying processes, would account for the interlayer molecular water molecules number values calculated for each sample.

The Fourier transform infrared (FTIR) spectra of the studied materials show absorption bands due to the hydroxyl groups and water molecules, the interlayer anions and lattice vibrations within the layers. The spectrum for the reference sample is well known and thoroughly described by various authors [30–35]. The FTIR spectra of the reference sample and the most effective organo-LDHs are shown in Figure 6 (see supplementary data for spectra of all samples, Figures S15–S23). All studied samples show absorption bands characteristic of LDHs, which can be assigned to vibrations of the multiatomic species existing in the main layer and in the interlayer region.

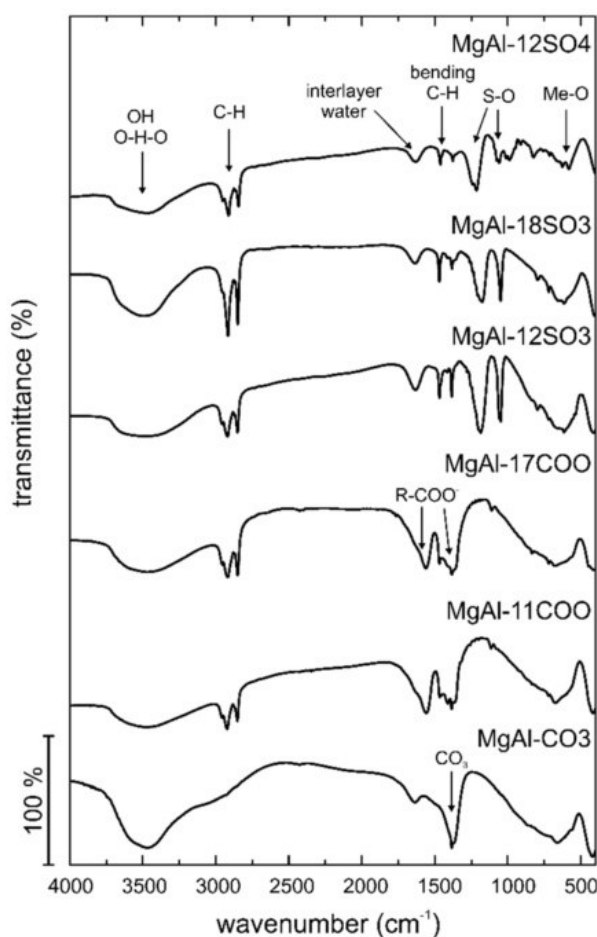


Figure 6. Overlay of the Fourier transform infrared (FTIR) spectra of the most effective organo-LDHs (upper five) and the reference sample MgAl-CO₃.

In all cases, a broad absorption band is recorded between ca. 3800–3000 cm⁻¹, which corresponds to the stretching mode of hydroxyl groups, both from the brucite-like layers and from the interlayer water molecules. The medium intensity absorption band close to 1650–1600 cm⁻¹ corresponds to the bending mode of water molecules. The bands below 700 cm⁻¹ correspond to metal-hydroxyl vibrations. All other bands recorded are due to the interlayer anion.

The shoulder at ca. 2930 cm^{-1} in the spectrum of sample MgAl-CO₃ is due to the stretching mode of hydroxyl groups hydrogen-bonded to interlayer carbonate anions [30,33]. The sharp, very intense band at 1369 cm^{-1} is due to mode ν_3 of interlayer carbonate anions. There is a sharp band overlapped to that one, recorded at 1384 cm^{-1} , which is due to the ν_3 mode of a nitrate impurity. Other carbonate bands are recorded at 865 cm^{-1} (ν_2) and 663 cm^{-1} (ν_4); it is worth noting that the band due to mode ν_1 , expected around 1070 cm^{-1} , is not recorded. This band is forbidden in the IR spectrum for carbonate in a D_{3h} geometry, indicating that no distortion of the carbonate structure exists upon its intercalation in the interlayer.

The spectra for the organically modified samples are rather different, although absorption bands corresponding to the brucite-like layers of the LDH are recorded at almost the same positions; the shift sometimes observed for the very broad absorption band in the $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ is due to the different hydration degree of the samples. In addition, the sharp absorption at 1384 cm^{-1} of the nitrate impurity is recorded in most of the cases. Bands due to the organic components of the samples are usually sharp ones. Several bands due to the organic chain are also recorded below ca. 1500 cm^{-1} . The three sets of samples (carboxylate, sulfonate and sulfate) can be identified by the characteristic bands of these functional groups. Carboxylate is characterized by two bands at ca. 1570 and 1470 cm^{-1} , due to the antisymmetric and symmetric, respectively, vibration modes of the carboxylate group. The sulfonate group is mostly characterized by the very intense and sharp bands at 1180 cm^{-1} and 1050 cm^{-1} due to the antisymmetric and symmetric modes of the SO₂ group, and, finally, the sulfate group is characterized by the bands at 1221 cm^{-1} and 1065 cm^{-1} (Supplementary Materials, Tables S4–S6).

The evaluation of the FTIR spectra confirms the presence of the organic anions in our samples and the lack (or very low intensity) of the carbonate-related bands confirms, together with the PXRD results discussed above, the insertion of the organic anions in the interlayer. The precise positions of the bands in all spectra recorded are given in Tables S4–S6 (Supplementary Materials).

The particle size distribution was measured for selected samples and significant differences were found among the dried samples and those kept in a slurry after preparation. Nevertheless, some degree of aggregation was observed in all cases and, for that reason, the samples were treated with ultrasound for 5, 10 and 15 min. All the diagrams are included in the Supplementary Materials Section, Figures S24–S37.

Within the dried carboxylate samples, the observed behavior was almost the same in all cases. The size extended in the $1\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$ range, with a maximum close to $300\text{ }\mu\text{m}$; above this value, the curve decreased sharply but on the smaller particle size the decrease of the curve was more steadily and several shoulders seemed to exist. Application of ultrasounds up to 15 min gave rise to curves where the shoulders were more marked, such an effect being more evident as the length of the organic chain of the interlayer anion was increased. So, while for sample MgAl-5COO the intensity of the maximum somewhat decreased and weaker maxima at ca. 30 and $2\text{ }\mu\text{m}$ developed, some differences were found for sample MgAl-17COO, where the maximum for the untreated sample was recorded at ca. $100\text{ }\mu\text{m}$, with a shoulder at ca. $300\text{ }\mu\text{m}$; when the sample was submitted to ultrasound the maximum was now recorded at ca. $40\text{ }\mu\text{m}$, with shoulders at 300 and $10\text{ }\mu\text{m}$. A similar behavior was observed for the MgAl-XSO₃ samples—no major differences were observed for sample MgAl-8SO₃ as it was treated under ultrasound, with a maximum at $300\text{ }\mu\text{m}$ which intensity did not change upon ultrasound application, a treatment which gave rise to a weak but detectable, shoulder at ca. $70\text{ }\mu\text{m}$. On the contrary, sample MgAl-18SO₃ showed a maximum at ca. $300\text{ }\mu\text{m}$ which rapidly disappeared even after only 5 min ultrasound, the curve being now dominated by a main peak at ca. $30\text{ }\mu\text{m}$, with minor shoulders at ca. 8 and $300\text{ }\mu\text{m}$. According to the element chemical analysis results, see Table 1, this sample contains an appreciable amount of sodium sulfonate adsorbed on its external surface and this might be the origin of its easy deaggregation. Sample MgAl-12SO₄ also shows a peak at ca. $300\text{ }\mu\text{m}$ which does not shift after ultrasound treatment, while a new shoulder at around $80\text{ }\mu\text{m}$ develops.

Concerning the samples that were kept in a slurry after preparation, their particle size distribution curves (Figures S33–S37 in the Supplementary Materials section) were rather different. First, the maxima

in the curves for the original samples (not treated under ultrasound) were always at a lower value than those for the corresponding dried samples, confirming that drying enhances agglomeration. Within a given series, as the length of the organic chain was increased, deagglomeration was less marked. For sample MgAl-11COO the maximum was recorded at 5 μm , with a second, weaker one at 50 μm ; upon ultrasound treatment three peaks were recorded at 350 μm , 70 μm and 10 μm , showing that agglomeration takes place. It is possible that ultrasound energy in some sort of way helps to agglomerate very small particles which are released during the treatment. On the contrary, sample MgAl-17COO showed an intense maximum at ca 50 μm , with a shoulder at 3 μm but upon ultrasound treatment only a shift towards lower values (25 μm) of the absolute maximum was observed. For the sulfonate samples also some differences could be observed as the length of the organic chain was changed. A bimodal particle size distribution with a double peak at 12 and 50 μm for the untreated sample MgAl-12SO₃ was converted into a monomodal particle size distribution with a maximum around 10 μm . No change being further observed as the time of ultrasound treatment was extended. Sample MgAl-18SO₃ showed a single maximum at 30 μm , with a medium intensity shoulder at 150 μm , being transformed to a single peak again at 30 μm and development of a weak peak at 900–1000 μm upon ultrasonic treatment. No change in the particle size distribution upon ultrasound treatment was observed for sample MgAl-12SO₄, showing a monomodal particle size distribution with a maximum at 5 μm , probably due to the presence of sodium sulfate on its surface.

It can be concluded that drying of the samples gives rise to agglomeration of the particles and that such an agglomeration is less intense if the samples are kept in a slurry. This finding might be relevant concerning a probable usage of organically modified LDHs in remediation strategies addressing retention of chlorinated organic solvents. The samples seem to behave randomly concerning the change in the particle size distribution, as no clear relationship between the functional group ($-\text{COO}$, $-\text{SO}_3$, $-\text{O-SO}_3$) could be found, nor with the length of the organic chain. The $d(0.9)$ values for all samples are included in Table 5.

Table 5. BET specific surface area (m^2/g) and $d(0.9)$ values of particle distribution measurements of the synthesized dried samples.

Sample	BET Area (m^2/g)	Particle Size Distribution (μm)	
		$d(0.9)$ Aggregated	$d(0.9)$ De-aggregated
MgAl-CO ₃	97	475	27
MgAl-5COO	20	790	650
MgAl-7COO	34	760	650
MgAl-11COO	14	730	625
MgAl-17COO	5	730	560
MgAl-8SO ₃	7	685	650
MgAl-12SO ₃	24	470	320
MgAl-18SO ₃	10	125	50
MgAl-12SO ₄	16	620	590

Adsorption-desorption studies of N_2 adsorption at -196°C were conducted to determine the specific surface areas of the dried samples, as well as their surface texture. The isotherms are included in the Supplementary Materials Section (Figures S38–S46) and the values determined for the BET specific surface areas are given in Table 5. The reference sample MgAl-CO₃ shows a value close to $100\text{ m}^2/\text{g}$, typical of carbonate-containing hydrotalcites which had been submitted to treatments as that for our sample [31]. The isotherm corresponds to type II in the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) classification [36], due to adsorption on non-porous or macroporous surfaces, with unrestricted monolayer-multilayer adsorption [37]. A hysteresis loop is also recorded, its shape corresponds to type H3, typical for adsorbents formed by rigid aggregates of plate-like particles giving rise to slit-shaped pores [36,37]. The organically modified samples show clearly lower specific surface area values but no relationship seems to exist between the specific surface area and the chain of the

organic anion; even the shape of the hysteresis loop does not follow any specific trend with the chain length. All four carboxylate samples show, as sample MgAl-CO₃, type II isotherms, due to adsorption on non-porous or microporous solids. While for sample MgAl-11-COO the narrow hysteresis loop corresponds to type H₃, due to adsorption on aggregates of plate-like particles forming slit-shaped pores, those for the other three samples of this series are markedly broader, approaching to type H₂, typical for disordered materials with ill-defined distribution of shape and size of the pores. A similar behavior is observed for the sulfonate containing samples MgAl-XSO₃. There, the isotherm for sample MgAl-8SO₃ shows a type H₃ hysteresis, while those for samples MgAl-7SO₃ and MgAl-18SO₃ are very narrow (actually, almost absent for the last sample), corresponding to type II. This last behavior is also observed for sample MgAl-12SO₄. These findings suggest that the surface texture of the samples is probably a result of slight differences in the drying process, which can strength aggregation of the primary particles. Obviously, no measurements of this type were performed on samples, which were kept in slurry.

3.2. Retention Experiments

Results of the chemical analysis of the used samples are given in Table 6. All used samples turned out to be especially effective retaining 1,1,2-TCA and TCM from aqueous solutions with 1,1,2-TCA being the most preferred contaminant.

Table 6. Element chemical analysis of the used samples together with the amount of chlorine adsorbed by different organic LDHs during batch experiments.

Sample	Contaminant (0.04 mmol in 100 mL)	Reaction Time (Days)	Na (mol)	Mg (mol)	Al (mol)	S (mol)	Cl (mol)	Cl Retained (%)
E-MgAl-11COO	TCE	30	0.0029	0.8297	0.1703	0.0025	0.2795	6.99
	TCM	30	0.0032	0.7316	0.2684	0.0033	0.3339	8.35
	1,1,2-TCA	30	0.0040	0.7290	0.2710	0.0065	0.7752	19.38
E-MgAl-17COO	TCE	30	0.0032	0.8381	0.1619	0.0027	0.1222	3.05
	TCM	30	0.0016	0.8325	0.1675	0.0034	0.2899	7.25
	1,1,2-TCA	30	0.0006	0.8281	0.1719	0.0024	2.9466	73.67
E-MgAl-18SO ₃	TCE	30	0.1465	0.7682	0.2318	0.0073	0.4454	11.13
	TCM	30	0.1422	0.7646	0.2354	0.0109	0.7347	18.37
	1,1,2-TCA	30	0.0889	0.7599	0.2401	0.0070	2.1532	53.83
E-MgAl-12SO ₄	TCE	0.16	0.0083	0.758	0.242	0.4351	0.0006	0.02
	TCE	2	0.0033	0.7573	0.2427	0.4546	0.003	0.08
	TCE	30	0.0088	0.8294	0.1706	0.9040	0.3942	9.86
	TCM	30	0.0060	0.7380	0.2620	1.3652	0.4235	1.62
	1,1,2-TCA	30	0.0038	0.8288	0.1712	0.7462	1.3116	10.59

Trichloroethylene (TCE) proved to be the least retained contaminant by any investigated organically modified LDH. Highest amounts of 1,1,2-TCA were adsorbed by sample E-MgAl-17COO (73.7%) followed by E-MgAl-18SO₃ (53.8%) and E-MgAl-11COO (19.4%). The sample with intercalated octadecane sulfonate turned out to be most efficient retaining TCM from aqueous solutions followed by carboxylate-LDHs. Unexpectedly, the LDH with intercalated dodecyl sulfate proved to be the least effective sample within this study. Several previous studies described this kind of sample as especially effective adsorbing chlorinated organic solvents from aqueous solutions [12,38–40]; differences probably arising from different experimental conditions used during the batch experiments. As the adsorption of 1,1,2-TCA was favored by the studied LDHs, further characterization of the experimental samples was exclusively carried out on these.

Powder X-ray diffraction patterns of experimental samples are included in the Supplementary Materials Section (Figures S47–S50). All experimental samples show diffraction patterns typical for layered materials and peak position, height and width are in mutual agreement with those of the corresponding synthesized samples. Lattice parameters, given in Table 7, of the experimental samples agree with the corresponding synthesized samples. It can be assumed that no structural changes

occurred during the experiments. This confirms our assumption that the studied contaminants are solely adsorbed without influencing the main layer of the LDHs or increasing their interlayer space.

Table 7. Lattice parameters (Å) of the used samples after the batch experiments. All values rounded to two decimal places.

Sample	a	c'	c
E-MgAl-11COO	3.06	36.0	108.1
E-MgAl-17COO	3.05	46.5	139.5
E-MgAl-18SO3	3.06	32.0	95.9
E-MgAl-12SO4	3.06	38.8	116.4

Results of thermal analyses coupled with mass spectrometry of sample E-MgAl-17COO are given in Figure 7, those for other used samples are included in the Supplementary Materials Section (Figures S51–S53). All studied experimental samples show a first mass loss until 100 °C and a second between 200–300 °C. LDHs with intercalated sulfur containing anions exclusively reveal a third mass loss at 600 °C.

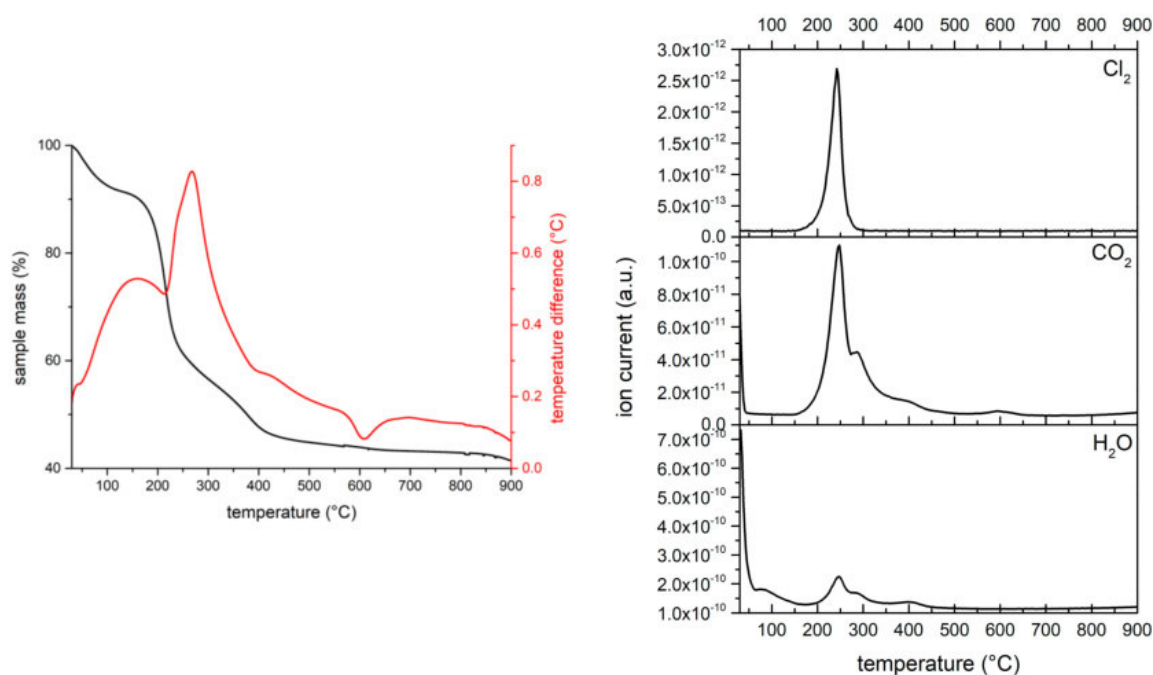


Figure 7. TG-DTA-MS analysis of the sample E-MgAl-17COO after a batch experiment using 1,1,2-TCA.

The first mass loss is due to the loss of adsorbed water on the surface of the samples as they were measured without prior drying. Mass spectrometry data of the second mass at around 200–300 °C loss event reveal that water, carbon dioxide and chlorine are released simultaneously upon increasing temperatures. The release of carbon dioxide is due to the combustion of the alkyl chain of the intercalated organic anion. As the release of chlorine occurs simultaneously to that of CO₂, thus it can be proposed that the adsorbed 1,1,2-TCA is attached to the alkyl chain of the anion and exclusively released upon its decomposition. For samples containing alkyl sulfonates or sulfates in the interlayer, the release of a portion of SO₂ indicates the beginning decomposition of the functional group. Nevertheless, the main portion of SO₂ is released during the third mass loss around 600 °C, surprisingly together with a portion of Cl₂. These findings lead to two assumptions—*a*) the functional group is basically stable until around 600 °C although small parts of it may already decompose at lower temperatures and *b*) for samples with intercalated sulfur containing organic anions the chlorine, solely coming from adsorbed chlorinated organic solvents, is not only attached to the alkyl chain but additionally somehow to the

functional group. As the functional group is bonded to the main layer of the LDH, the release of the chlorine gas at the third event at around 600 °C corresponds to the thermal decomposition of the functional group and the beginning thermal decomposition of the main layer, built up by Mg(OH)₂ and Al(OH)₃ groups.

FTIR measurements were carried out on the dried (in a desiccator over calcium chloride) reacted samples. A spectrum of the pure contaminant was recorded to compare its characteristic bonds with those occurring in the reacted samples (see Figure S58 in Supplementary Materials Section). Despite the relatively high absorption of 1,1,2-TCA in the samples no corresponding adsorption bands could be determined in any of the spectra of the used samples. See Supplementary Materials Section, Figures S54–S57, for all FTIR spectra of the used samples.

4. Conclusions

Generally speaking, the PXRD measurements carried out confirm results from previous studies [13,25,26] regarding the increase of the interlayer space due to the intercalation of long-chain organic anions and their orientation within the LDHs. Increasing the interlayer spacing by a factor of 4–6 facilitates the adsorption of the studied contaminants; samples MgAl-17COO and MgAl-18SO₃ proved to be the most efficient ones within this study. The evaluation of the FTIR spectra verifies the presence of the organic anions in our samples; the presence of low intensity carbonate-related bands additionally confirms the insertion of the organic anions in the interlayer as carbonate anions in the interlayer would inhibit the intercalation of any other anion. Results on the particle size distribution of dried and undried samples show that the size of the LDHs can easily be tuned via different drying processes. Considering the probable usage of the studied LDHs as adsorbents in remediation strategies, a tunable particle size might increase their area of applications.

Results of the batch experiments using the different organically modified LDHs confirm that the decreasing hydrophilicity of the interlayer and its swelling due to the intercalation of long-chain organic anions enhances the retention ability of the studied LDHs. Based on the results here reported we propose that the chain length of the intercalated organic anion defines the effectiveness of the LDH; results indicate a proportional relation. Especially long-chain carboxylate and sulfonate intercalated LDHs are good adsorbents for trichloromethane and 1,1,2-trichloroethane and could be useful to immobilize these contaminants in aqueous environments. The thermal stability of the used samples indicates that the adsorbed chlorinated organic solvents are immobilized until the alkyl chain of the intercalated anion begins to burn. This limits the probable usability of the studied materials to a maximum temperature of around 150 °C.

To fully understand the role of the functional group of the intercalated organic anion towards the adsorption of chlorinated organic solvents, further systematic studies need to be carried out. The usage of high-resolution techniques, capable of investigating the environment of the functional group and that of the adsorbed chlorinated organic solvents, might be considered.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/2305-7084/3/4/89/s1>, Figure S1: Powder X-ray diffraction pattern of the sample MgAl-5COO; Figure S2: Powder X-ray diffraction pattern of the sample MgAl-7COO; Figure S3: Powder X-ray diffraction pattern of the sample MgAl-11COO; Figure S4: Powder X-ray diffraction pattern of the sample MgAl-17COO; Figure S5: Powder X-ray diffraction pattern of the sample MgAl-8SO₃; Figure S6: Powder X-ray diffraction pattern of the sample MgAl-12SO₃; Figure S7: Powder X-ray diffraction pattern of the sample MgAl-18SO₃; Figure S8: Powder X-ray diffraction pattern of the sample MgAl-12SO₄; Figure S9: TG-DTA-MS analysis of the reference sample MgAl-CO₃; Figure S10: TG-DTA-MS analysis of the sample MgAl-7COO; Figure S11: TG-DTA-MS analysis of the sample MgAl-11COO; Figure S12: TG-DTA-MS analysis of the sample MgAl-17COO; Figure S13: TG-DTA-MS analysis of the sample MgAl-12SO₃; Figure S14: TG-DTA-MS analysis of the sample MgAl-18SO₃; Figure S15: FTIR spectrum of sample MgAl-CO₃; Figure S16: FTIR spectrum of sample MgAl-5COO; Figure S17: FTIR spectrum of sample MgAl-7COO; Figure S18: FTIR spectrum of sample MgAl-11COO; Figure S19: FTIR spectrum of sample MgAl-17COO; Figure S20: FTIR spectrum of sample MgAl-8SO₃; Figure S21: FTIR spectrum of sample MgAl-12SO₃; Figure S22: FTIR spectrum of sample MgAl-18SO₃; Figure S23: FTIR spectrum of sample MgAl-12SO₄; Figure S24: Particle size distribution of the dried reference sample MgAl-CO₃; Figure S25: Particle size distribution of the dried sample MgAl-5COO; Figure S26: Particle size distribution of the dried sample MgAl-7COO; Figure S27: Particle

size distribution of the dried sample MgAl-11COO; Figure S28: Particle size distribution of the dried sample MgAl-17COO; Figure S29: Particle size distribution of the dried sample MgAl-8SO₃; Figure S30: Particle size distribution of the dried sample MgAl-12SO₃; Figure S31: Particle size distribution of the dried sample MgAl-18SO₃; Figure S32: Particle size distribution of the dried sample MgAl-12SO₄; Figure S33: Particle size distribution of the wet sample MgAl-11COO; Figure S34: Particle size distribution of the wet sample MgAl-17COO; Figure S35: Particle size distribution of the wet sample MgAl-12SO₃; Figure S36: Particle size distribution of the wet sample MgAl-18SO₃; Figure S37: Particle size distribution of the wet sample MgAl-12SO₄; Figure S38: N₂ adsorption-desorption isotherm of the reference sample MgAl-CO₃; Figure S39: N₂ adsorption-desorption isotherm of sample MgAl-5COO; Figure S40: N₂ adsorption-desorption isotherm of sample MgAl-7COO; Figure S41: N₂ adsorption-desorption isotherm of sample MgAl-11COO; Figure S42: N₂ adsorption-desorption isotherm of sample MgAl-17COO; Figure S43: N₂ adsorption-desorption isotherm of sample MgAl-8SO₃; Figure S44: N₂ adsorption-desorption isotherm of sample MgAl-12SO₃; Figure S45: N₂ adsorption-desorption isotherm of sample MgAl-18SO₃; Figure S46: N₂ adsorption-desorption isotherm of sample MgAl-12SO₄; Figure S47: Powder X-ray diffraction pattern of sample E-MgAl-11COO after a batch experiment with 1,1,2-TCA; Figure S48: Powder X-ray diffraction pattern of sample E-MgAl-17COO after a batch experiment with 1,1,2-TCA; Figure S49: Powder X-ray diffraction pattern of sample E-MgAl-18SO₃ after a batch experiment with 1,1,2-TCA; Figure S50: Powder X-ray diffraction pattern of the reference sample E-MgAl-12SO₄ after a batch experiment with 1,1,2-TCA; Figure S51: TG-DTA-MS analysis of sample E-MgAl-11COO after a batch experiment with 1,1,2-TCA; Figure S52: TG-DTA-MS analysis of sample E-MgAl-18SO₃ after a batch experiment with 1,1,2-TCA; Figure S53: TG-DTA-MS analysis of sample E-MgAl-12SO₄ after a batch experiment with 1,1,2-TCA; Figure S54: FTIR spectrum of sample E-MgAl-11COO after a batch experiment with 1,1,2-TCA; Figure S55: FTIR spectrum of sample E-MgAl-17COO after a batch experiment with 1,1,2-TCA; Figure S56: FTIR spectrum of sample E-MgAl-18SO₃ after a batch experiment with 1,1,2-TCA; Figure S57: FTIR spectrum of sample E-MgAl-12SO₄ after a batch experiment with 1,1,2-TCA; S58: FTIR spectrum of 1,1,2-TCA; Table S1: List of the chemicals used within this study; Table S2: List of other lab material used within this study; Table S3: band positions in the FTIR spectra of the reference sample MgAl-CO₃ and MgAl-12SO₄ with corresponding assignments; Table S4: band positions in the FTIR spectra of the MgAl-xCOO samples with corresponding assignments; Table S5: band positions in the FTIR spectra of the MgAl-xSO₃ samples with corresponding assignments.

Author Contributions: Conceptualization, K.M.D. and V.R.; methodology, K.M.D. and V.R.; formal analysis, K.M.D. and T.L.; investigation, K.M.D.; resources, V.R.; data curation, K.M.D. and V.R.; writing—original draft preparation, K.M.D.; writing—review and editing, T.L., R.T. and V.R.; visualization, K.M.D.; supervision, V.R.; project administration, V.R.; funding acquisition, V.R.

Funding: This study is part of the project Metal-Aid, which has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No. 675219. See <http://metal-aid.eu/>.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Evans, D.G.; Slade, R.C.T. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. In *Layered Double Hydroxides (Structure and Bonding)*; Duan, X., Evans, D.G., Eds.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2005; Volume 119, pp. 1–87.
2. Pöllmann, H. *Immobilisierung von Schadstoffen Durch Speichermineralbildung (Berichte aus der Geowissenschaft)*; Shaker: Aachen, Germany, 2007; ISBN 978-3-8322-6377-5.
3. Chaara, D.; Bruna, F.; Ulibarri, M.A.; Draoui, K.; Barriga, C.; Pavlovic, I. Organo/layered double hydroxide nanohybrids used to remove non ionic pesticides. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *196*, 350–359. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Deng, L.; Zeng, H.; Shi, Z.; Zhang, W.; Luo, J. Sodium dodecyl sulfate intercalated and acrylamide anchored layered double hydroxides: A multifunctional adsorbent for highly efficient removal of Congo red. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *521*, 172–182. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Bookin, A.S.; Drits, V.A. Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals—I. Possible polytypes and their diffraction features. *Clays Clay Min.* **1993**, *41*, 551–557. [[CrossRef](#)]
6. De Roy, A.; Forano, C.; Besse, J.P. Layered Double Hydroxides: Synthesis and Post-Synthesis Modification. In *Layered Double Hydroxides: Present and Future*; Rives, V., Ed.; Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2001; pp. 1–39, ISBN 978-61209-289-8.
7. Mills, S.J.; Christy, A.G.; Génin, J.-M.R.; Kameda, T.; Colombo, F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: Natural layered double hydroxides. *Mineral. Mag.* **2012**, *76*, 1289–1336. [[CrossRef](#)]
8. Rives, V.; Ulibarri, M.A. Layered Double Hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 61–120. [[CrossRef](#)]

9. Taviot-Guého, C.; Leroux, F. In Situ Polymerization and Intercalation of Polymers in Layered Double Hydroxides. In *Layered Double Hydroxides (Structure and Bonding)*; Duan, X., Evans, D.G., Eds.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2005; Volume 119, pp. 121–159. [CrossRef]
10. Meyn, M.; Beneke, K.; Lagaly, G. Anion-exchange reactions of layered double hydroxides. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5201–5207. [CrossRef]
11. Kopka, H.; Beneke, K.; Lagaly, G. Anionic surfactants between double metal hydroxide layers. *Colloid Interface Sci.* **1988**, *123*, 427–436. [CrossRef]
12. You, Y.; Zhao, H.; Vance, G.F. Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides. *Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2002**, *205*, 161–172. [CrossRef]
13. Greenwell, H.C.; Jones, W.; Rugen-Hankey, S.L.; Holliman, P.J.; Thompson, R.L. Efficient synthesis of ordered organo-layered double hydroxides. *Green Chem.* **2010**, *12*, 688–695. [CrossRef]
14. Ulibarri, M.A.; Labajos, F.M.; Rives, V.; Kagunya, W.; Jones, W.; Trujillano, R. Effect of Intermediates on the Nature of Polyvanadate-Intercalated Layered Double Hydroxides. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *244*, 167–172. [CrossRef]
15. Allmann, R.; Jepsen, H.P. Die Struktur des Hydrotalkits. *Neues Jahrb. Für Mineral. Mon.* **1969**, *1969*, 544–551.
16. Miyata, S.; Okada, A. Synthesis of Hydrotalcite-Like Compounds and their Physico-Chemical Properties—The Systems $Mg^{2+}-Al^{3+}-SO_4^{2-}$ and $Mg^{2+}-Al^{3+}-CrO_4^{2-}$. *Clay Clay Min.* **1977**, *25*, 14–18. [CrossRef]
17. He, J.; Wie, M.; Li, B.; Kang, Y.; Evans, D.G.; Duan, X. Preparation of Layered Double Hydroxides. In *Layered Double Hydroxides (Structure and Bonding)*; Duan, X., Evans, D.G., Eds.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2005; Volume 119, pp. 121–159.
18. Conterposito, E.; Croce, G.; Palin, L.; Pagano, C.; Perioli, L.; Viterbo, D.; Boccaleri, E.; Paul, G.; Milanesio, M. Structural characterization and thermal and chemical stability of bioactive molecule-hydrotalcite (LDH) nanocomposites. *Phys. Chem. Phys. Chem.* **2013**, *15*, 13418–13433. [CrossRef] [PubMed]
19. Toson, V.; Conterposito, E.; Palin, L.; Boccaleri, E.; Milanesio, M.; Gianotti, V. Facile Intercalation of Organic Molecules into Hydrotalcites by Liquid-Assisted Grinding: Yield Optimization by a Chemometric Approach. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 5368–5374. [CrossRef]
20. Conterposito, E.; Milanesio, M.; Palin, L.; Gianotti, V. Rationalization of liquid assisted grinding intercalation yields of organic molecules into layered double hydroxides by multivariate analysis. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 108431–108439. [CrossRef]
21. Palin, L.; Milanesio, M.; van Beek, W.; Conterposito, E. Understanding the Ion Exchange Process in LDH Nanomaterials by Fast In Situ XRPD and PCA-Assisted Kinetic Analysis. *J. Nanomater.* **2019**, *2019*, 4612493. [CrossRef]
22. Xu, R. *Particle Characterization: Light Scattering Method (Particle Technology Series)*; Springer: Haarlem, The Netherlands, 2002; Volume 13, pp. 11–181. [CrossRef]
23. Rawle, A.; Kippax, P. Setting New Standards for Laser Diffraction Particle Size Analysis (Technical Article) 2010. Available online: http://www.analyticjournal.de/downloads_fachreport/malvern_iso13320_laser_rawle_%20kippax.pdf (accessed on 6 November 2019).
24. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319. [CrossRef]
25. Newman, S.P.; Jones, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 105–115. [CrossRef]
26. Meyn, M.; Beneke, K.; Lagaly, G. Anion-exchange reactions of hydroxy double salts. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1209–1215. [CrossRef]
27. Rives, V. Study of Layered Double Hydroxides by Thermal Methods. In *Layered Double Hydroxides: Present and Future*; Rives, V., Ed.; Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2001; pp. 127–151, ISBN 978-61209-289-8.
28. Rives, V. Comment on “Direct observation of Metastable Solid Phase of Mg/Al/CO₃-Layered Double Hydroxide by Means of High Temperature in Situ Powder XRD and DTA/TG. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 406–407. [CrossRef]
29. Stanimirova, T.S.; Vergilov, I.; Kirov, G.; Petrova, N. Thermal decomposition products of hydrotalcite-like compounds: Low-temperature metaphases. *J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 4153–4161. [CrossRef]
30. Hernandez-Moreno, M.J.; Ulibarri, M.A.; Rendon, J.L.; Serna, C.J. IR Characteristics of Hydrotalcite-like Compounds. *Phys. Chem. Miner.* **1985**, *12*, 34–38. [CrossRef]

31. Labajos, F.M.; Rives, V.; Ulibarri, M.A. Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials. *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 1546–1552. [[CrossRef](#)]
32. Klopogge, J.T.; Frost, R.L. Infrared and Raman Spectroscopic Studies of Layered Double Hydroxides (LDHs). In *Layered Double Hydroxides: Present and Future*; Rives, V., Ed.; Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2001; pp. 127–151, ISBN 978-61209-289-8.
33. Klopogge, J.T.; Frost, R.L. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. *J. Raman Spectros.* **2004**, *35*, 967–974. [[CrossRef](#)]
34. Richardson, M.C.; Braterman, P.S. Infrared Spectra of Oriented and Nonoriented Layered Double Hydroxides in the Range from 4000 to 250 cm^{-1} , with Evidence for Regular Short-Range Order in a Synthetic Magnesium-Aluminum LDH with Mg:Al = 2:1 but not with Mg:Al = 3:1. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4209–4215. [[CrossRef](#)]
35. Gates, W.; Klopogge, J.T.; Madejova, J.; Bergaya, F. *Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals, (Developments in Clay)*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2017; Volume 8, ISBN 9780081003558.
36. Thommes, M.; Kneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of Gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069. [[CrossRef](#)]
37. Lowell, S.; Shields, J.E.; Thomas, M.A.; Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*; Springer: Haarlem, The Netherlands, 2004.
38. Zhao, H.; Nagy, K.L. Dodecyl sulfate-hydrotalcite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *274*, 613–624. [[CrossRef](#)]
39. Chuang, Y.H.; Tzou, Y.M.; Wang, M.K.; Liu, C.H.; Chiang, P.N. Removal of 2-chlorophenol from aqueous solution by Mg/Al layered double hydroxide (LDH) and modified LDH. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 3813–3819. [[CrossRef](#)]
40. Zubair, M.; Daud, M.; McKay, G.; Shehzad, F.; Al-Harhi, M.A. Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation. *Appl. Clay Sci.* **2017**, *143*, 279–292. [[CrossRef](#)]



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Supplementary Material

Effect of Chain Length and Functional Group of Organic Anions on the Retention Ability of Mg,Al-Layered Double Hydroxides for Chlorinated Organic Solvents

Karen Maria Dietmann, Tobias Linke, Raquel Trujillano, and Vicente Rives

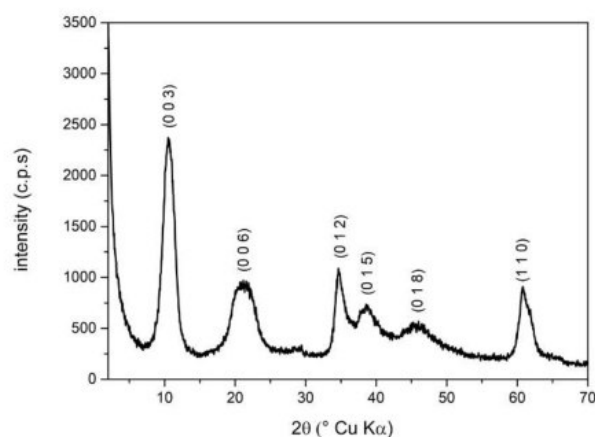


Figure S1. Powder X-Ray diffraction pattern of sample MgAl-5COO.

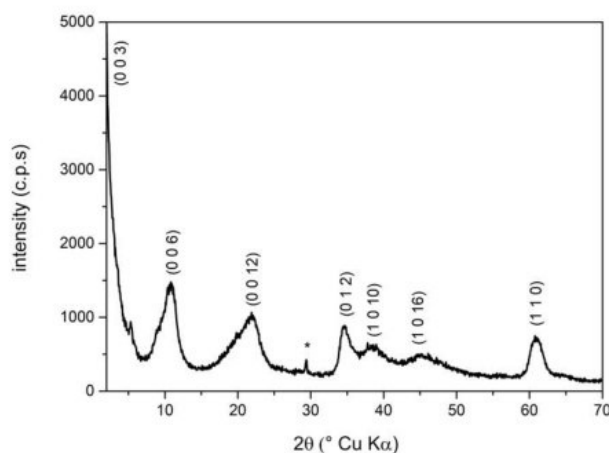


Figure S2. Powder X-Ray diffraction pattern of sample MgAl-7COO. (*) Sodium nitrate impurity.

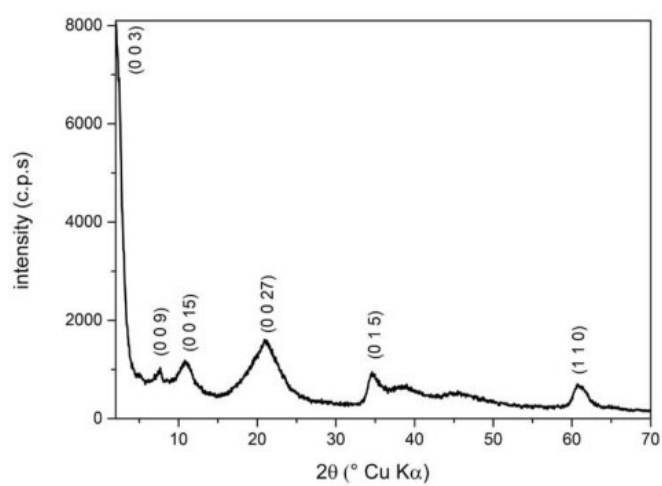


Figure S3. Powder X-Ray diffraction pattern of sample MgAl-11COO.

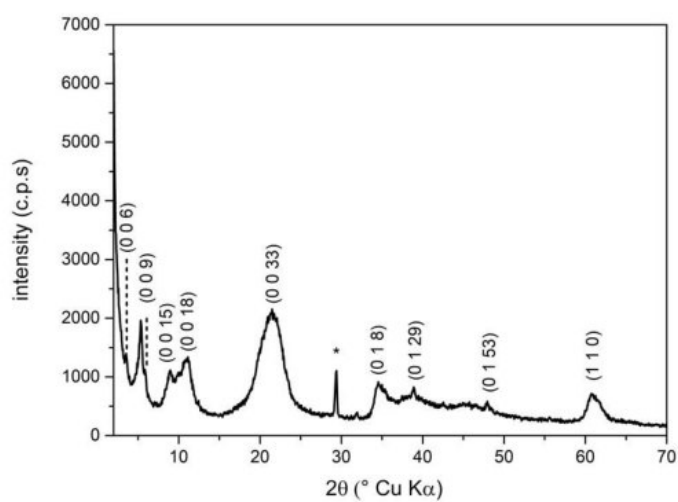


Figure S4. Powder X-Ray diffraction pattern of sample MgAl-17COO. (*) Sodium nitrate impurity.

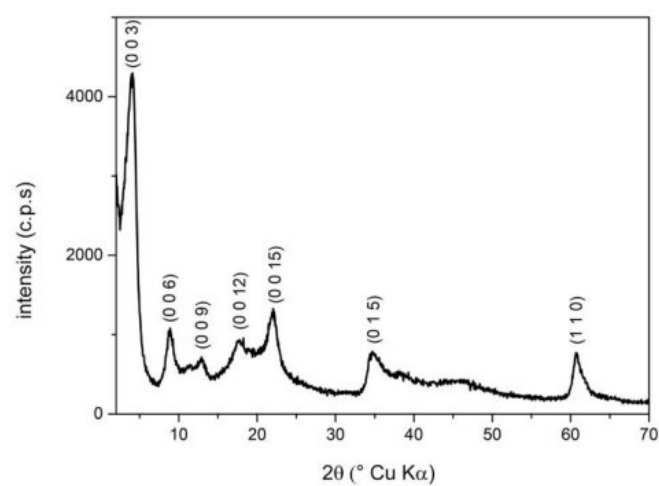


Figure S5. Powder X-Ray diffraction pattern of sample MgAl-8SO₃.

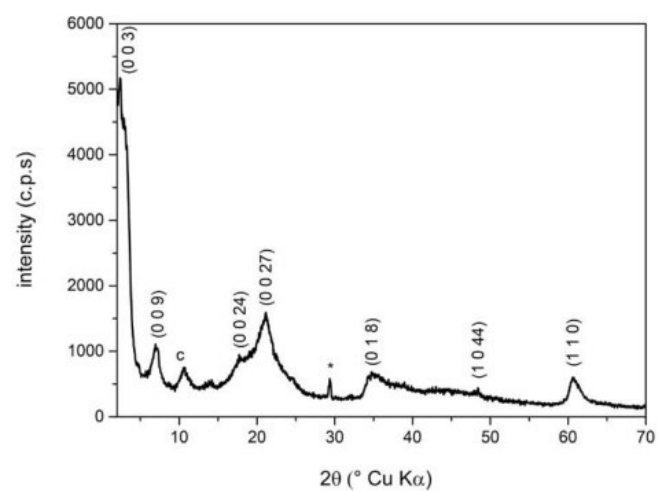


Figure S6. Powder X-Ray diffraction pattern of sample MgAl-12SO₃. (c) carbonate impurity, (*) Sodium nitrate impurity.

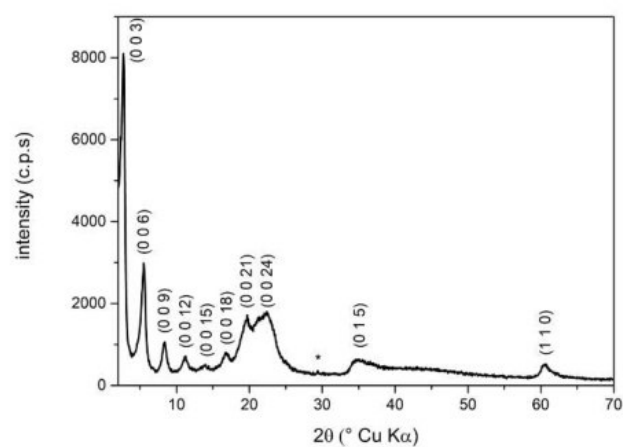


Figure S7. Powder X-Ray diffraction pattern of sample MgAl-18SO₃. (*) Sodium nitrate impurity.

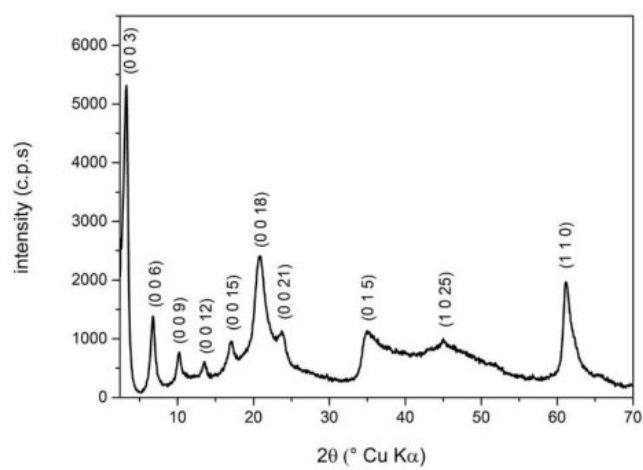


Figure S8. Powder X-Ray diffraction pattern of sample MgAl-12SO₄.

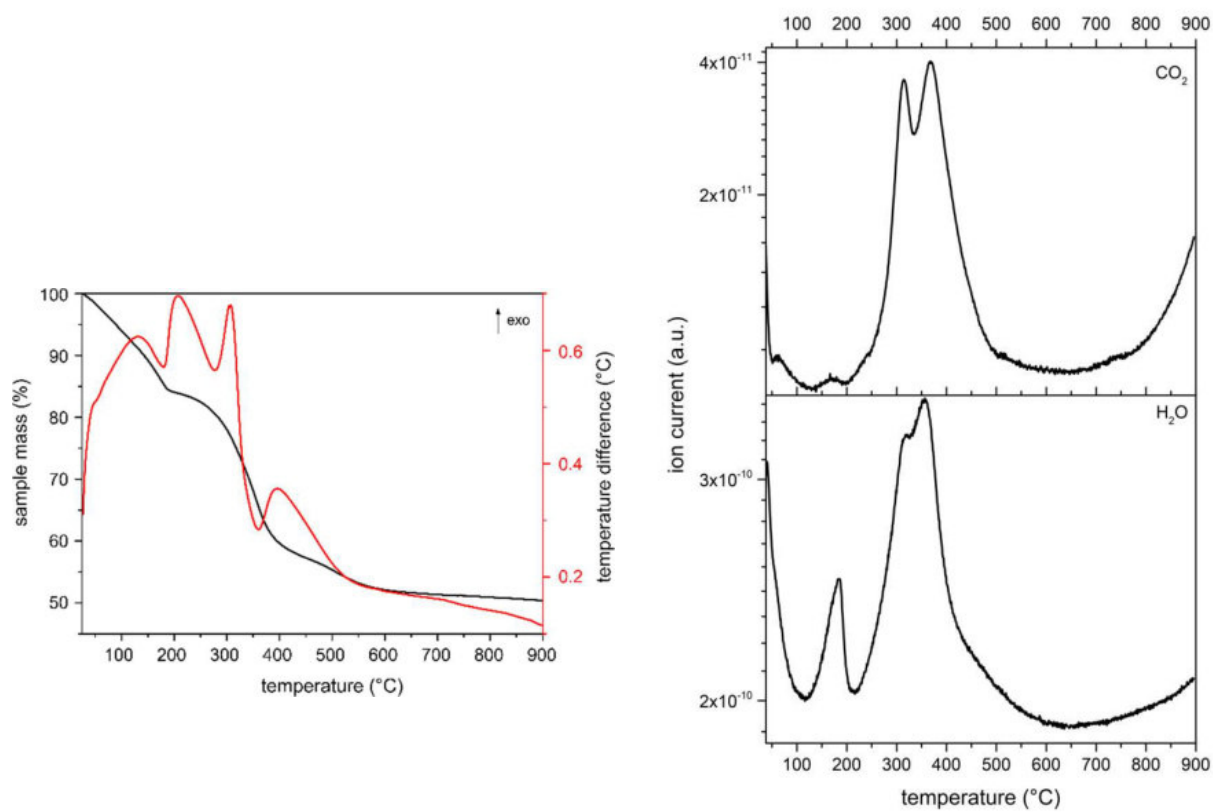


Figure S9. TG-DTA-MS analysis of the reference sample MgAl-CO₃.

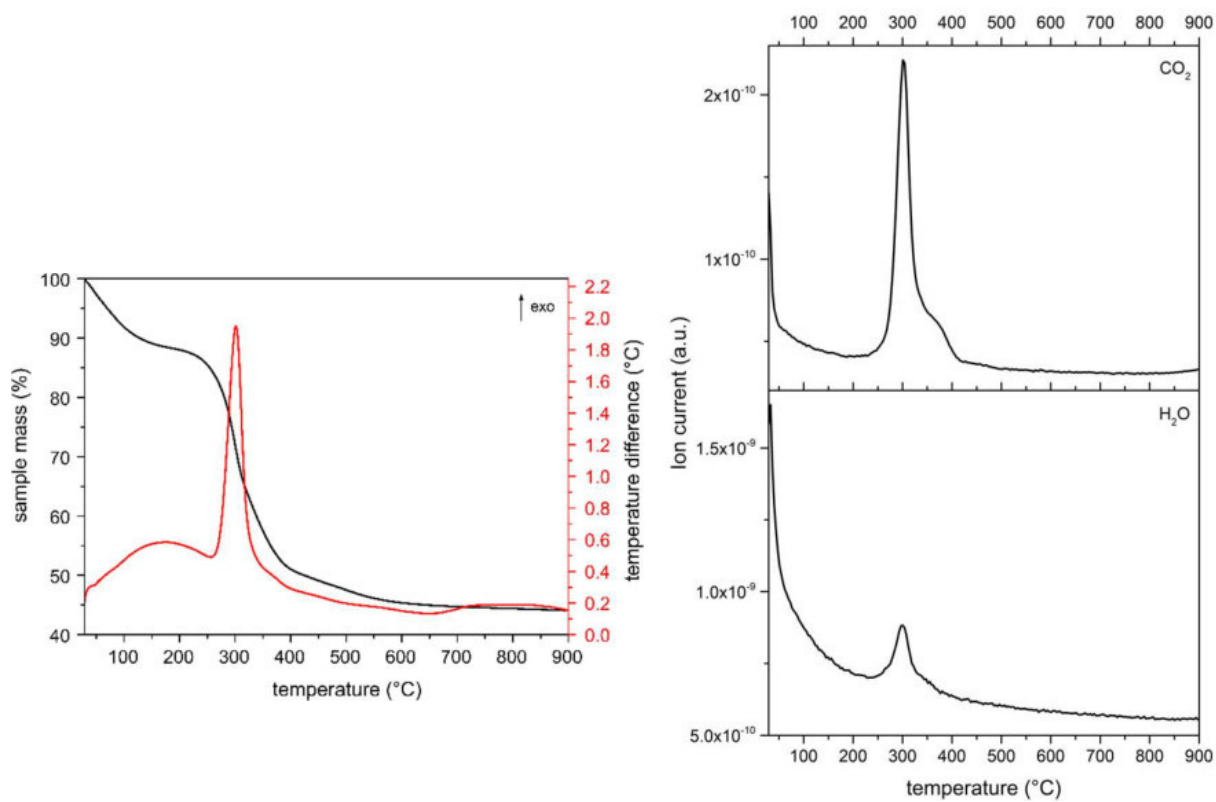


Figure S10. TG-DTA-MS analysis of sample MgAl-7COO.

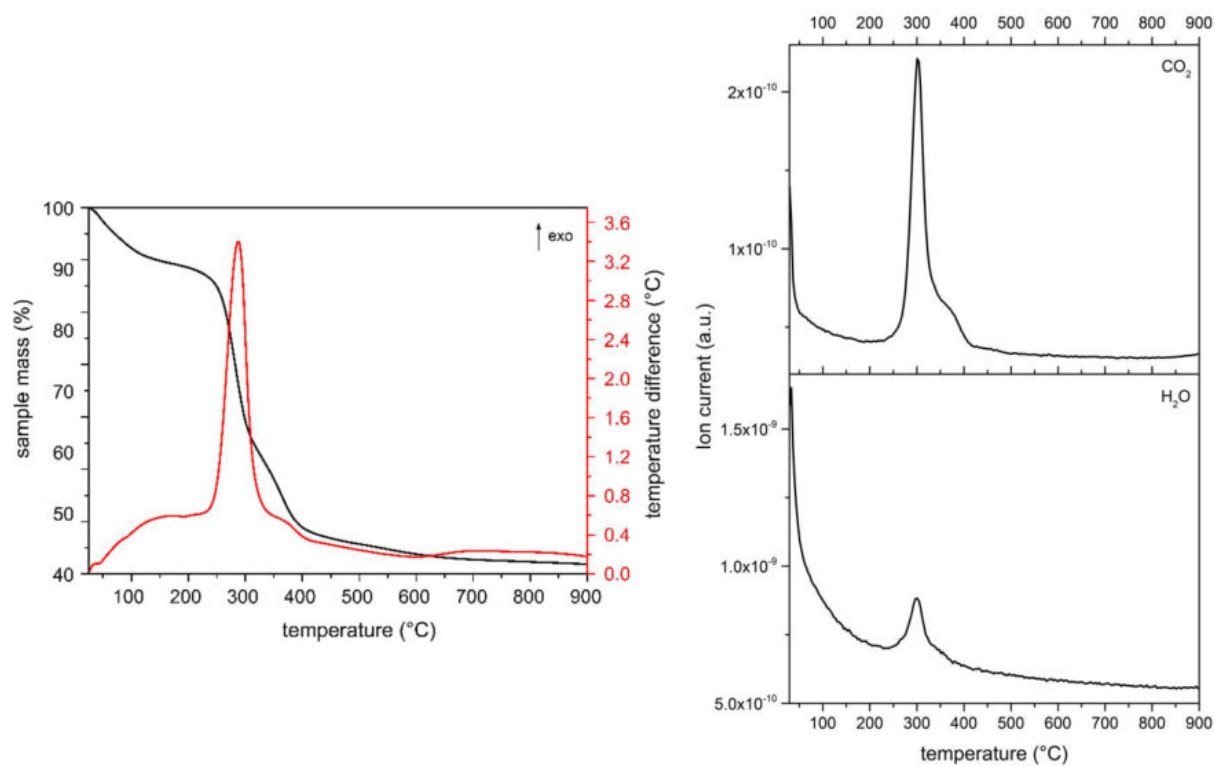


Figure S11. TG-DTA-MS analysis of sample MgAl-11COO.

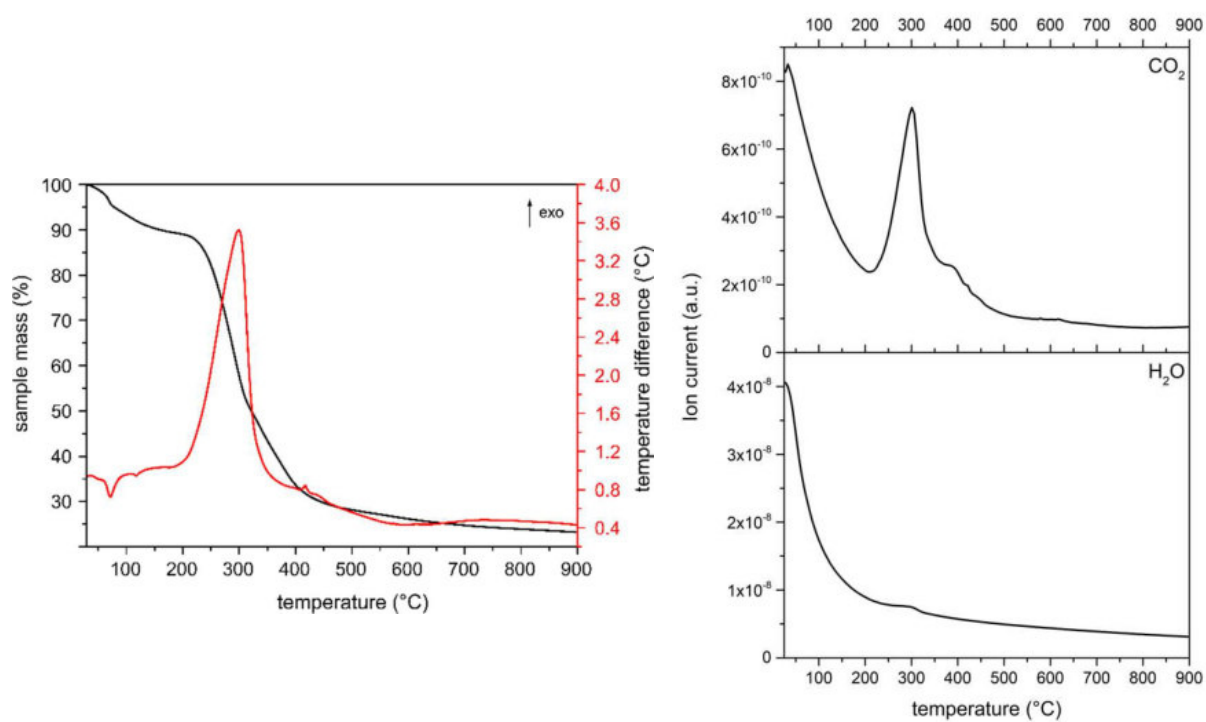


Figure S12. TG-DTA-MS analysis of sample MgAl-17COO.

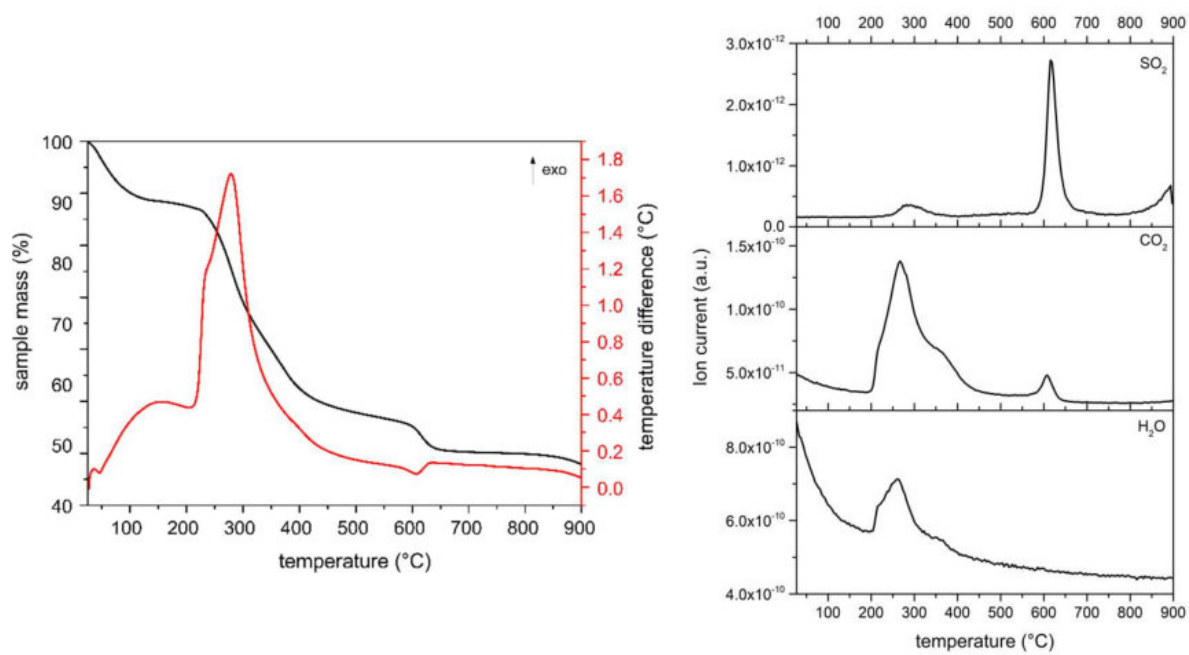


Figure S13. TG-DTA-MS analysis of sample MgAl-12SO₃.

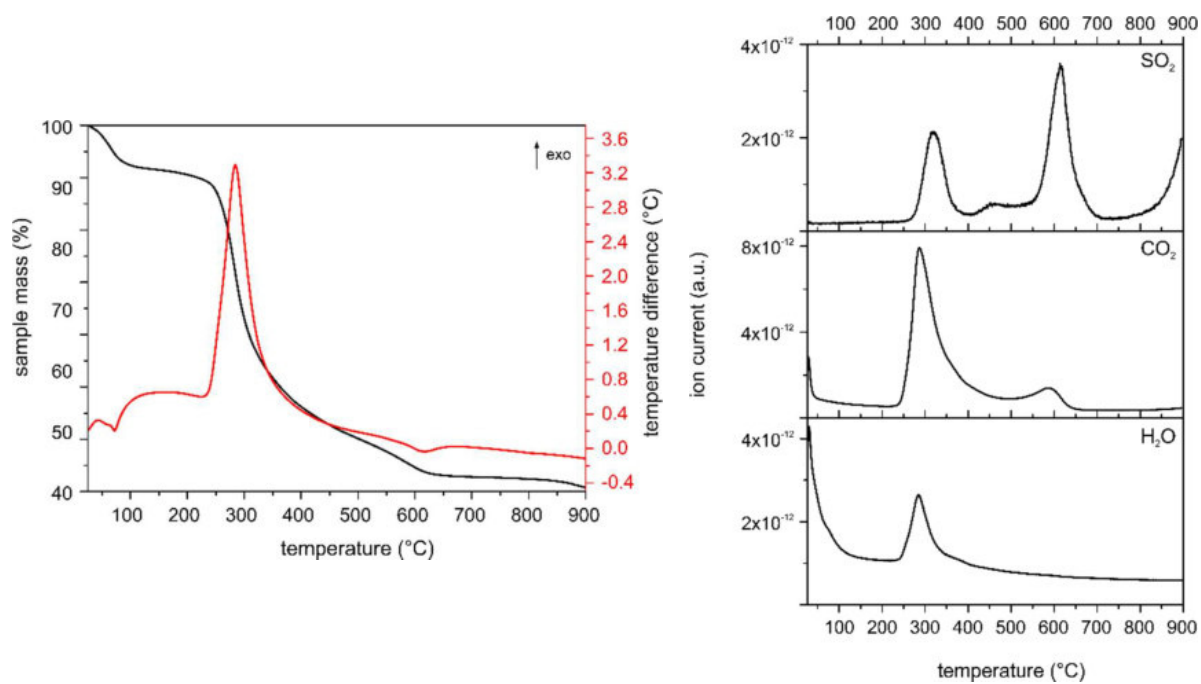


Figure S14. TG-DTA-MS analysis of sample MgAl-18SO₃.

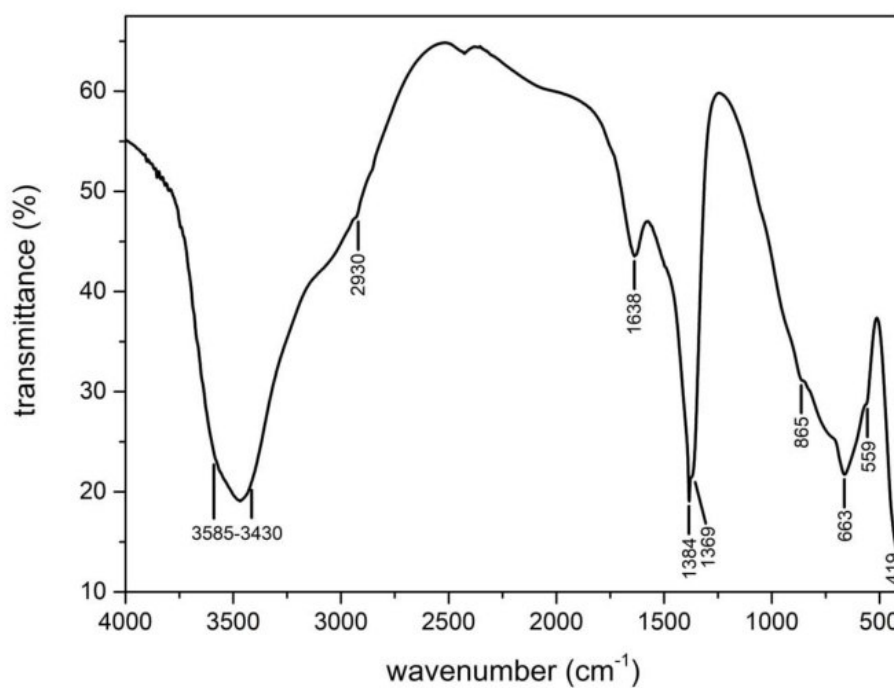


Figure S15. FTIR spectrum of sample MgAl-CO₃.

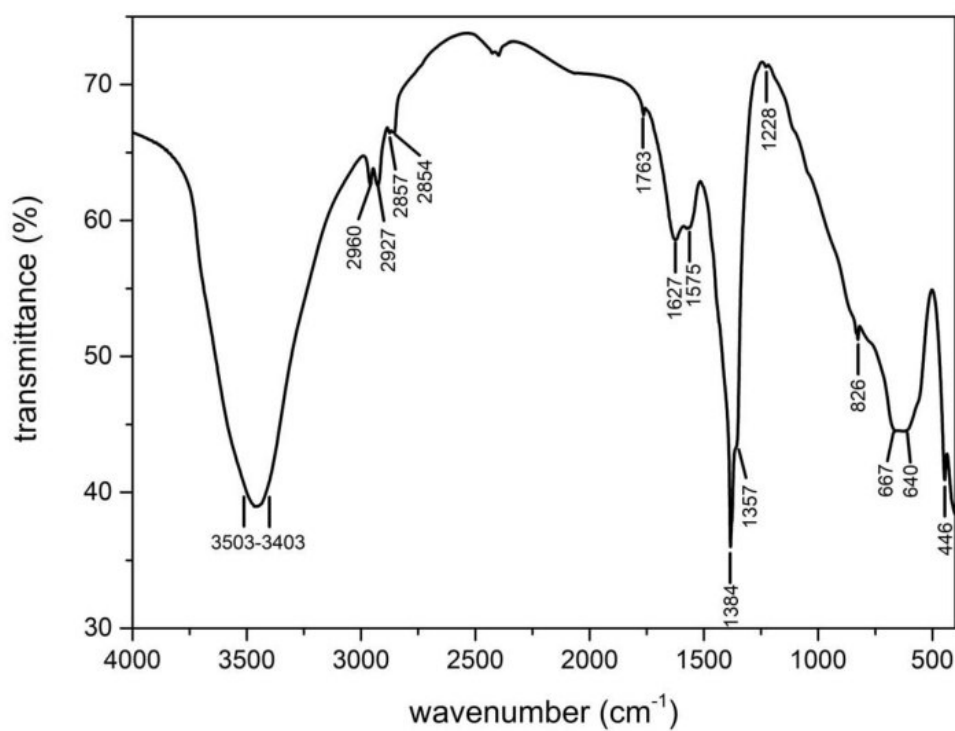


Figure S16. FTIR spectrum of sample MgAl-5COO.

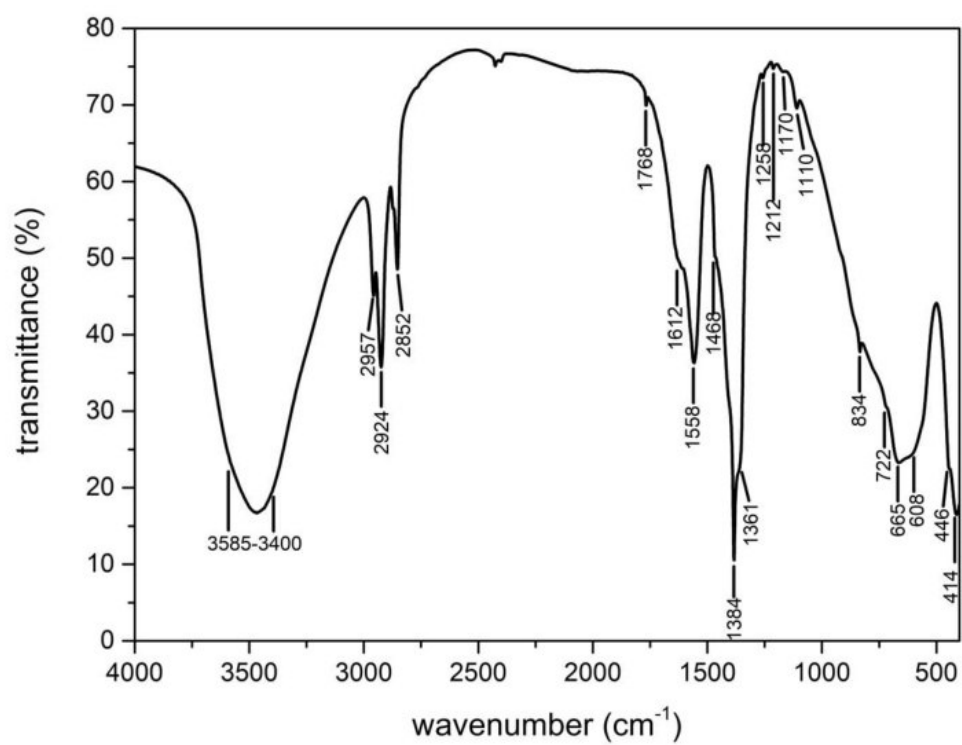


Figure S17. FTIR spectrum of sample MgAl-7COO

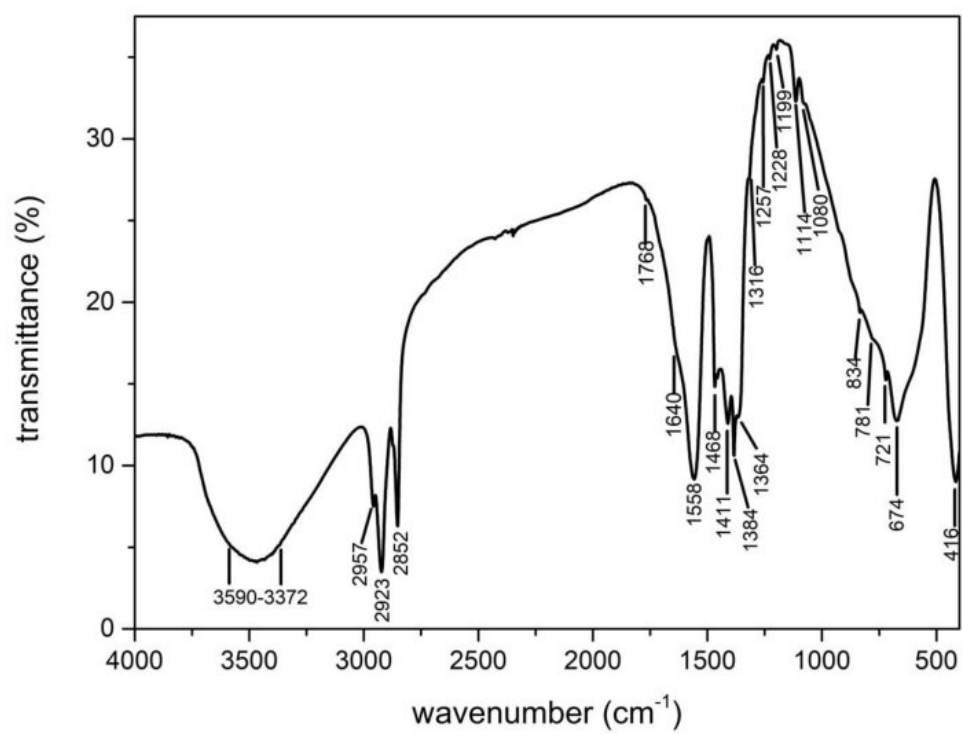


Figure S18. FTIR spectrum of sample MgAl-11COO

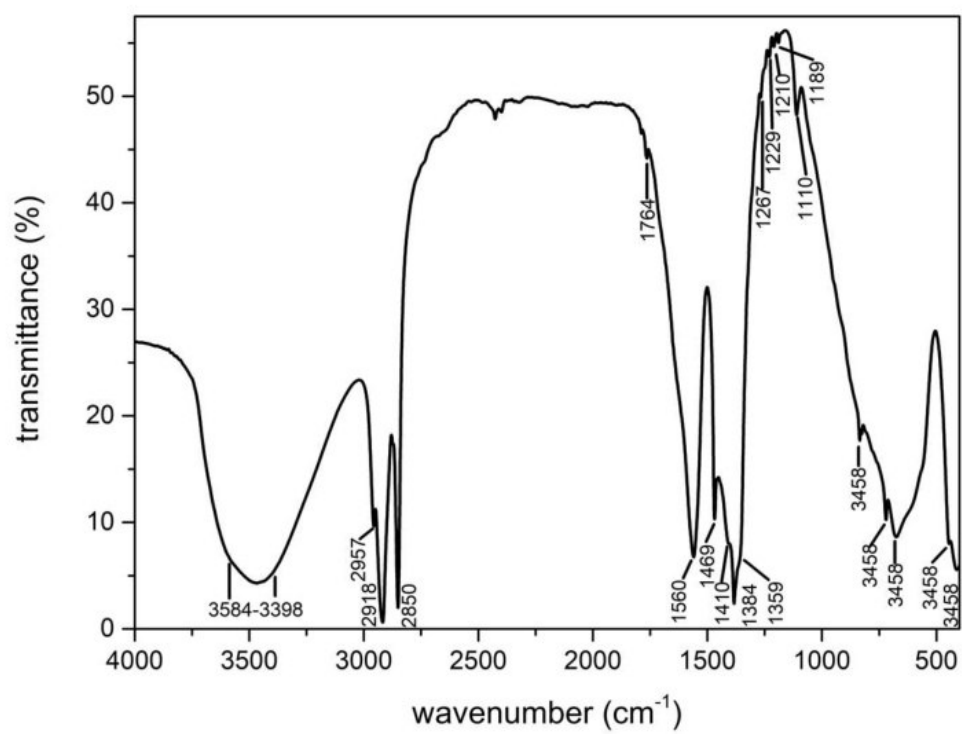


Figure S19. FTIR spectrum of sample MgAl-17COO

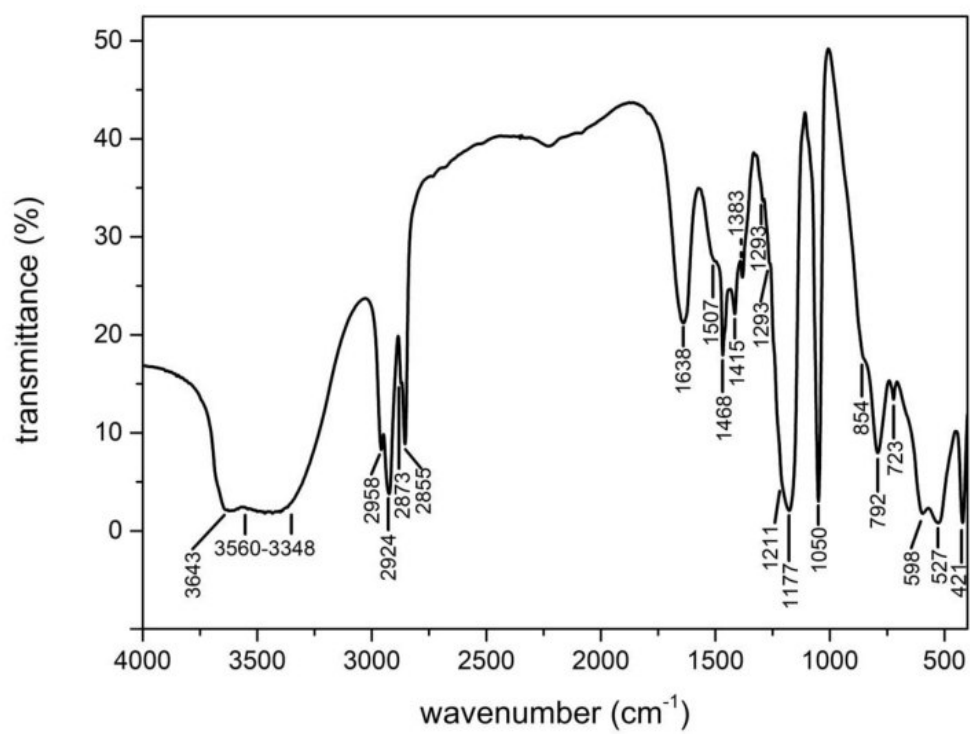


Figure S20. FTIR spectrum of sample MgAl-8SO₃.

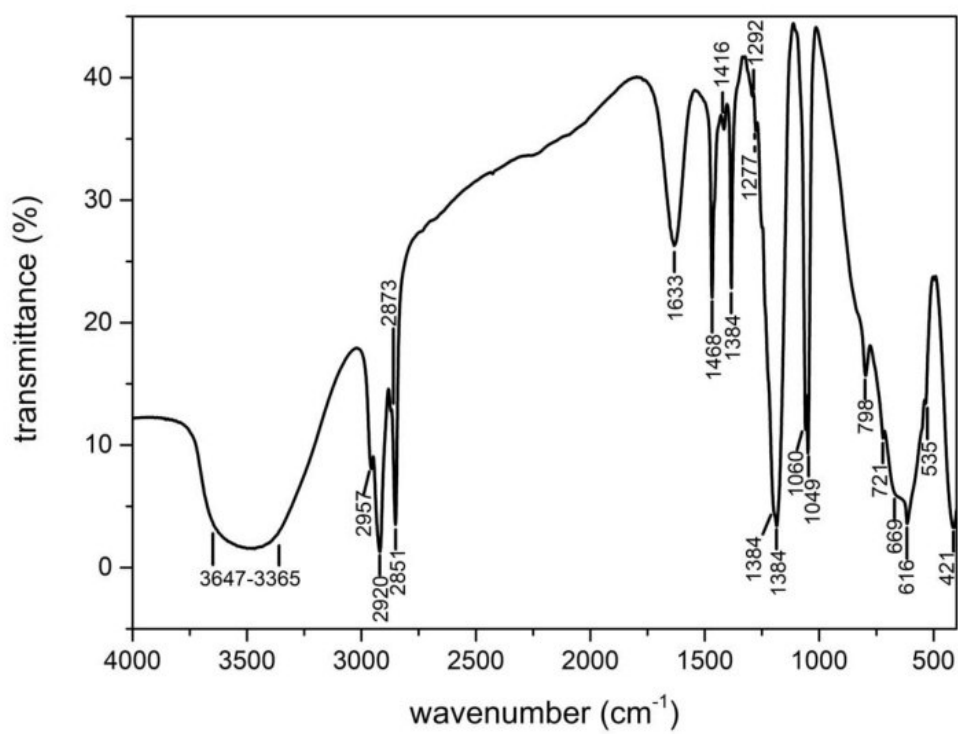


Figure S21. FTIR spectrum of the sample MgAl-12SO₃.

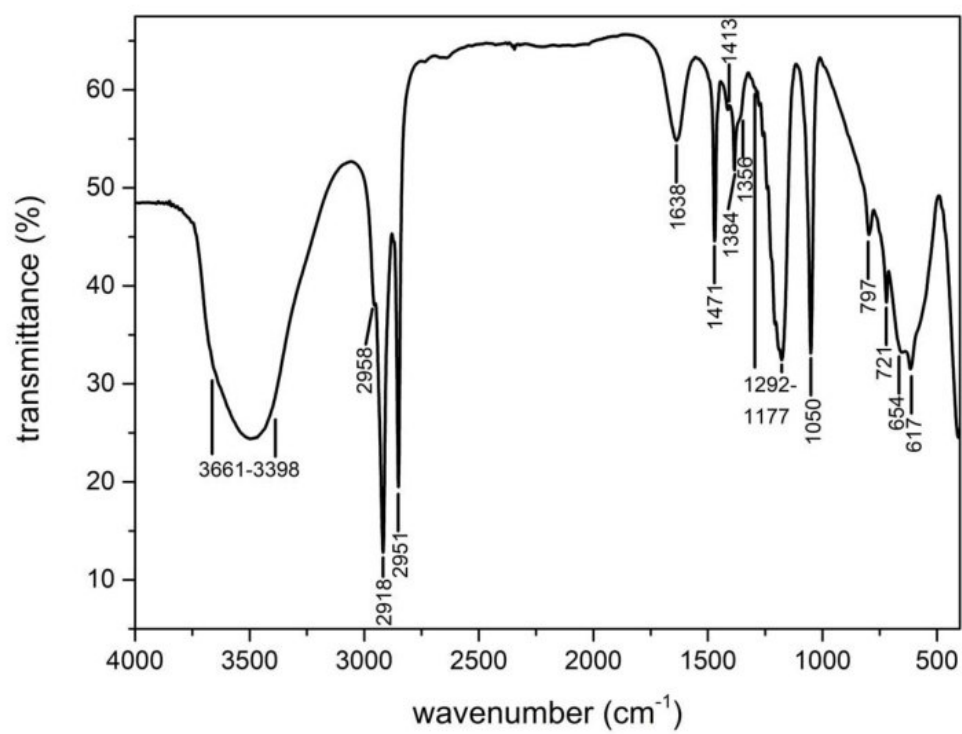


Figure S22. FTIR spectrum of sample MgAl-18SO3

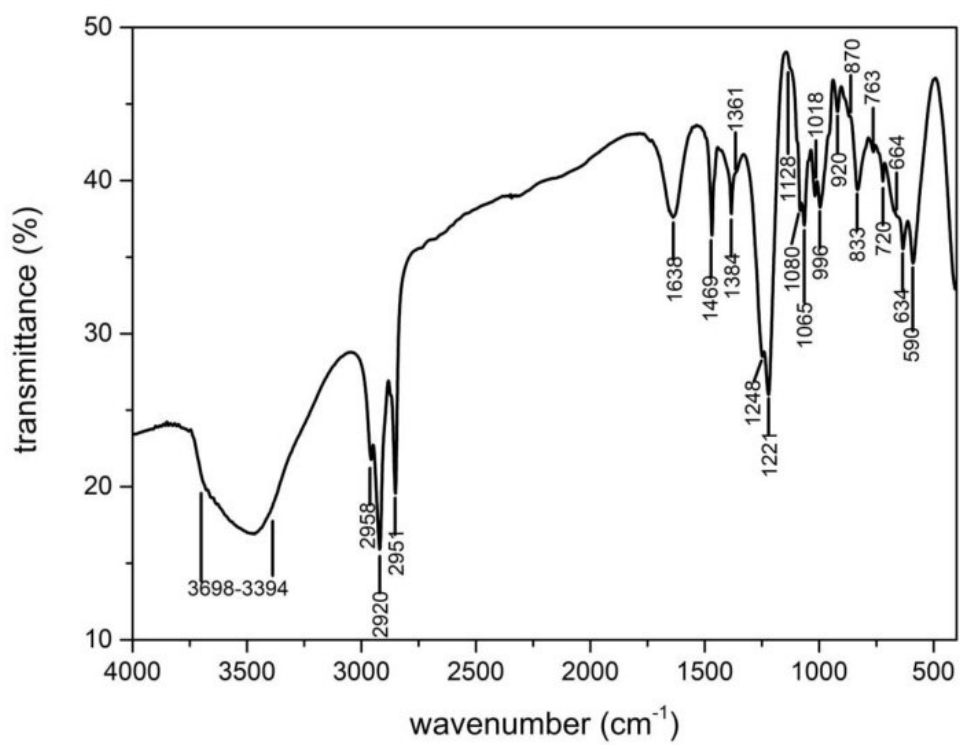


Figure S23. FTIR spectrum of sample MgAl-12SO4.

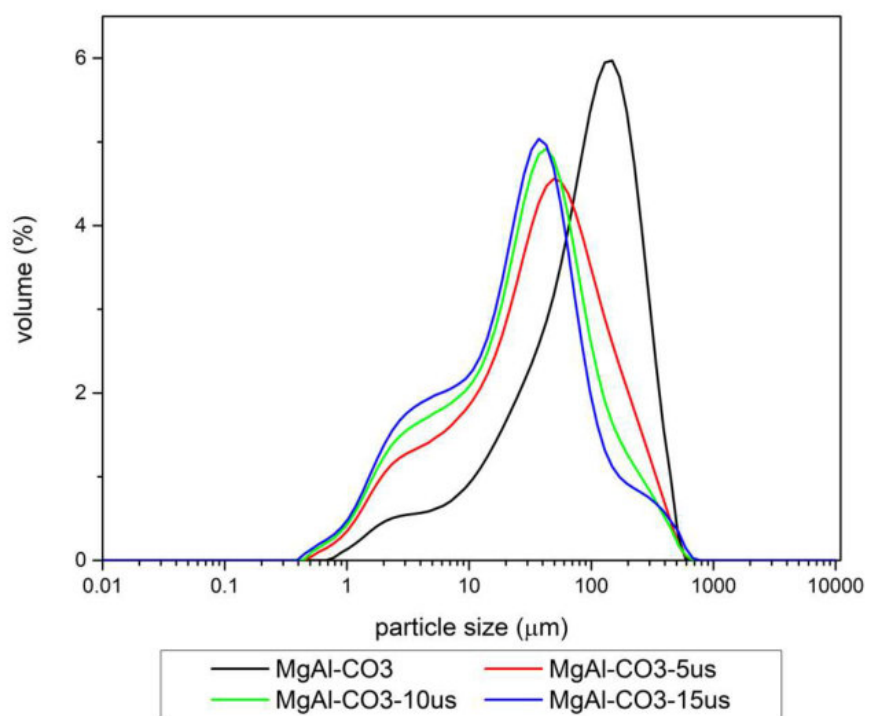


Figure S24. Particle size distribution of the dried reference sample MgAl-CO₃

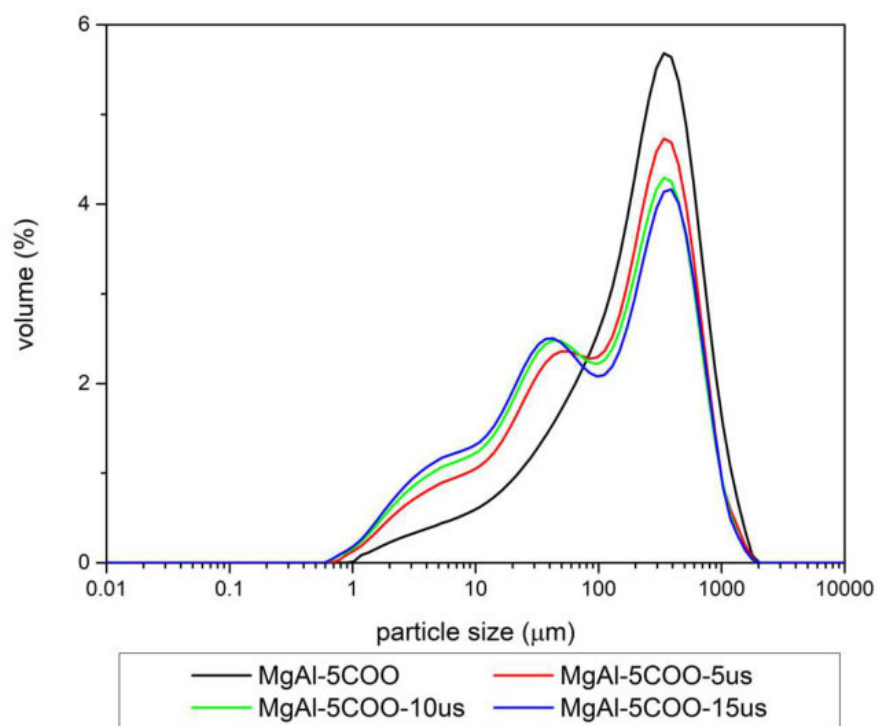


Figure S25. Particle size distribution of the dried sample MgAl-5COO

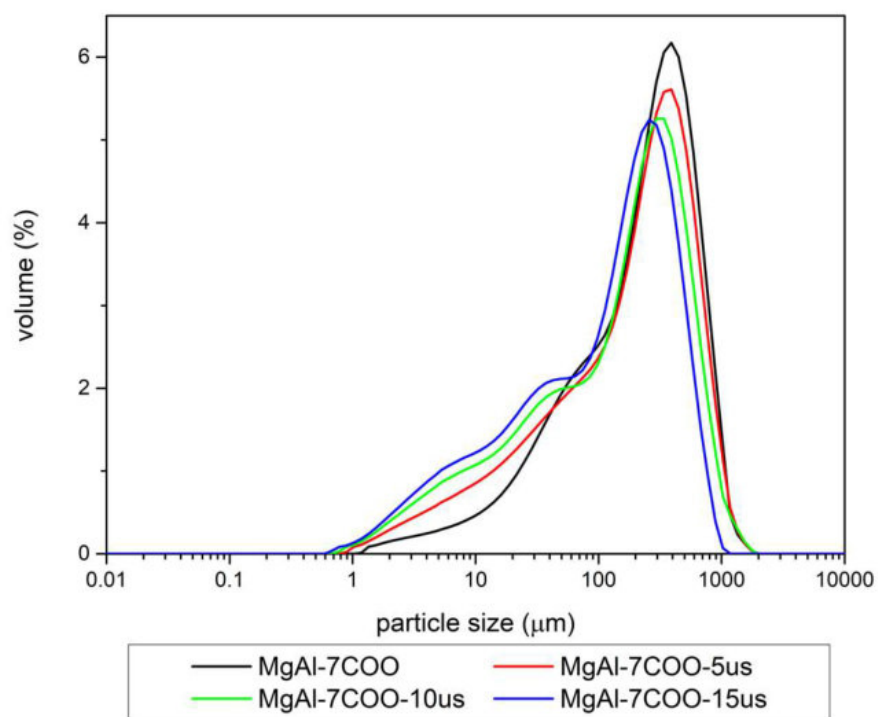


Figure S26. Particle size distribution of the dried sample MgAl-7COO

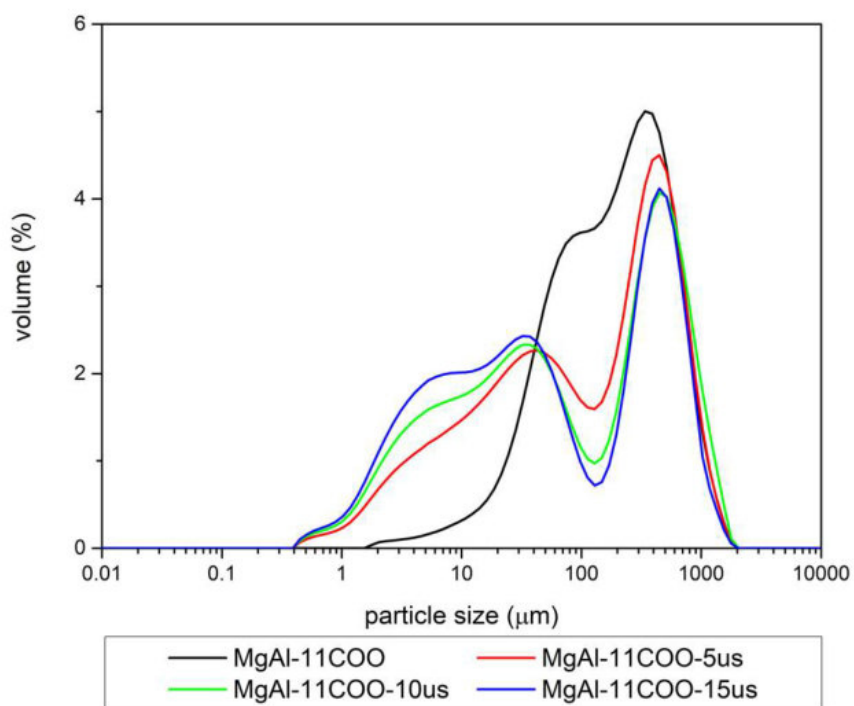


Figure S27. Particle size distribution of the dried sample MgAl-11COO

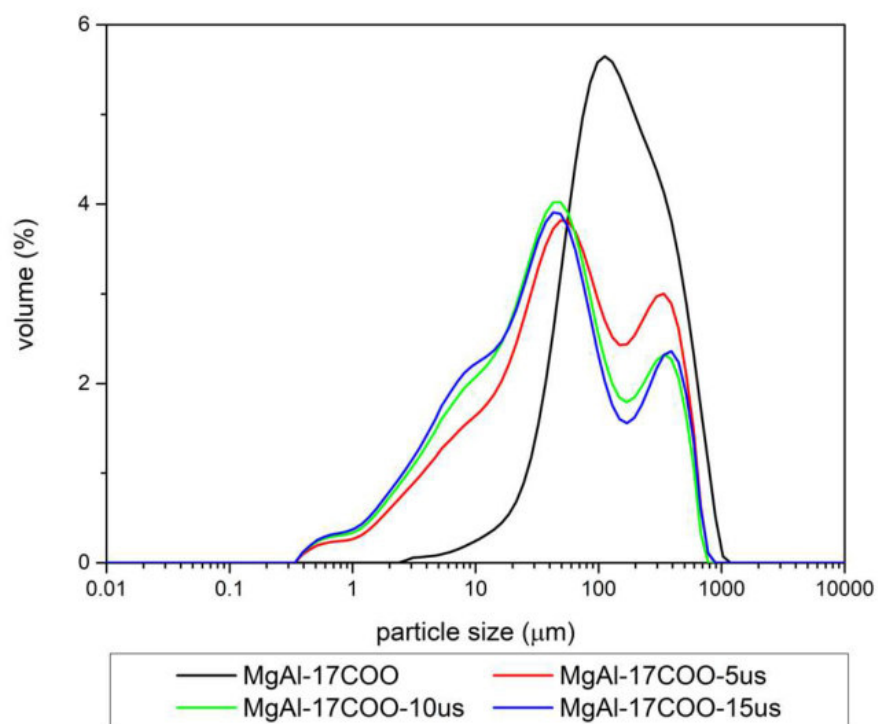


Figure S28. Particle size distribution of the dried sample MgAl-17COO

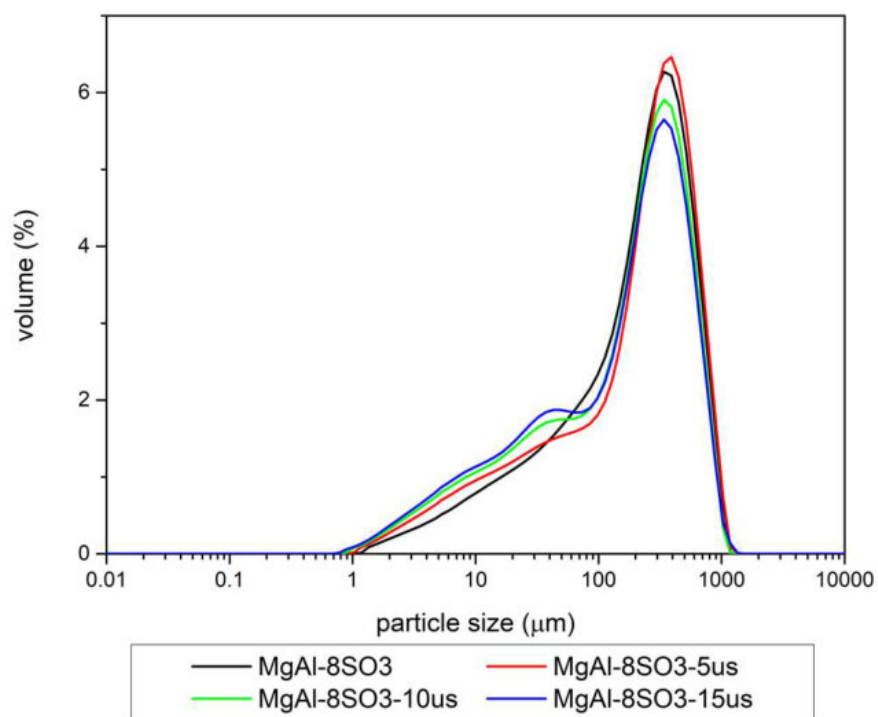


Figure S29. Particle size distribution of the dried sample MgAl-8SO3

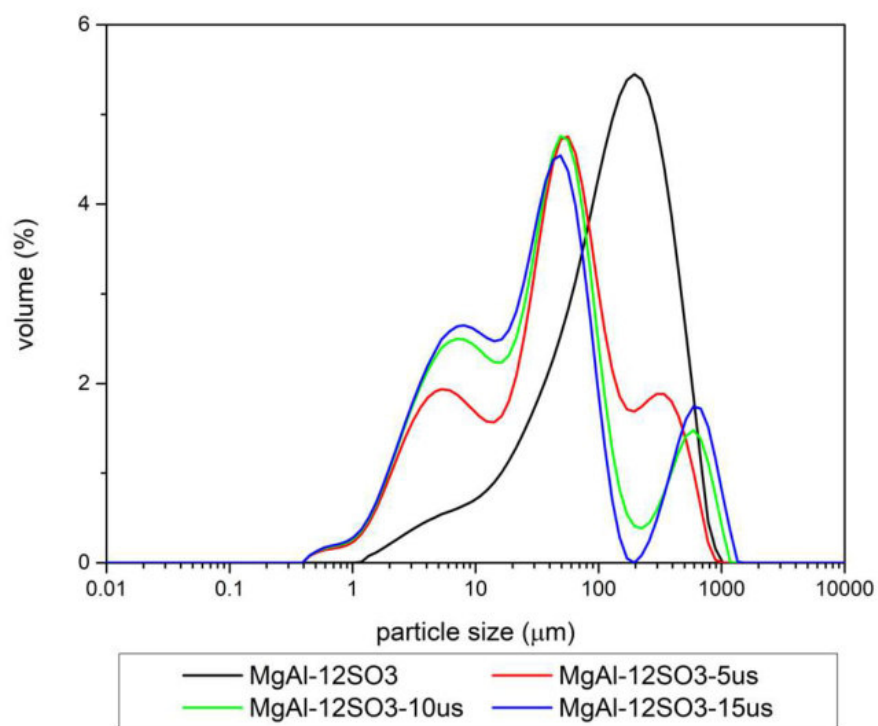


Figure S30. Particle size distribution of the dried sample MgAl-12SO3

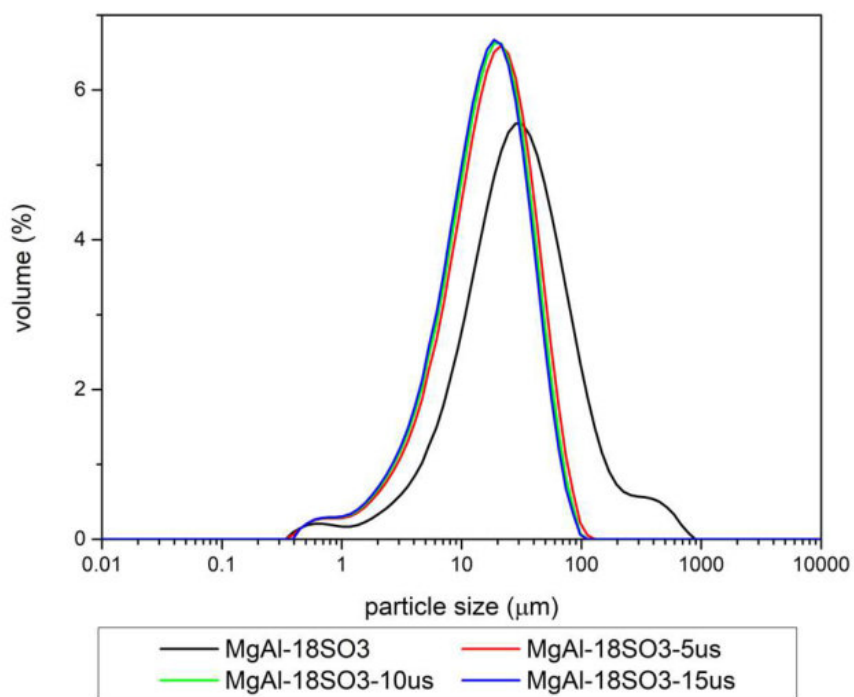


Figure S31. Particle size distribution of the dried sample MgAl-18SO3

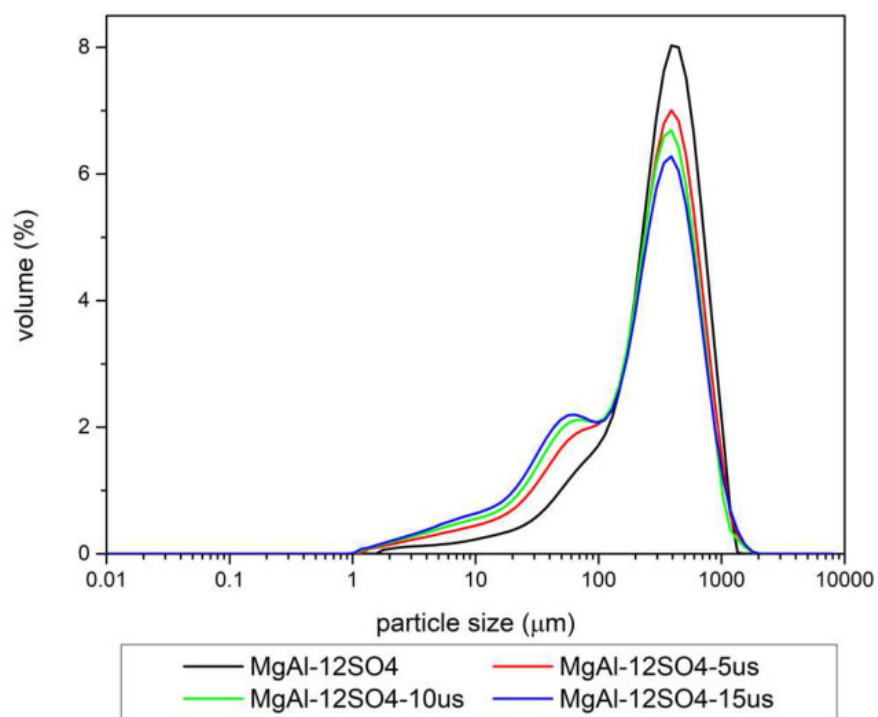


Figure S32. Particle size distribution of the dried sample MgAl-12SO₄.

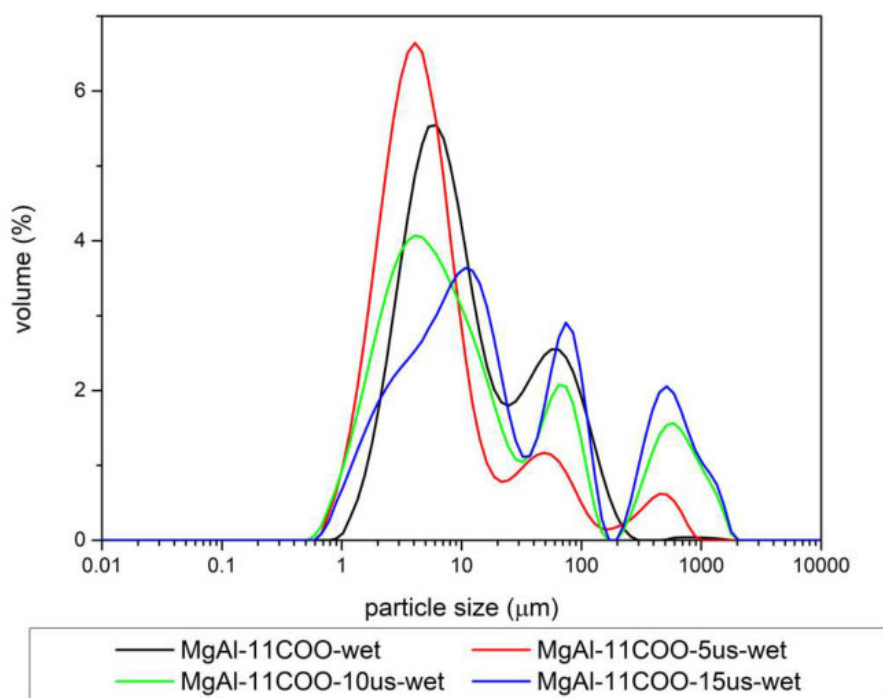


Figure S33. Particle size distribution of the wet sample MgAl-11COO.

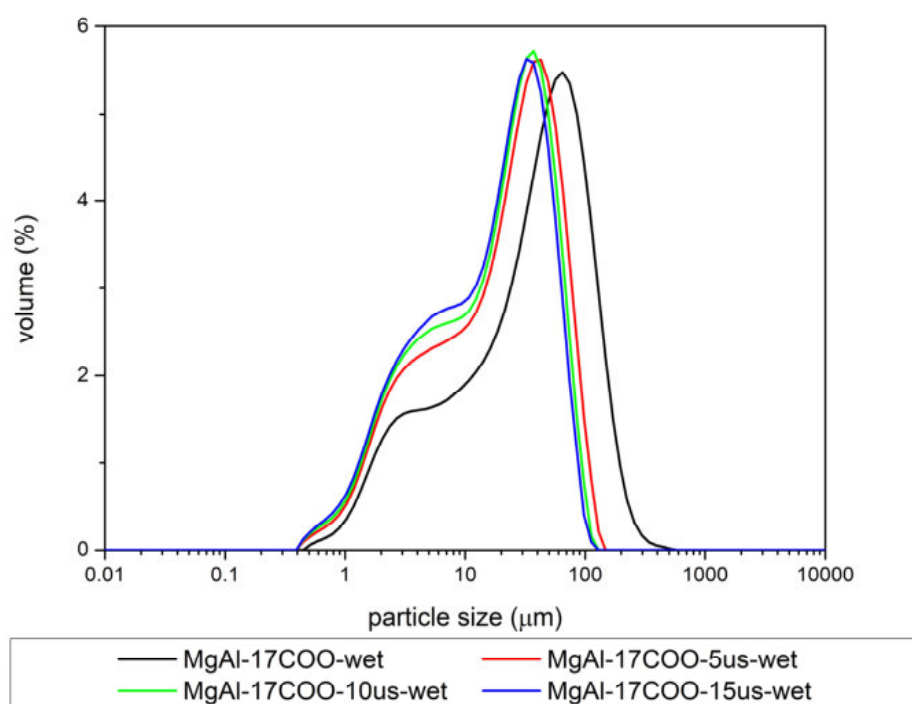


Figure S34. Particle size distribution of the wet sample MgAl-17COO.

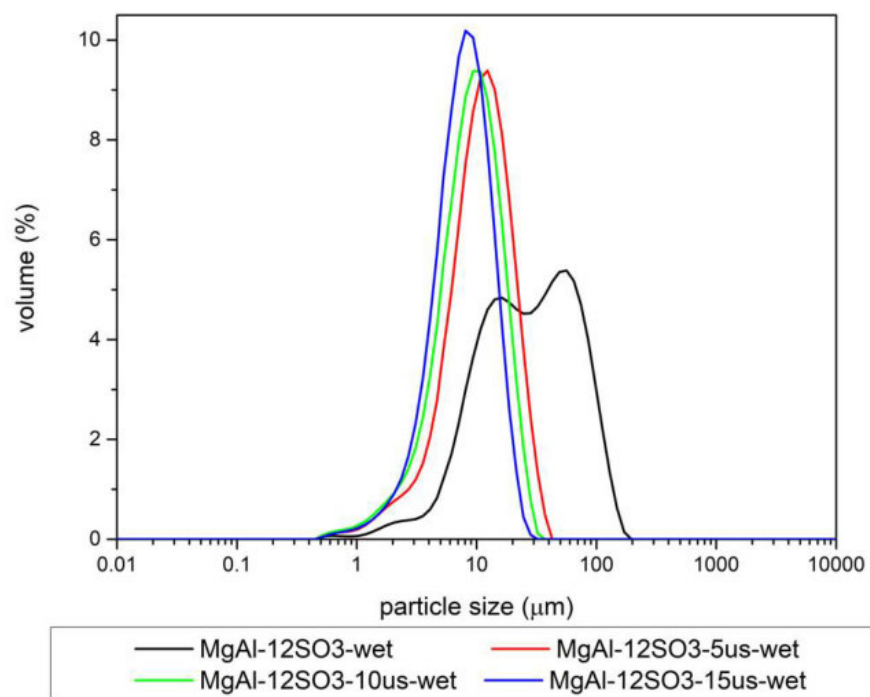


Figure S35. Particle size distribution of the wet sample MgAl-12SO₃.

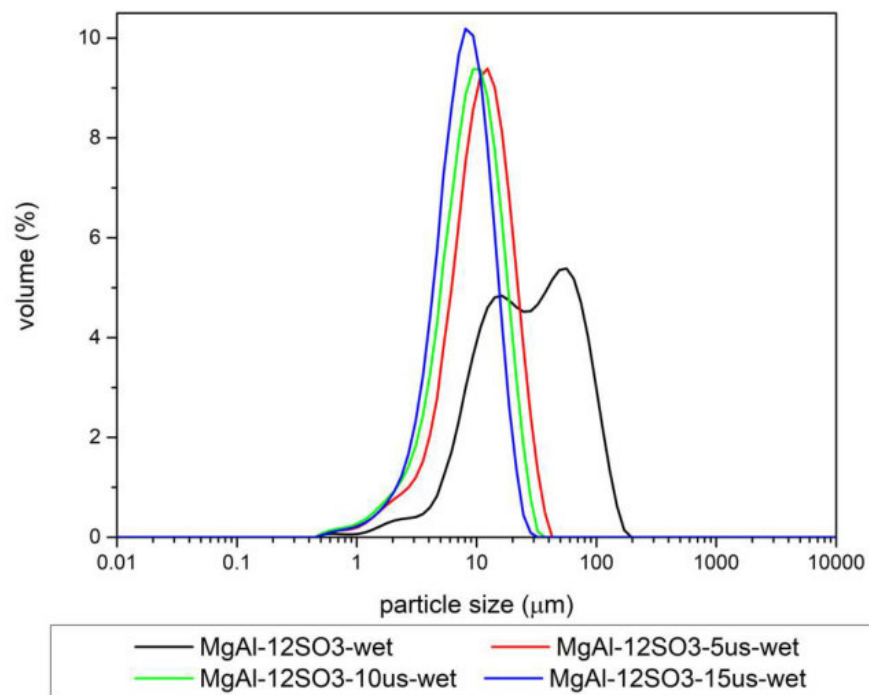


Figure S36. Particle size distribution of the wet sample MgAl-18SO₃.

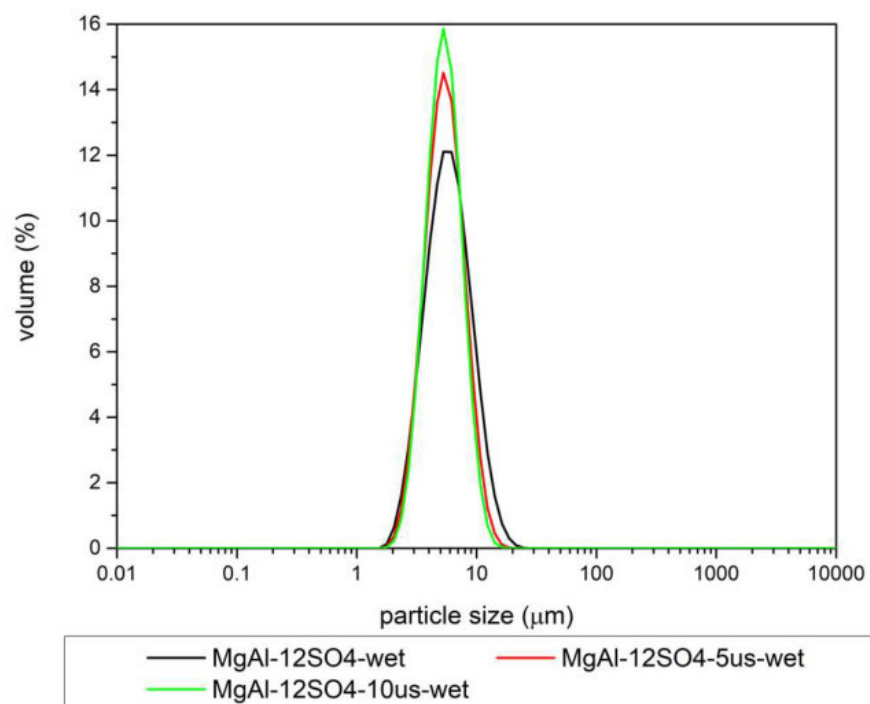


Figure S37. Particle size distribution of the wet sample MgAl-12SO4.

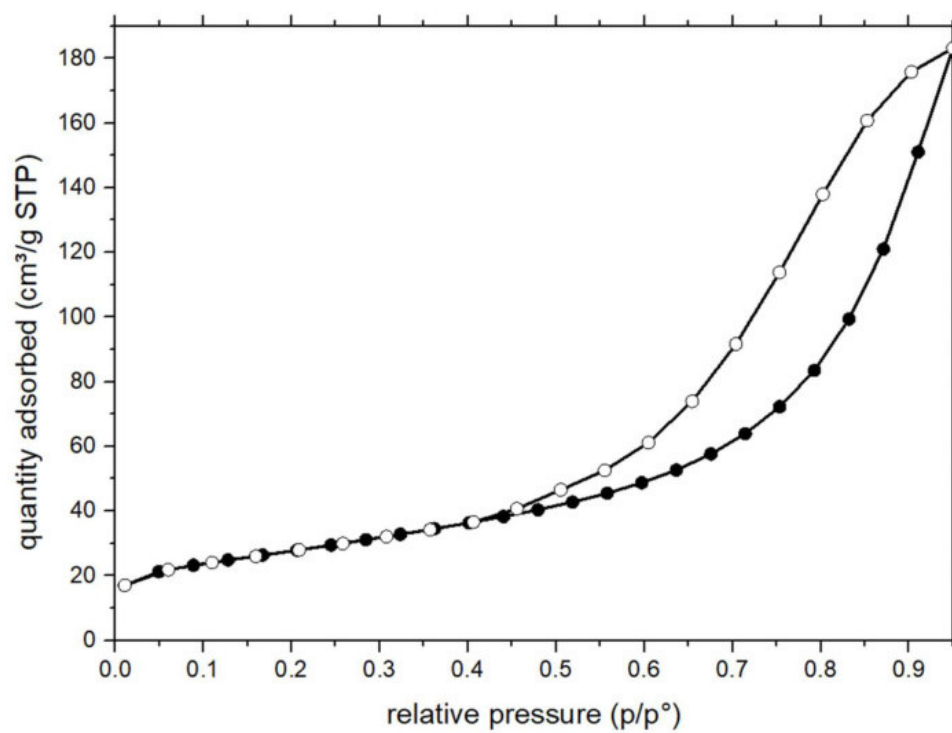


Figure S38. N₂ adsorption (filled circles)-desorption (empty circles) isotherm of the reference sample MgAl-CO₃.

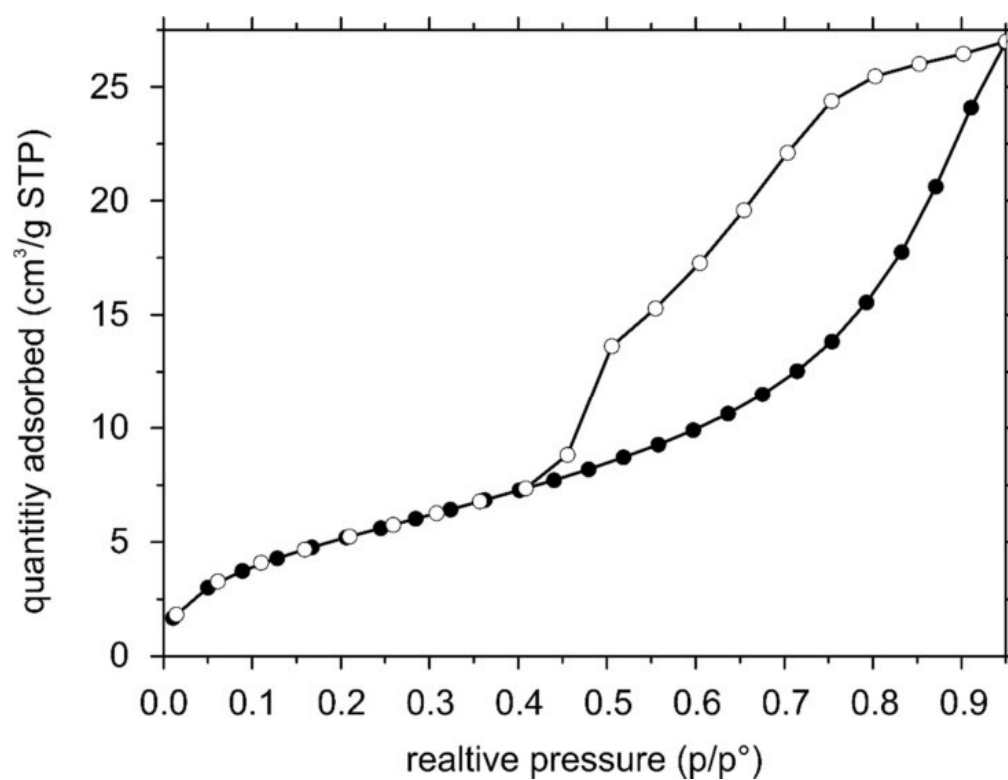


Figure S39. N₂ adsorption (filled circles)-desorption (empty circles) isotherm of sample MgAl-5COO.

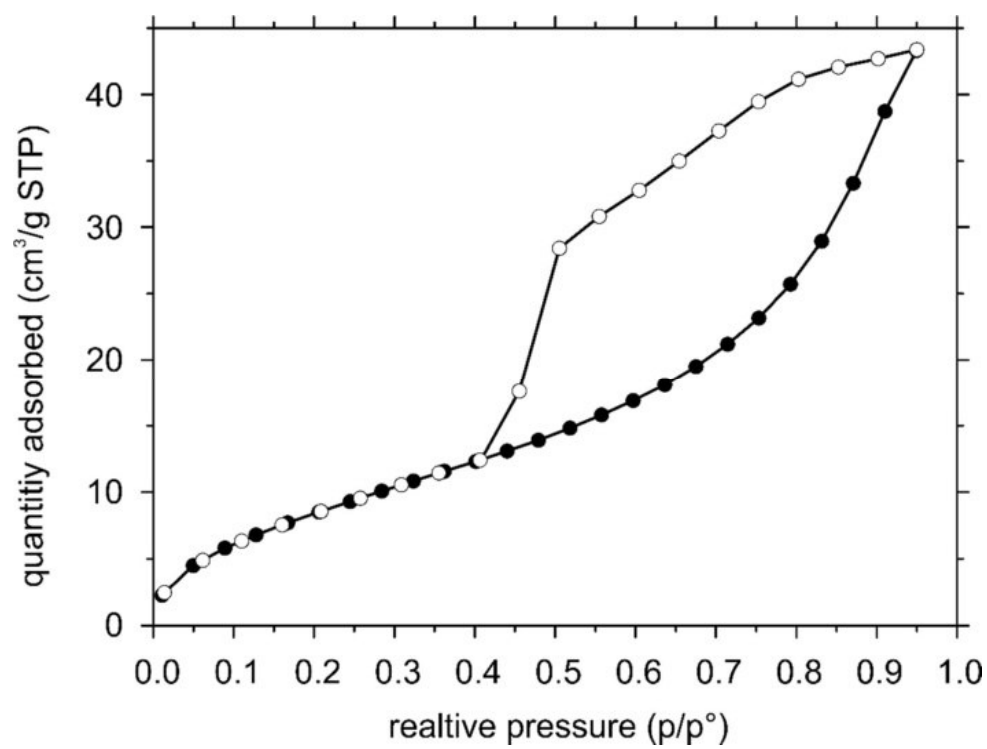


Figure S40. N₂ adsorption (filled circles)-desorption (empty circles) isotherm of sample MgAl-7COO.

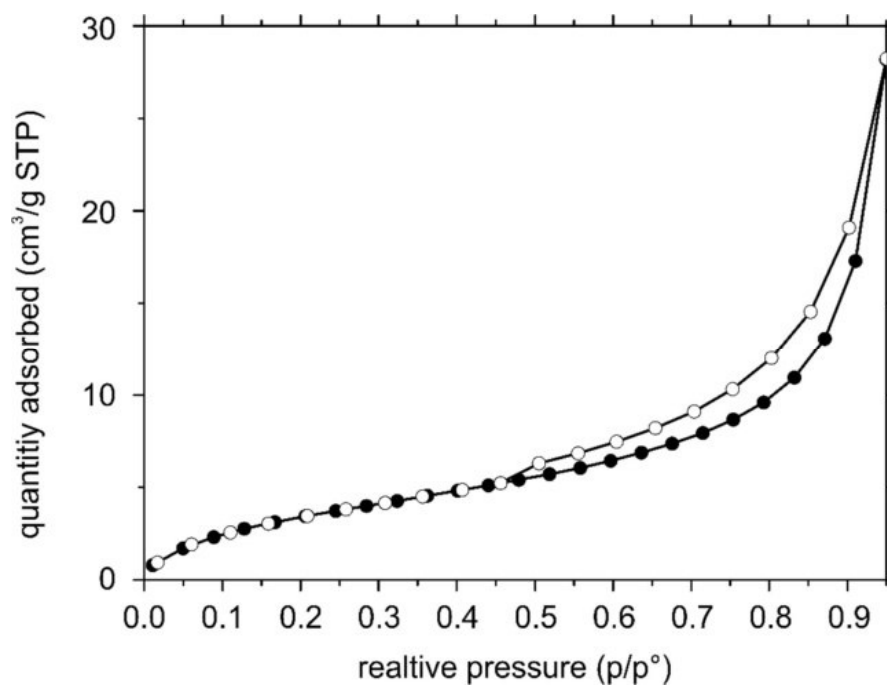


Figure S41. N₂ adsorption (filled circles)-desorption (empty circles) isotherm of sample MgAl-11COO.

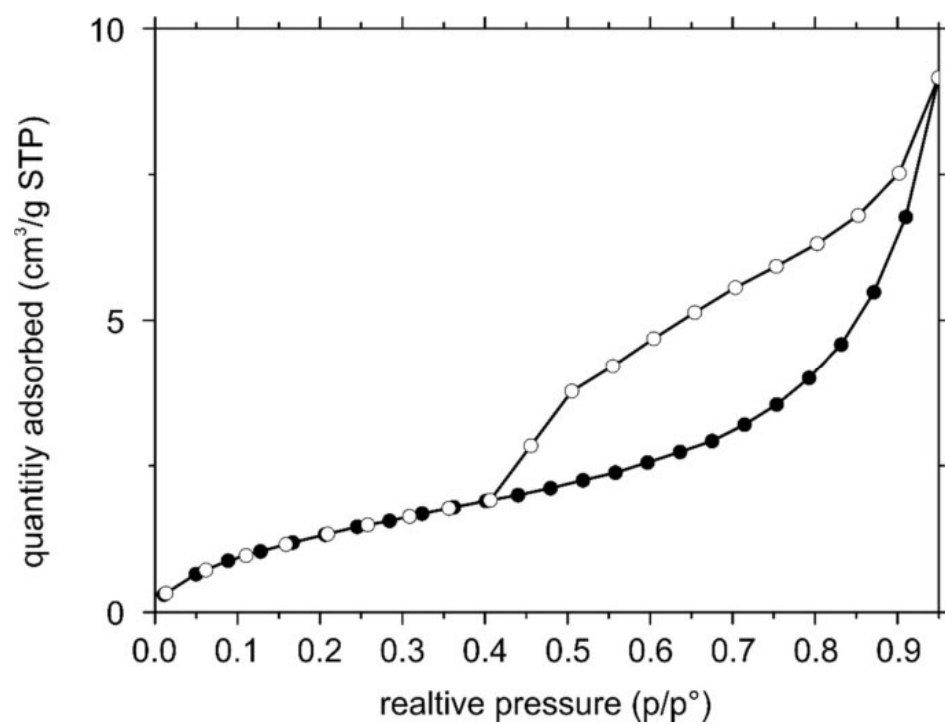


Figure S42. N₂ adsorption (filled circles)-desorption (empty circles) isotherm of sample MgAl-17COO.

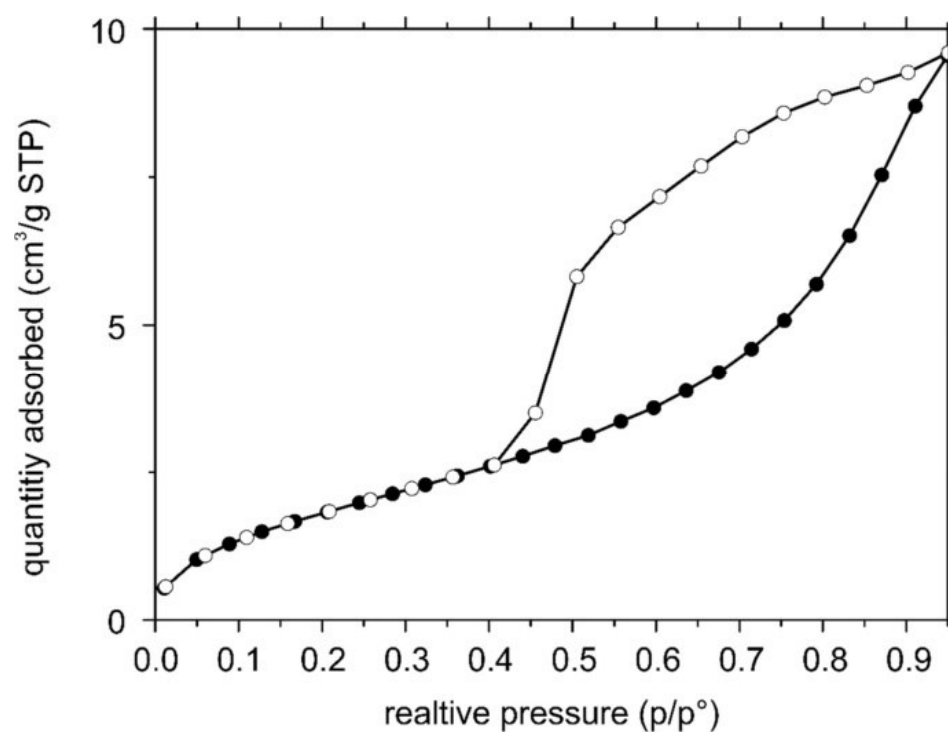


Figure S43. N₂ adsorption (filled circles)-desorption (empty circles) isotherm of sample MgAl-8SO₃.

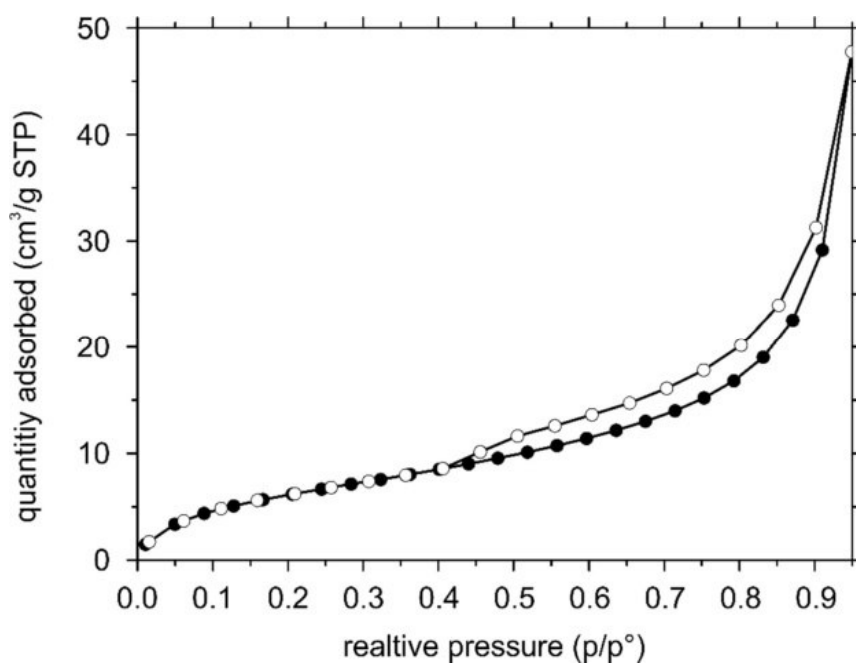


Figure S44. N₂ adsorption (filled circles)-desorption (empty circles) isotherm of sample MgAl-12SO₃.

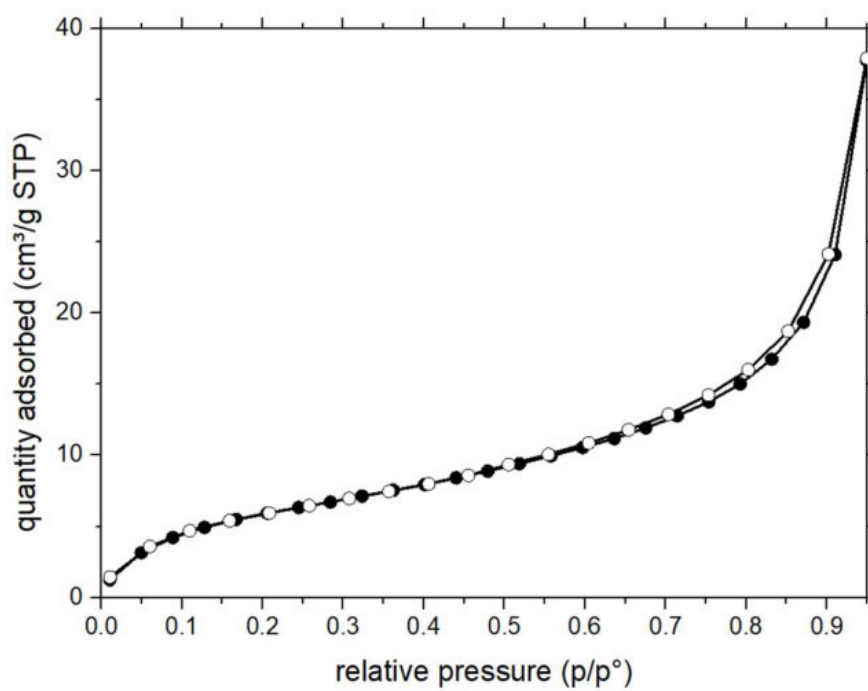


Figure S45. N₂ adsorption (filled circles)-desorption (empty circles) isotherm of sample MgAl-18SO₃.

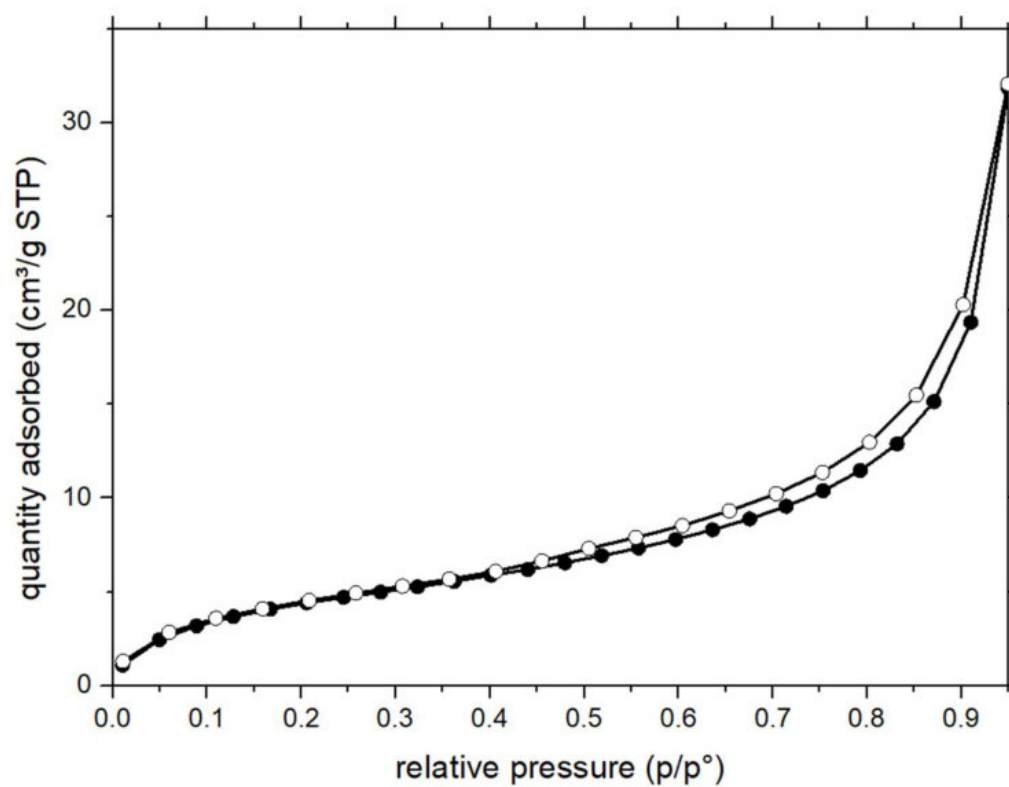


Figure S46. N₂ adsorption (filled circles)-desorption (empty circles) isotherm of sample MgAl-12SO₄.

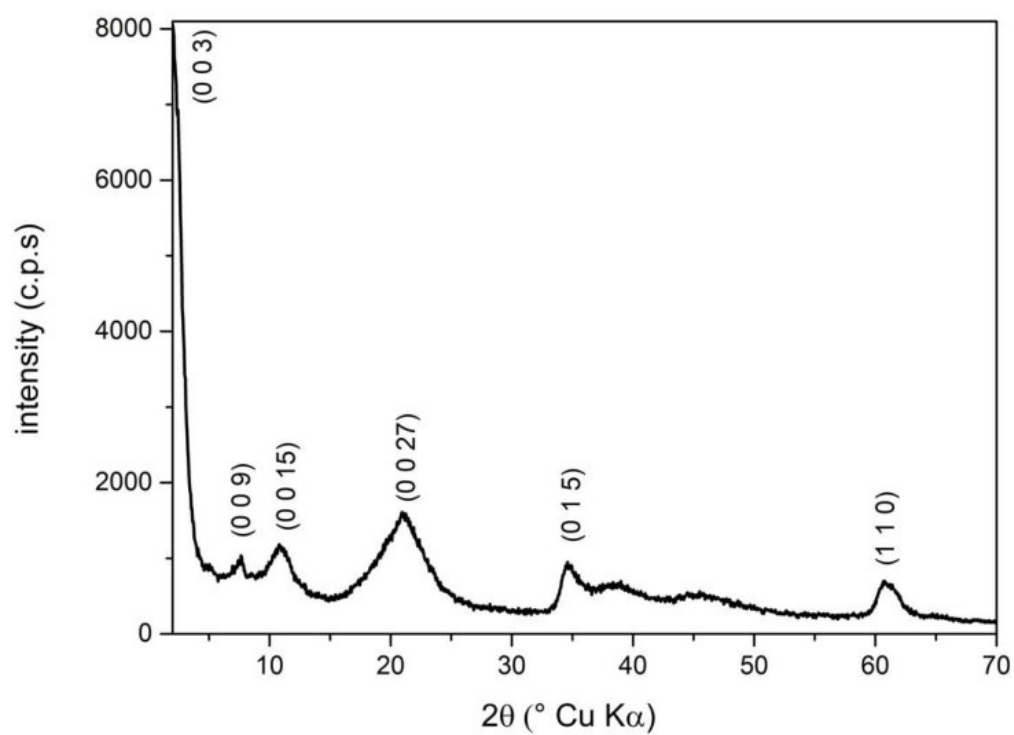


Figure S47. Powder X-Ray diffraction pattern of sample E-MgAl-11COO after a batch experiment with 1,1,2-TCA.

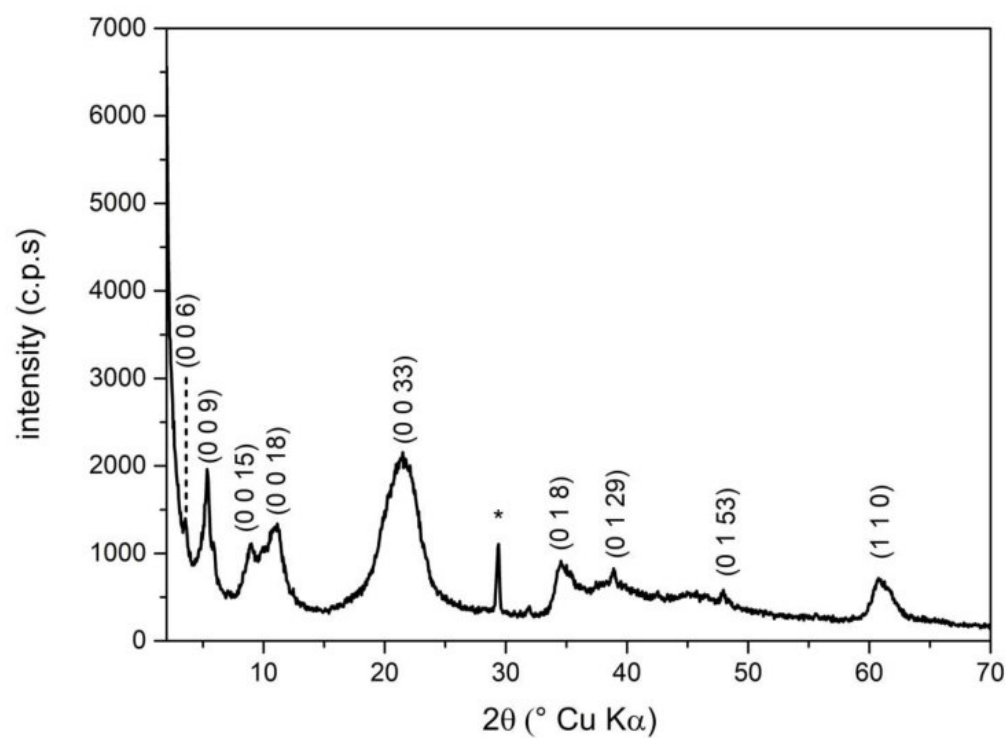


Figure S48. Powder X-Ray diffraction pattern of sample E-MgAl-17COO after a batch experiment with 1,1,2-TCA. (*) Sodium nitrate impurity.

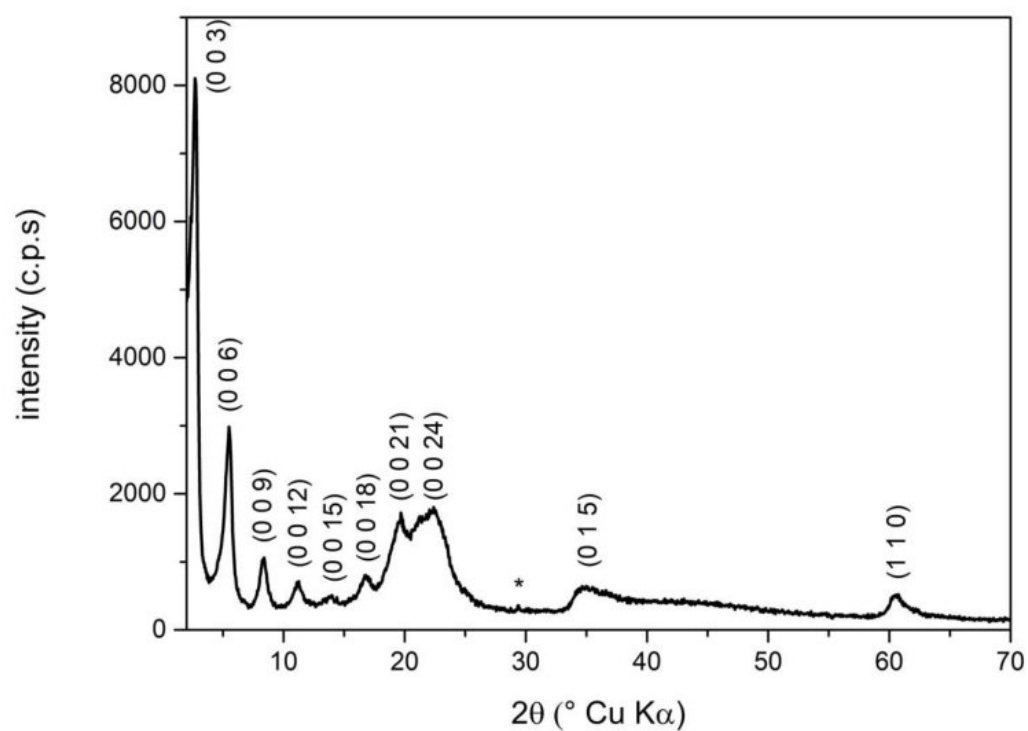


Figure S49. Powder X-Ray diffraction pattern of sample E-MgAl-18SO₃ after a batch experiment with 1,1,2-TCA. (*) Sodium nitrate impurity

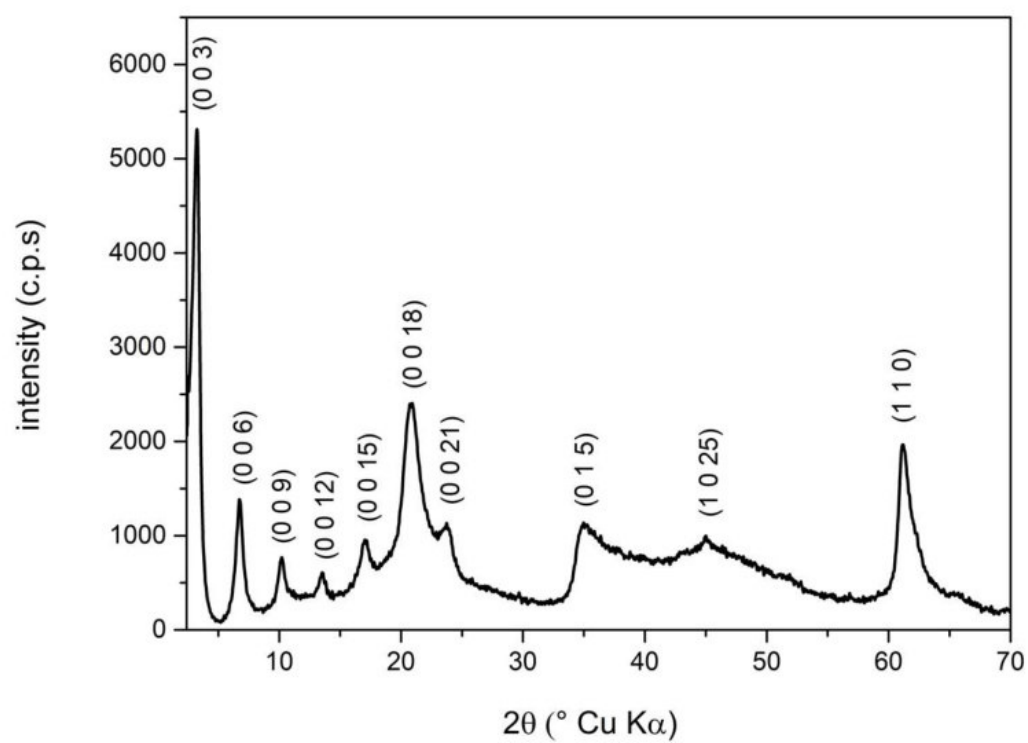


Figure S50. Powder X-Ray diffraction pattern of the reference sample E-MgAl-12SO₄ after a batch experiment with 1,1,2-TCA.

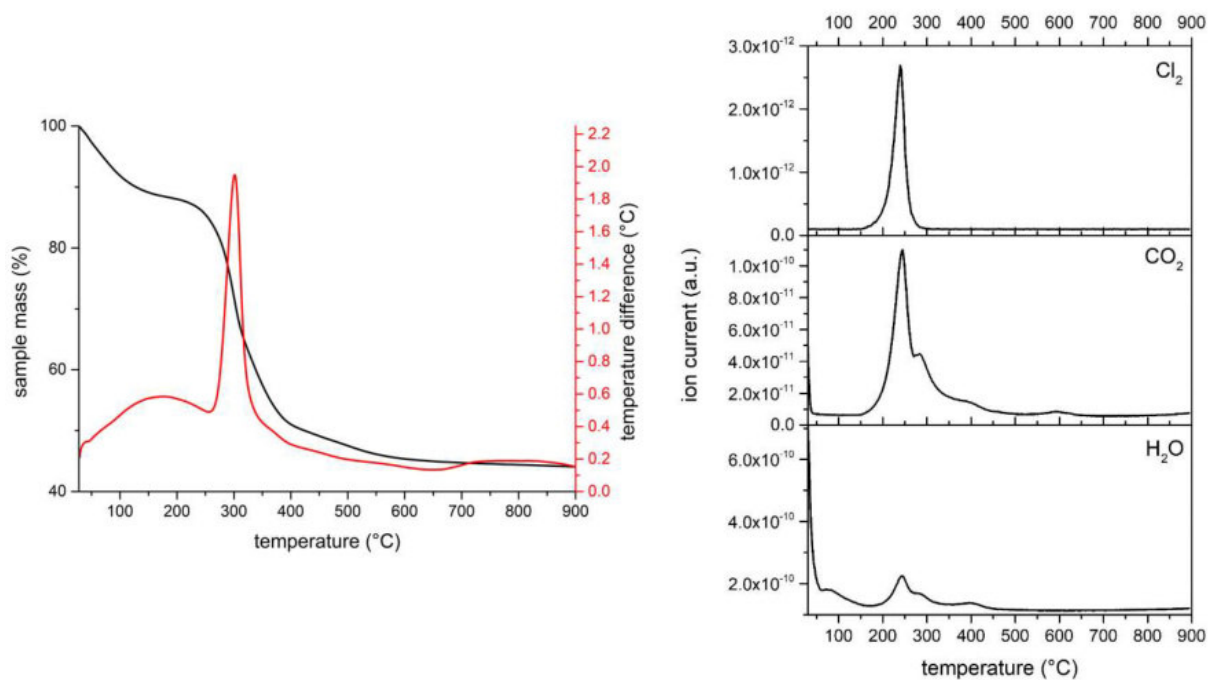


Figure S51. TG-DTA-MS analysis of sample E-MgAl-11COO after a batch experiment with 1,1,2-TCA.

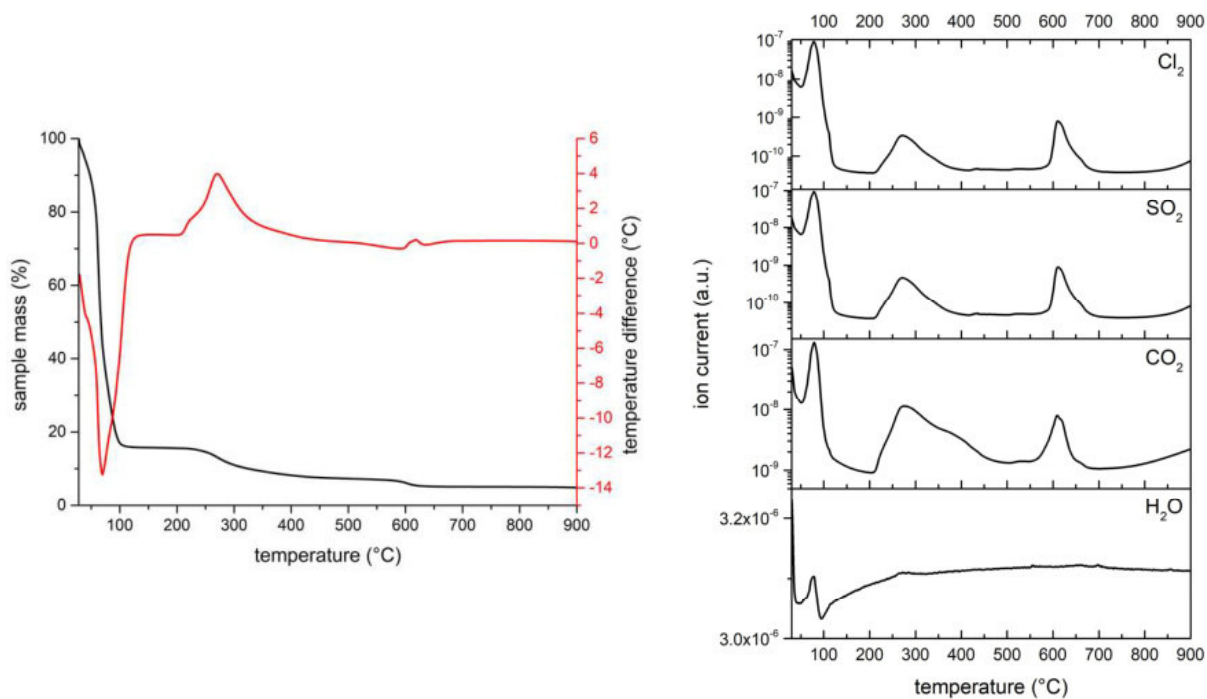


Figure S52. TG-DTA-MS analysis of sample E-MgAl-18SO₃ after a batch experiment with 1,1,2-TCA.

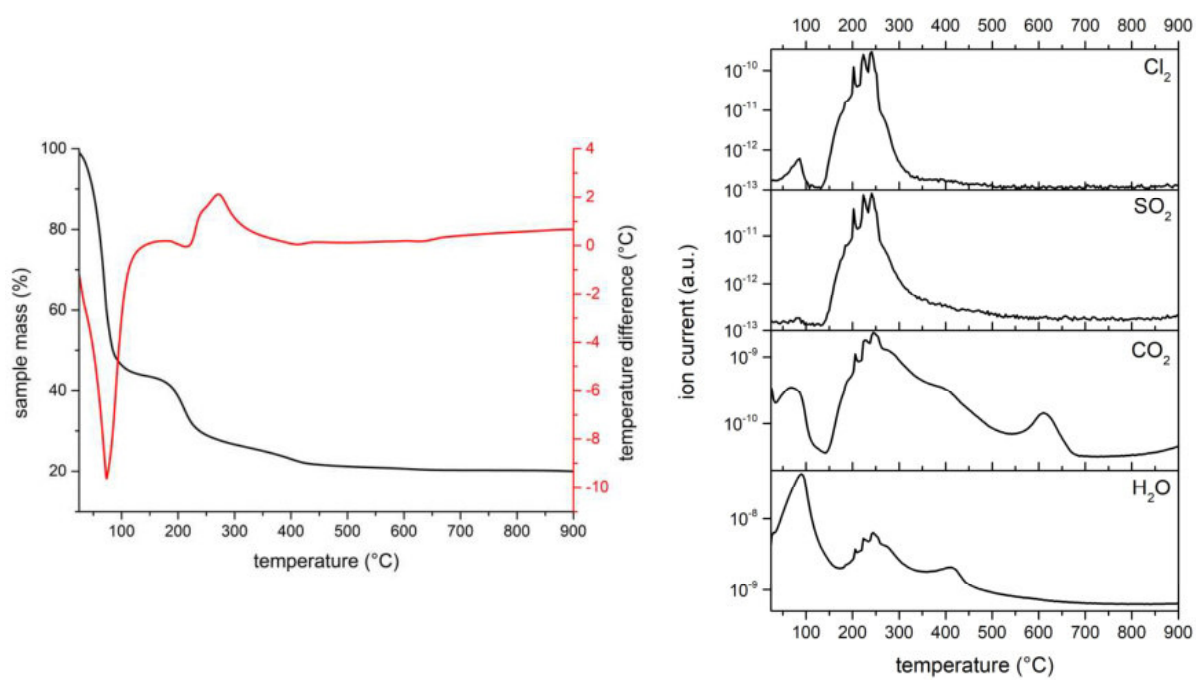


Figure S53. TG-DTA-MS analysis of sample E-MgAl-12SO₄ after a batch experiment with 1,1,2-TCA.

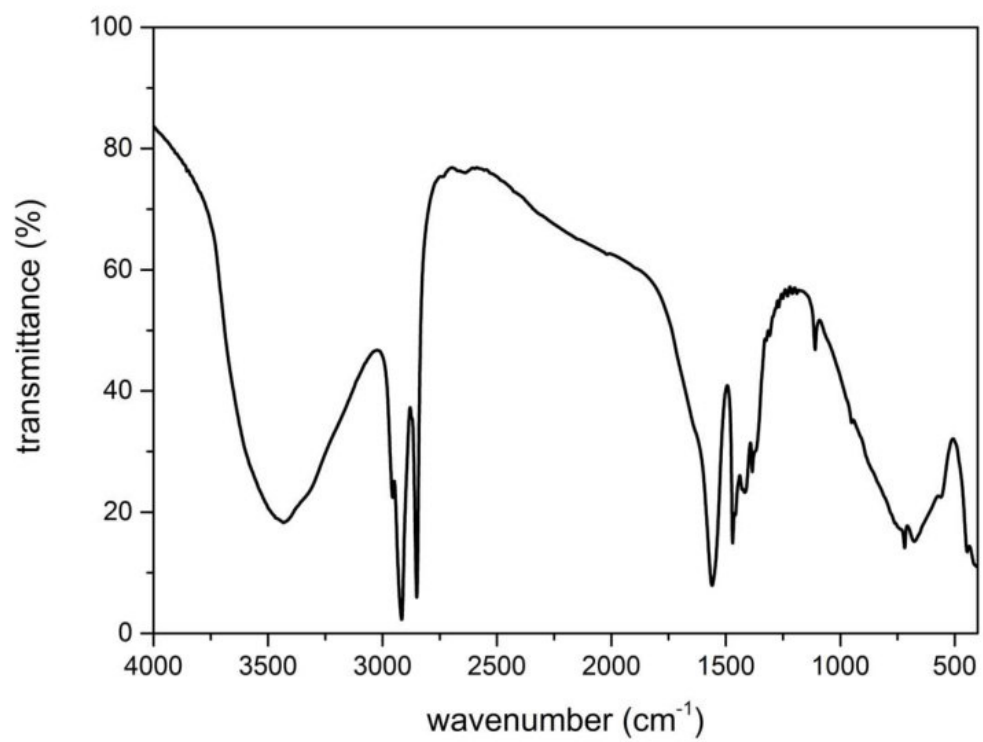


Figure S54. FTIR spectrum of sample E-MgAl-11COO after a batch experiment with 1,1,2-TCA.

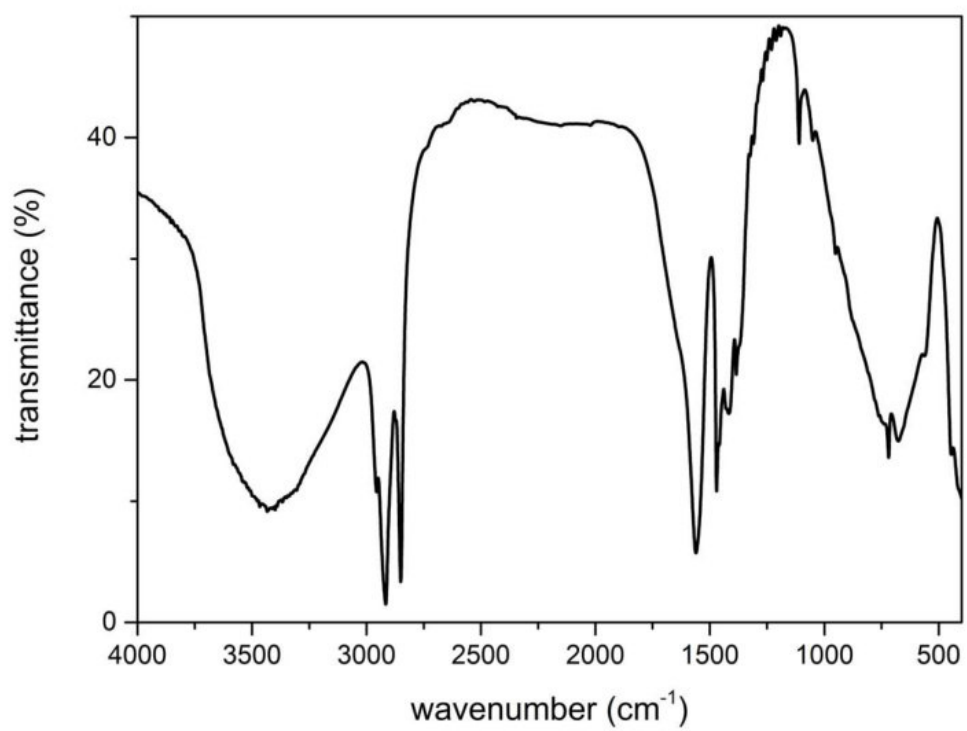


Figure S55. FTIR spectrum of sample E-MgAl-17COO after a batch experiment with 1,1,2-TCA.

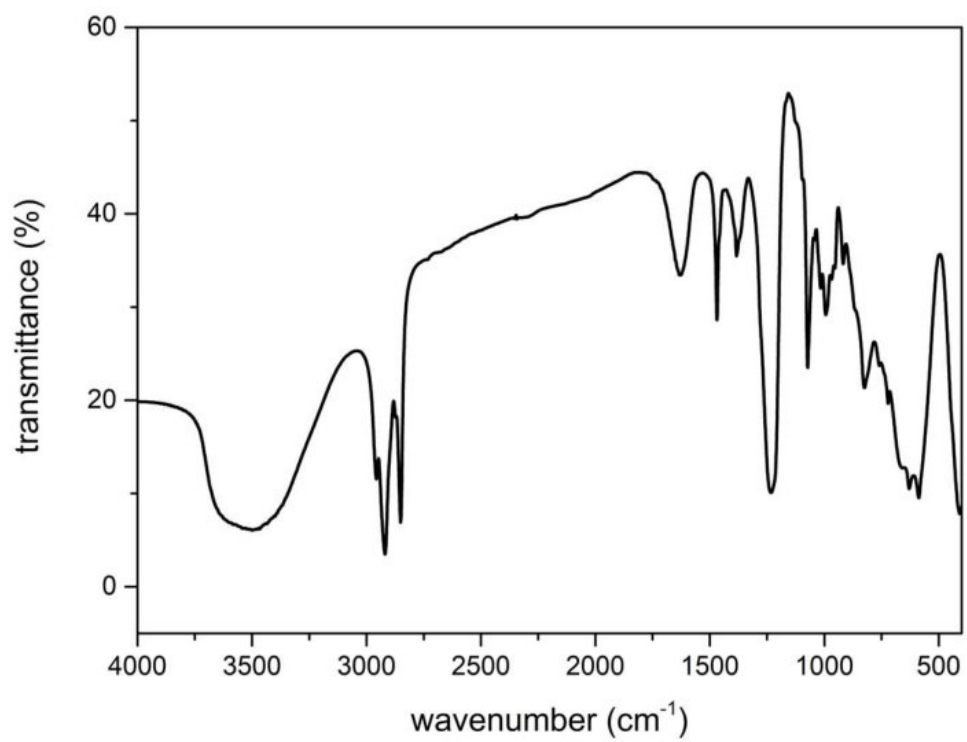


Figure S56. FTIR spectrum of sample E-MgAl-18SO₃ after a batch experiment with 1,1,2-TCA.

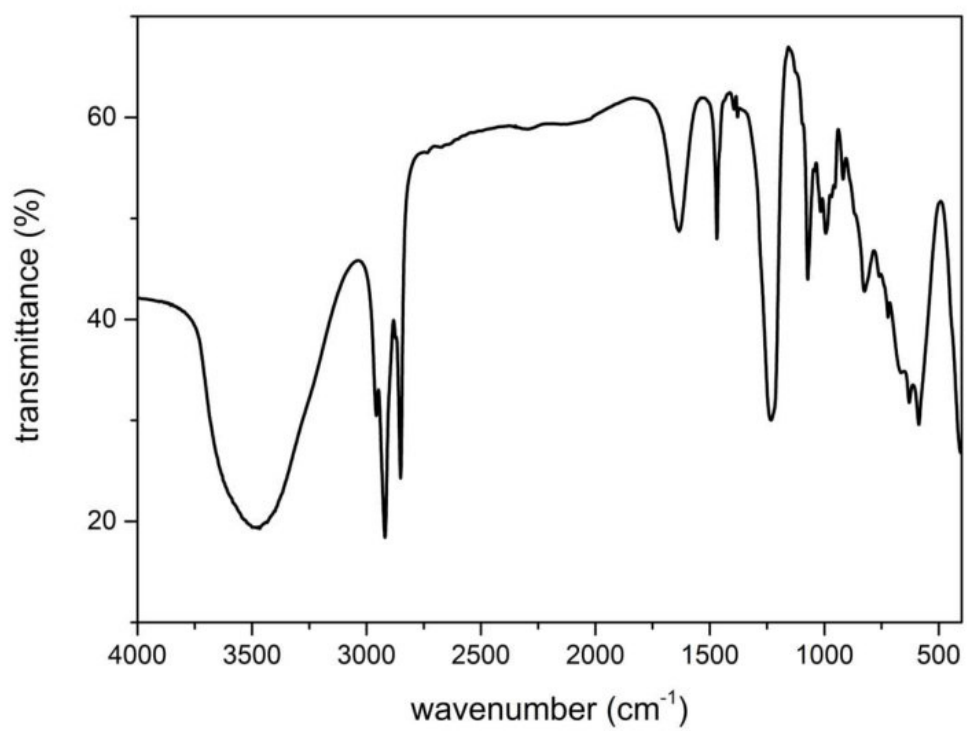


Figure S57. FTIR spectrum of sample E-MgAl-12SO₄ after a batch experiment with 1,1,2-TCA.

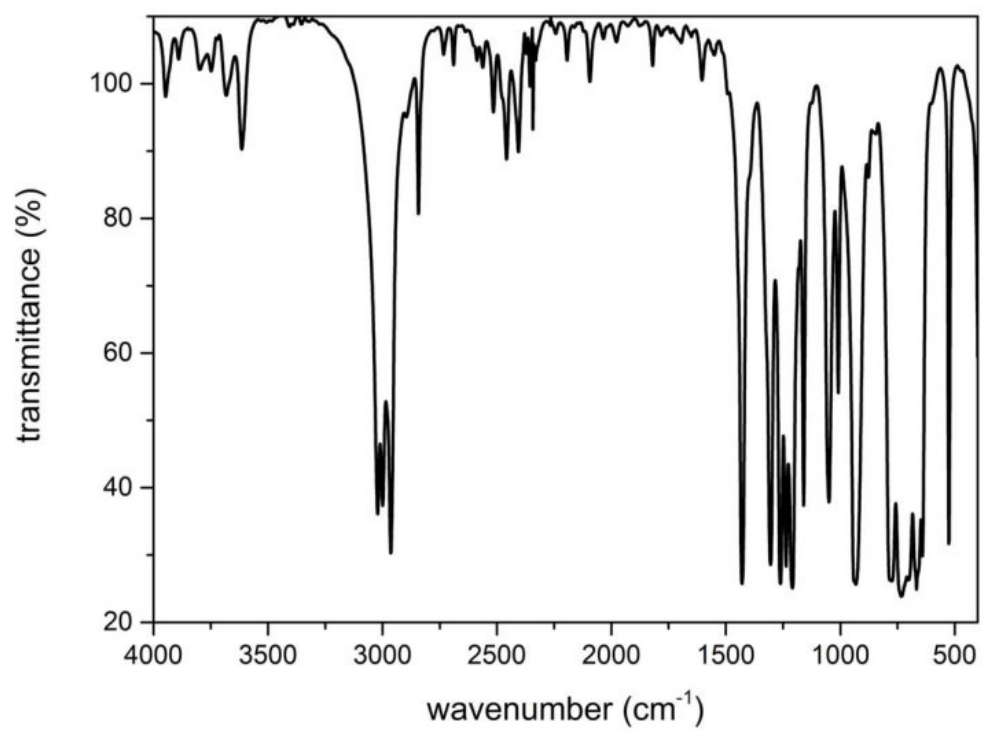


Figure S58. FTIR spectrum of 1,1,2-TCA.

Supplementary Table S1. List of the chemicals used within this study

chemicals	chemical formula	producer	purity	denotation in paper
sodium hydroxide, pellets	NaOH	Panreac	98 %	
Aluminium oxide	Al ₂ O ₃	Fluka	99.99 %	
Aluminium Nitrate 9-hydrate pure	Al(NO ₃) ₃ •9H ₂ O	PanReac AppliChem ITW Reactants	min. 98 %	
Magnesium Nitrate 6-hydrate, for analysis	Mg(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	PanReac AppliChem ITW Reactants	min. 98 %	
sodium hydrogen carbonate	NaHCO ₃	Panreac	min. 99%	
sodium hexanoate	C ₆ H ₁₁ NaO ₂	TCI Chemicals	min. 99.0 %	5COO
sodium caprylate	C ₈ H ₁₅ NaO ₂	Glenthams Life Sciences	99.3 %	7COO
Sodium Laurate	C ₁₂ H ₂₃ NaO ₂	TCI Chemicals	min. 97 %	11COO
Sodium stearate	C ₁₈ H ₃₅ NaO ₂	Alfa Aesar	-	17COO
1-Octanesulfonic acid sodium salt	C ₈ H ₁₇ NaO ₂ S	Sigma Aldrich	~ 98 %	8SO3
1-dodecane-sulfonic acid sodium salt	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₃ S	Molekula	99.7 %	12SO3
Sodium 1-Octadecanesulfonate	C ₁₈ H ₃₇ NaO ₃ S	TCI Chemicals	min. 99 %	18SO3
sodium dodecyl sulfate pure, pharma grade	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	PanReac AppliChem ITW Reactants	96.1 %	12SO4
Chloroform stabilized with ethanol (0,5%), for analysis	CHCl ₃	PanReac AppliChem ITW Reactants	99.5 %	TCM
Trichloroethylene, reagent grade, stabilized with ethanol (0,49%)	C ₂ HCl ₃	Scharlab	99.5 %	TCE
1,1,2-Trichloroethane	C ₂ H ₃ Cl ₃	Acros Organics	98 %	1,1,2-TCA

Supplementary Table S2. List of other lab material used within this study.

product	producer	product ID	description
Amber storage bottles	Sigma Aldrich	23230-U	volume 120 mL, O.D. × H 49 mm × 114 mm, thread 22-400, PTFE/silicone septum, black phenolic hole cap, pre-assembled
Septa	Sigma Aldrich	27237-U	transparent PTFE/silicone, 20 mm diam. × 0.1 inch thickness × 10 mil PTFE, temperature limit 250 °C
Clear Boston Round Bottles	Thermo Fisher	S329-0250	250ml clear bottles, recommended for EPA Volatile Organic Analysis (VOA) Methods, cap with molded-in PTFE-faced silicon septa; certified
Membrane filtering Paper	Advantec® Toyo Roshi Kaisha Ltd.	25CS020AN	0.2 µm pore size, membrane filters, cellulose acetate
Hamilton syringe	Sigma Aldrich	20740-U	1000 Series, Gastight, 1001LTN, volume 1 mL, needle size 22 ga (bevel tip point style 2), needle L 51 mm (2 in.), mfr. no. 81317 (Hamilton)
Headspace vials	Agilent Technologies	5188-5392	Vial, screw top, headspace, clear, round bottom, 10 mL, 23 × 46 mm, vial size: 22.75 × 46 mm
screw cap	Agilent Technologies	5188-2759	Screw cap, headspace, steel, magnetic cap, PTFE/silicone septa (top white, bottom blue), 18 mm, cap size: 18 mm

Supplementary Table S3. d-spacing of the (003) reflexes of the synthesised organo-LDHs, the calculated contour chain length of each organic anion and the calculated tilt angle of the alkyl chain of each organic anion.

sample name	d-spacing (003) (Å)	contour chain length (Å)	tilt angle (°)
MgAl-5COO	8.3	8.5	2.5
MgAl-7COO	16.4	11.1	19.4
MgAl-11COO	36.0	16.1	54.9
MgAl-17COO	47.7	23.6	37.1
MgAl-8SO3	21.3	12.6	28.4
MgAl-12SO3	36.2	17.6	43.1
MgAl-18SO3	31.7	25.2	7.2
MgAl-12SO4	37.9	18.5	41.9

Supplementary Table S4. Band positions in the FTIR spectra of the reference sample MgAl-CO₃ and MgAl-12SO₄ with corresponding assignments

absorption bands	MgAl-CO₃	MgAl-12SO₄
v(O-H)	3585-3430	3698-3394
v ₁ ,v ₃ (H-O-H)	3585-3430	3698-3394
v _{as} (CH ₃)		2958
v _{as} (CH ₂)		2920
v _s (CH ₃ ,CH ₂)		2851
δ(H ₂ O)	1638	1638
δ(CH ₂)		1469
δ _{as} (CH ₃)		1469
δ _s (CH ₃)		1384
v ₃ (CO ₃)	1384, 1369	1384, 1361
v _{as} (SO ₃)		1248, 1221, 1128
v _s (SO ₂)		1080, 1050, 1018
v _{as} (C-O-S)		996
v ₂ (CO ₃)	865	883
v(C-S)		763
ρ(CH ₂)		722
δ(Me-OH)		722
v ₄ (CO ₃)	663	664
(Me-OH)	559	634, 590
δ _{as} (SO ₂)		535
(O-Me-O)	419	421

Supplementary Table S5. Band positions in the FTIR spectra of the MgAl-xCOO samples with corresponding assignments.




absorption band	MgAl-5COO	MgAl-7COO	MgAl-11COO	MgAl-17COO
$\nu(\text{O-H})$	3503-3403	3585-3400	3590-3372	3584-3398
$\nu_1, \nu_3(\text{H-O-H})$	3503-3403	3585-3400	3590-3372	3584-3398
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2960	2957	2957	2957
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2927	2927	2923	2918
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$		2873	2874, 1411	1410
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$	2857, 2854	2852	2852	2850
$\nu(\text{C=O})$	1763	1768	1768	1764
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1627	1612	1640	1640
$\nu_{\text{as/s}}(\text{COO}^-)$	1575	1558, 1468	1558, 1468	1560, 1469
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1575	1558, 1170	1558, 1199	1560, 1189
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	1575, 1228	1558, 1212, 1110	1558, 1228	1560, 1229, 1210, 1110
$\nu_3(\text{CO}_3)$	1384, 1357	1384, 1361	1384	1384, 1359
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$		1384, 1361	1384	1384, 1359
$\delta_{\text{as}}(\text{COO}^-)$		1258	1257	1267
$\nu_2(\text{CO}_3)$	826	834	834	835
$\delta(\text{Me-OH})$			781, 721	720
$\rho(\text{CH}_2)$		722	721	720
$\nu_4(\text{CO}_3)$	667	665	674	676
(Me-OH)	640	608, 446		
(O-Me-O)	446	414	416	445, 411

Supplementary Table S6. Band positions in the FTIR spectra of the MgAl-xSO₃ samples with corresponding assignments.

absorption band	MgAl-8SO₃	MgAl-12SO₃	MgAl-18SO₃
v(O-H)	3643	3647-3365	3661-3398
v ₁ ,v ₃ (H-O-H)	3560-3348	3647-3365	3661-3398
v _{as} (CH ₃)	2958	2957	2958
v _{as} (CH ₂)	2924	2920	2918
v _s (CH ₃ ,CH ₂)	2873, 2855	2873, 2851	2851
δ(H ₂ O)	1638	1633	1638
δ(CH ₂)	1468	1468	1471
δ _{as} (CH ₃)	1468	1468	1471
δ _s (CH ₃)	1383, 1359	1384, 1359	1384, 1356
v ₃ (CO ₃)	1359	1384, 1359	1384, 1356
v _{as} (SO ₂)	1293, 1211, 1177	1292, 1277, 1199, 1185	1292-1177
v _s (SO ₂)	1050	1060, 1049	1050
v ₂ (CO ₃)	854		
v(C-S)	792	798	797
δ(Me-OH)	792, 723	721	721
ρ(CH ₂)	723	721	721
v ₄ (CO ₃)		669	669
(Me-OH)	598	616	616
δ _{as} (SO ₂)	527	535	535
(O-Me-O)	421	421	421

Article

Layered Double Hydroxides with Intercalated Permanganate and Peroxydisulphate Anions for Oxidative Removal of Chlorinated Organic Solvents Contaminated Water

Karen Maria Dietmann ¹, Tobias Linke ², Miguel del Nogal Sánchez ³, José Luis Pérez Pavón ³ and Vicente Rives ^{1,*}

¹ Grupo de Investigación Reconocido—Química del Estado Sólido, Materiales y Catálisis Heterogénea (GIR-QUESCAT), Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca, Spain; kdietmann@usal.es

² Institute of Earth Sciences, University of Iceland, Sturlugata 7, 101 Reykjavík, Iceland; tol5@hi.is

³ Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca, Spain; mns@usal.es (M.d.N.S.); jlpp@usal.es (J.L.P.P.)

* Correspondence: vrives@usal.es

Received: 9 April 2020; Accepted: 18 May 2020; Published: 20 May 2020



Abstract: The contamination by chlorinated organic solvents is a worldwide problem as they can deeply penetrate aquifers, accumulating in the sub-surface as lenses of highly hazardous pollutants. In recent years, so called in situ oxidation processes have been developed to remediate chlorinated organic solvents from groundwater and soil by injecting solutions of oxidising agents such as permanganate or peroxydisulphate. We here present modified layered double hydroxides (LDHs) with intercalated oxidising agents that might serve as new reactants for these remediation strategies. LDHs might serve as support and stabiliser materials for selected oxidising agents during injection, as the uncontrolled reaction and consumption might be inhibited, and guarantee that the selected oxidants persist in the subsurface after injection. In this study, LDHs with hydrotalcite- and hydrocalumite-like structures intercalated with permanganate and peroxydisulphate anions were synthesised and their efficiency was tested in batch experiments using trichloroethene or 1,1,2-trichloroethane as the target contaminants. All samples were characterised using powder X-ray diffraction, thermal analysis coupled with mass spectrometry to directly analyse evolving gases, and Fourier-transform infrared spectroscopy. Additionally, particle size distribution measurements were carried out on the synthesised materials. Results of the batch experiments confirmed the hypothesis that oxidising agents keep their properties after intercalation. Permanganate intercalated LDHs proved to be most efficient at degrading trichloroethene while peroxydisulphate intercalated Ca,Al-LDHs were the most promising studied reactants degrading 1,1,2-trichloroethane. The detection of dichloroethene as well as the transformation of the studied reactants into new LDH phases confirmed the successful degradation of the target contaminant by oxidation processes generated from the intercalated oxidising agent.

Keywords: LDHs; hydrocalumite; oxidizing agents

1. Introduction

Decontamination of groundwater and soils from chlorinated organic solvents, formerly used as degreasing agents, cleaning solutions, paint thinners, or even pesticides, has become a major issue due to the increasing concern about the negative effect of these chemicals on health worldwide [1,2].

Chlorinated organic solvents belong to the group of dense non-aqueous phase liquids (DNAPLs), which deeply penetrate aquifers, accumulating in the sub-surface [2,3] and forming lenses of recalcitrant, highly hazardous pollutants [4]. Several attempts have been described in the literature to fix these chemicals to cancel their negative effects [5–8]. However, it needs to be considered that the reactants degrading contaminants are not fixed in the soil, but can be moved and transported by water flow [9–11]. On the other hand, the physical or chemical properties might be different in different soils, hence further reaction of the selected reactants under the new conditions also needs to be taken into account. In other words, the retention procedures could be insufficient if such a further reaction takes place as the retained contaminant could be released under the new conditions and so the final fact would simply (and unfortunately) be to transfer the problem from one point to another.

Recently, the application of in situ chemical oxidation (ISCO) strategies to remediate chlorinated organic solvents from groundwater and soil has become more prominent as contaminants are degraded and transformed into less hazardous or even non-hazardous substances [12,13]. These strategies typically include the injection of pure solutions of various oxidising agents such as permanganate, peroxydisulphate, ozone, or Fenton's reagent into the subsurface [4,14,15]. These reactants show high reaction rates and have the potential to remove large amounts of pollution in a short time [3,13]. The limitations of these strategies arise from the short persistence of the injected oxidants due to fast reactions with the contaminants [4,12,13,15–17]. To address this problem, studies have been carried out in recent years on the so called controlled release materials. These are capable of slowly releasing active products over a long time, thus being potentially able to guarantee the long-term effectiveness of in situ treatments [4,5,8,16,17].

This study focussed on the question of whether layered double hydroxides (LDHs) could be modified to degrade chlorinated organic solvents such as trichloroethene and 1,1,2-trichloroethane by intercalating commonly used oxidising agents. Recent publications have shown that LDHs intercalated with long-chain organic molecules (to modify the hydrophobicity of the interlayer) are able to absorb and hence immobilize target contaminants such as trichloroethene, 1,1,2-trichloroethane, or trichloromethane, inhibiting further spreading in the contaminated zone [18,19] and might serve as new reactants for remediation strategies. Due to the selected remediation strategy and the current conditions in the contaminated zone, a simple retention by adsorption of contaminants onto the alkyl chain of intercalated organic molecules might be unfavoured or even useless due to the instability of LDHs at more acidic conditions, which would lead to the destruction of the selected reactant. Hence, the use of modified LDH particles that are able to degrade target contaminants by oxidation processes might be a good alternative. LDHs might serve as support and stabiliser materials for selected oxidising agents during injection as the uncontrolled reaction and consumption might be inhibited, and guarantee that the selected oxidants persist in the subsurface after injection.

Layered double hydroxides are solids characterized by a structure built up of net positive charged brucite-like layers balanced by intercalated anions coexisting with an interlayer of water molecules [20–22]. The general formula of LDHs can be written as $[\text{Me}^{\text{II}}_{1-x} \text{Me}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^{\text{m}-}_{x/m} \bullet n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ [21]. The brucite-like layers are formed by edge-sharing metal hydroxyl octahedra characterized by a partial divalent/trivalent cation substitution resulting in the net positive charge, with Mg, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, and Zn being the most common divalent cations (Me^{II}), while Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, and Ga serve as common trivalent anions (Me^{III}) [20–22]. In natural systems, the most abundant interlayer anions ($\text{A}^{\text{m}-}$) are CO_3^{2-} , OH^- , Cl^- , and SO_4^{2-} [20–22].

If cations in the hydrocalumite-like materials are substituted by ions with large ion radii such as Ca^{2+} , then the distance between neighbouring atoms in the main layer is increased (see Figure 1, right panel). The strict octahedral order in the main layer becomes disintegrated as it opens towards the interlayer and the calcium cation becomes seven-fold coordinated by one additional oxygen of the interlayer [20].

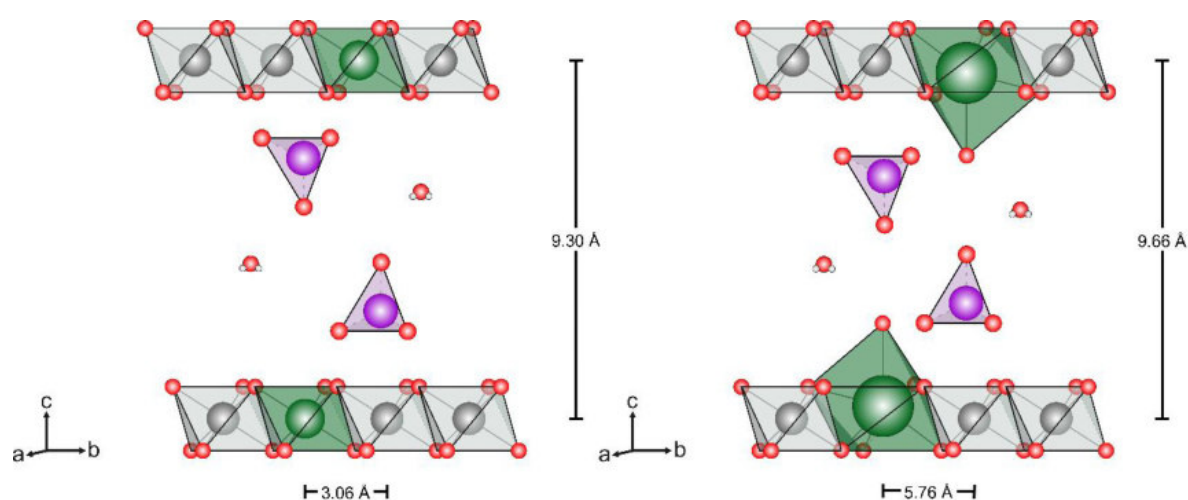


Figure 1. Schematic illustration of the structure of a permanganate intercalated hydrotalcite (**left**) and hydrocalumite (**right**). Magnesium and calcium are shown as green, aluminium as grey, oxygen as red, and manganese as purple balls. For better clarity, the hydrogen atoms are not shown. Structural data based on Allman and Jepsen [23] and Mills et al. [20].

This study focussed on LDHs related to the hydrotalcite sub-group, with Mg^{2+} and Al^{3+} in a 3:1 molar ratio; furthermore, mentioned as Mg,Al-LDHs, and others related to the hydrocalumite sub-groups, with Ca^{2+} and Al^{3+} in a 2:1 molar ratio, subsequently named as Ca,Al-LDHs. Permanganate- and peroxydisulphate-ions were selected as the interlayer anions. LDHs were synthesised by the direct co-precipitation method under supersaturated conditions. The selected synthesis is a facile, rather rapid, and inexpensive route to directly synthesise the desired materials without having to produce precursor materials.

The studied LDHs could therefore be used as cheap, easily prepared, and environmentally friendly carrier materials in the form of LDHs incorporating commonly used oxidising agents, resulting in improved remediation materials.

2. Materials and Methods

2.1. Preparation of Samples

Chemicals and reagents were purchased from different suppliers with a minimum purity of 95% and were used without any further purification. Full data are included in the Supplementary Materials in Table S1. All samples were synthesised by the co-precipitation method [24] under supersaturated conditions with sodium hydroxide (NaOH) as the precipitating agent.

To synthesise the samples, different volumes of 1 mol/L aqueous solutions of the metal cation nitrates were mixed in a specific ratio (a Mg^{2+}/Al^{3+} molar ratio of 3 was used for Mg,Al-LDHs samples, while a Ca^{2+}/Al^{3+} value of 2 for samples Ca,Al-LDHs) and dropwise added using a peristaltic pump (1 mL/min) to 100 mL of an aqueous solution containing the stoichiometric amount of the anion (permanganate or peroxydisulphate, written as MnO_4 or S_2O_8 , respectively, in the names of the samples, see below) to be intercalated. Syntheses were carried out at optimised values of pH 9 (Mg,Al-LDHs) or pH 11 (Ca,Al-LDHs), which was maintained at constant by adding the required amount of 1 M NaOH using a Crison pH-burette 24. After completing the addition, the samples were aged in the mother liquor for 24 h (Mg,Al-LDHs) or three days (Ca,Al-LDHs) at room temperature under constant agitation.

Different aging times were selected from the information given in the literature and the previous experience of the authors regarding the synthesis of the selected materials. Data from the literature regarding MgAl-LDHs confirm that the well-formed hydrotalcite-like structure can already be formed with aging times of one day or less [18,25,26]. The synthesis of hydrocalumite-like materials using

co-precipitation is usually carried out at higher temperatures [27,28]. In this study, as the aging of the samples was carried out at room temperature to avoid the formation of undesired side products, a longer aging time was selected.

To avoid carbonation of the samples from atmospheric CO₂, all solutions were prepared with decarbonated water, which was prepared by boiling and then bubbling nitrogen; a nitrogen atmosphere was maintained along all syntheses and aging steps. Synthesis of Ca,Al-LDHs samples was carried out in a glove box under a nitrogen atmosphere to minimize the influence of atmospheric CO₂. Afterwards, all samples were centrifuged and washed with decarbonated, distilled water, and dried in an oven at 40 °C for 24 h.

Four samples with intercalated oxidizing agents were prepared and labelled with their desired composition of the main layer either as Mg,Al-X or Ca,Al-X, where X stands for the intercalated oxidizing agent (i.e., permanganate or peroxydisulphate).

2.2. Characterisation Methods

To analyse the elemental chemical composition of the synthesised samples, an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES, Ciros Vision, Spectro, Kleve, Germany) equipped with a semiconductor detector (CCD) was used. The detailed procedure followed is described in File S1.

Solutions of the batch experiments were analysed using headspace-programmed temperature vaporiser-gas chromatography-mass spectrometry (HS-PTV-GC-MS). Pre-tests revealed that a dilution factor of 300 for all solutions was necessary to ensure the best possible results (please refer to File S2 for detailed instructions about the used procedure).

Crystalline phases were identified by powder x-ray diffraction (PXRD) using a D5000 x-ray diffractometer (Bruker, Billerica, MA, USA) with 2 θ geometry equipped with a 1200 W Ni-filtered copper x-ray anode ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}/0.154 \text{ nm}$). The measurements were performed in the 2–75°2 θ range with a step size of 0.05°2 θ at a counting time of 1.5 s per step.

Thermogravimetric analysis (TG) and differential thermal analysis (DTA) curves were recorded simultaneously on an SDT Q600 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) using γ -Al₂O₃ previously calcined overnight at 1200 °C in open air, as a reference material for the DTA measurements. All samples were heated up to 900 °C at a heating rate of 5 °C/min under O₂ flow (50 mL/min). The gases released during the heating process were analysed online using a coupled mass spectrometer (MS, ThermoStar GSD 301 T2, Pfeiffer Vacuum, Aßlar, Germany).

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analyses were carried out using a FTIR spectrometer (Spectrum Two, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA) with Spectrum software. The KBr pellet method was used for the preparation of the samples. Measurements were carried out in the 4000–400 cm⁻¹ range, averaging 20 scans to improve the signal-to-noise ratio at a nominal resolution of 4 cm⁻¹.

The particle size distributions of the samples were determined by laser diffraction (Mastersizer 2000, Malvern, Malvern, UK) with software provided by the manufacturer. The samples were dispersed in water, stirred at 800 rpm, and pumped (2050 rpm) to the measuring unit. Deagglomeration of the particles was attained by in situ ultrasonic treatment for 5, 10, or 15 min.

2.3. Chlorinated Organic Solvent Oxidation

Batch experiments were carried out using 1–2 g of the selected dried LDH sample, which was dispersed in 200 mL of deionized water under gentle stirring. A final contaminant concentration of 0.4 mmol/L was set by adding the required volume of either trichloroethene (TCE, 3.6 μ L) or 1,1,2-trichloroethane (1,1,2-TCA, 3.7 μ L) using a Hamilton Microliter syringe. Control experiments containing contaminants but no LDH contaminants of the same concentration were prepared to follow the evaporation of the contaminants during the experiments. Bottle necks were wrapped with Teflon tape and bottles (120 mL amber glass bottles, Sigma-Aldrich) were securely closed using plastic caps with moulded-in Polytetrafluoroethylene (PTFE)/silicone septa (Sigma-Aldrich). To minimize the evaporation of the added chlorinated organic solvents, all bottles were stored upside down during the

batch experiments. Constant agitation during the experiments was ensured by placing all bottles in an isothermal water bath (WNB 49, Memmert, Büchenbach, Germany) coupled with an agitator (SV 49, Memmert) set at 105 strokes per minute. Portions of the solutions containing 1,1,2-TCA were taken after 2, 4, 6, 24, and 48 h after the addition of the selected LDHs. Portions of the solutions containing TCE were sampled after 2, 24, 48, 72 and 144 h after the addition of LDHs.

Batch experiments were stopped after 48 h (TCE) or 144 h (1,1,2-TCA) by filtering the samples. The filtering cake was dried on filter paper in a desiccator for two days at room temperature and securely stored until used for PXRD measurements.

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of the Synthesized Materials

3.1.1. ICP-OES

The chemical elemental analysis data for Ca, Mg, Al, Mn, and S for all synthesised samples are given in Table 1. The Ca/Al, Mg/Al, and anion/Al (X/Al) molar ratios, calculated from the chemical element analysis data, are also included.

Table 1. Chemical elemental analysis data (% *w/w*) of the synthesised samples and calculated molar ratios. All values rounded to two decimal places.

Sample	Mg	Ca	Al	Mn	S	Mg/Al	Ca/Al	X/Al
MA-MnO ₄	21.20		8.04	15.03		2.93		0.92
MA-S ₂ O ₈	19.03		7.36		6.36	2.87		0.36
CA-MnO ₄		13.37	4.65	8.85			1.94	0.94
CA-S ₂ O ₈		8.29	2.89		2.05		1.93	0.30

The Mg/Al molar ratio was close to 3 for samples MA-X, a maximum deviation of 4% being calculated for sample MA-S₂O₈, while the Ca/Al molar ratio for the CA-X samples was close to the expected value of 2, the maximum deviation being only 3% for both samples. These values are in a range that is usually accepted to yield well-defined hydrotalcite- and hydrocalumite-like structures [20,21]

The MnO₄⁻/Al³⁺ molar ratios for the permanganate intercalated samples were acceptably close to the expected value of 1, and a maximum deviation of 8% was calculated for sample MA-MnO₄. This ratio was somewhat lower than unity, which means that additional anions should exist in the interlayer. The presence of carbonate from atmospheric CO₂ seems to be excluded due to the precautions taken during the preparation of the samples. FTIR and TG/DTA analyses (see the following related sections) showed that nitrate from metal ion precursors was present in the synthetic LDHs. For the peroxydisulphate intercalated samples, the expected value of 0.5 was not reached. The large deviation (up to 40% for sample CA-S₂O₈) might be due to the simultaneous intercalation of other anions existing in the reaction medium (e.g., nitrate from the metal cations solution or carbonate).

3.1.2. Powder X-Ray Diffraction

The PXRD patterns of the synthesised samples are included in the Figures S1–S4. All of the studied samples showed diffraction patterns typical for layered double hydroxides with hydrotalcite- and hydrocalumite-like structures for our MA-X and CA-X samples.

Mg,Al-LDHs showed a first peak at ca. 10°2θ (d-spacing = 8.7 Å for MA-MnO₄, 8.8 Å for MA-S₂O₈), which was due to the reflection of the (003) planes in hydrotalcite-like structures with a rhombohedral 3R stacking of the main layers [21]. For these samples, the lattice parameter *c* corresponded to three times the spacing value of this peak (i.e., *c* = 26.1 Å for MA-MnO₄ and *c* = 26.4 Å for MA-S₂O₈). Lattice parameter *a* gives the average distance between two adjacent cations in the

main layers. It can be calculated as twice the d-spacing of the reflexion of the (110) planes, which is responsible for the first peak of a doublet at approximately $60^\circ 2\theta$; $a = 3.03 \text{ \AA}$ for MA–MnO₄ and $a = 3.02 \text{ \AA}$ for MA–S₂O₈, which were in relatively good agreement with the reported data for similar LDHs [18,20,29]. The typical doublet at approx. $60^\circ 2\theta$ could not be easily detected in the PXRD diagrams of these samples, and only a single peak was recorded. Hence, the here stated values must be considered with caution and might deviate due to the quality of the studied samples. Possible explanations are the low crystallinity of the Mg,Al-samples due to the selected aging time and stacking faults in the crystal lattice, most likely as a turbostratic disorder of the cations in the layers in *c*-direction, which generates the so called “shark’s fin” peak shape of the (*h*0*l*) reflections in the range from $35\text{--}50^\circ 2\theta$.

Ca,Al-LDHs likewise showed a first peak at approximately $10^\circ 2\theta$, which corresponded to the reflection of the (003) planes of CA–MnO₄ (d-spacing = 8.6 \AA) and (006) planes for the sample CA–S₂O₈ (d-spacing = 8.7 \AA). The variation in the planes responsible for the diffractions originates because Ca,Al-LDHs can exhibit two different stacking sequences, namely, rhombohedral 3R polytype with $X = \text{MnO}_4^-$ and rhombohedral 6R polytype with $X = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [22,30]. Consequently, the lattice parameter *c* corresponds to three times the spacing of this first peak for the permanganate intercalated sample ($c = 25.8 \text{ \AA}$) and six times the spacing for the peroxydisulphate intercalated sample ($c = 52.0 \text{ \AA}$). In these samples, the lattice parameter *a* differs largely from those stated for the Mg,Al-LDHs as the presence of the larger calcium cations, if compared to the magnesium counterparts, in the main layer of the LDHs result in increased distances between neighbouring atoms in the brucite-like layers [20,22]. For the Ca,Al-LDHs samples, *a* values of 5.73 \AA (CA–MnO₄) and 5.75 \AA (CA–S₂O₈) were observed, which were in very good agreement with the values reported in the literature [20,26–32].

The longer aging time of the Ca,Al-LDHs samples led to the development of intense, sharp peaks, which indicated a well crystallized material had formed for these samples. In contrast, Mg,Al-LDHs samples rather showed broader, weaker peaks, indicating a less crystalline material. The crystallite size was calculated for the first peak, corresponding to the spacing of the LDH in the *c*-direction, using the Scherrer equation [33]. The resulting crystallite sizes are given in Table 2. It should be noticed that despite the different nature of the intercalated anion, the crystallite size in the direction perpendicular to the layers was roughly the same for both Mg,Al-samples on one side, and for both Ca,Al-samples on the other. It should also be noted that the values for the Ca,Al-samples were significantly larger than for the Mg,Al-LDHs, probably as a result of the longer reaction time, allowing a slow increase in the crystallite size from the mother liquor during synthesis.

Table 2. Lattice parameters (\AA) and average crystallite size (*D*, \AA) of the synthesised samples.

Sample	<i>a</i>	<i>c</i> '	<i>c</i>	<i>D</i>
MA–MnO ₄	3.03	8.7	26.1	50
MA–S ₂ O ₈	3.02	8.8	26.4	60
CA–MnO ₄	5.73	8.6	25.8	350
CA–S ₂ O ₈	5.75	8.7	52.0	420

3.1.3. Thermal Analysis and Evolved Gas Analysis

The thermal decomposition of the synthesised materials was studied using TG-DTA coupled to a MS to determine the gases evolved upon increasing the temperature. The curves are included in the Figures S5–S8 and that for sample MA–MnO₄ is included in Figure 2. All curves of the studied material revealed the expected mass losses that are typical for Mg,Al- and Ca,Al-LDHs [34,35], respectively (i.e., three mass loss steps for the Mg,Al-LDHs, while four for the calcium counterparts, respectively), a difference clearly related to the nature of the layers. Significant differences can be also observed on changing the nature of the intercalated anion. The thermal behaviour of these solids was also different from that reported for nitrates or carbonates containing LDHs, where the interlayer anions are removed as a gaseous species upon heating at or above ca. $500\text{--}600^\circ \text{C}$. However, in the current

study, the decomposition of permanganate or peroxydisulphate led to permanent anions, which were not expected to be removed upon heating in the experimental conditions and temperature range here applied.

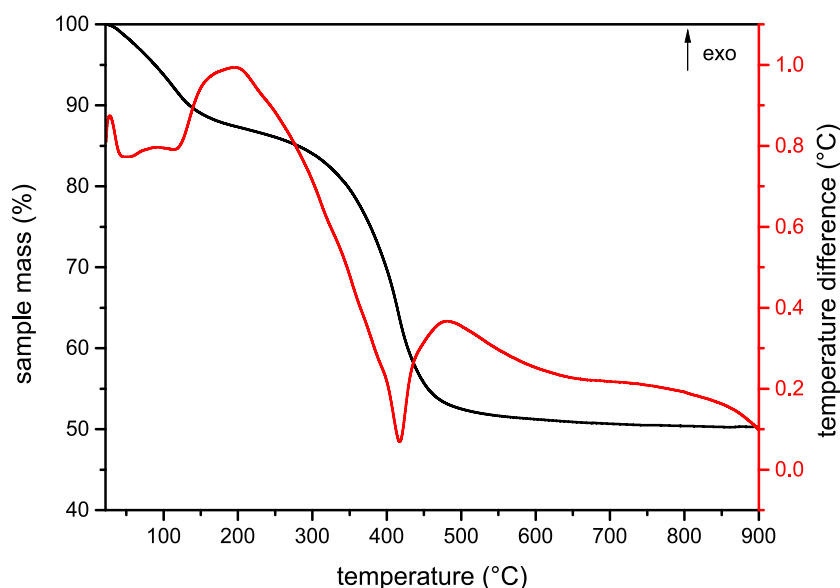


Figure 2. Thermogravimetric analysis-differential thermal analysis (TG-DTA) of sample MA-MnO₄.

The values of the mass losses recorded in each step are summarized in Table 3.

Table 3. Summary of the thermal decomposition data for all of the samples studied.

Sample	Event	Mass Loss (%)	Temperature Range (°C)	Evolved Gases
MA-MnO ₄	I	11.6	25–160	H ₂ O
	II	36.4	160–527	NO ₂ , H ₂ O
	III	1.7	527–900	
	Total	49.7	25–900	
MA-S ₂ O ₈	I	11.6	25–218	H ₂ O
	II	29	218–536	SO ₃ , CO ₂ , NO ₂ , H ₂ O
	III	2.7	536–900	
	Total	43.3	25–900	
CA-MnO ₄	I	10.8	25–130	H ₂ O
	II	13.8	130–300	H ₂ O
	III	15.4	300–560	NO ₂
	IV	6	560–900	
	Total	46	25–900	
CA-S ₂ O ₈	I	20.6	25–125	H ₂ O
	II	9.4	125–330	H ₂ O
	III	23	330–686	SO ₃ , NO ₂ , H ₂ O
	IV	1.5	686–900	
	Total	54.5	25–900	

In all cases, the first mass loss can be ascribed to the removal of externally adsorbed water (if any) and that of the interlayer water, as confirmed by mass spectrometry of the evolved gases for sample CA-MnO₄, which showed a signal at $m/z = 18$ (H₂O⁺).

The amount of interlayer water (see Table 4) was calculated from the mass content of the layer metal cations and interlayer anions (Table 1) and this first mass loss. To perform this study, it was assumed that MnO₄[−] (or S₂O₈^{2−}) were the only species existing in the interlayer, together with water molecules. The error was not too large, making this approach or considering the presence of nitrate

and/or carbonate, to fully balance the positive charge of the layers, especially in the case of the S2O8 samples. The DTA curves of the studied samples showed medium intensity endothermic peaks for the Mg,Al-LDHs and high intensity endothermic peaks for the Ca,Al-LDHs in the same temperature range. In all cases, a small mass loss was recorded above ca. 550 °C, which might correspond to the release of occluded water molecules. However, the main mass loss, at intermediate temperatures, occurred in a single step for the Mg,Al-samples, but in two steps for the Ca,Al-LDHs.

Table 4. Chemical formulae of the synthesized samples. All values rounded to two decimal places.

Sample	Chemical Formula
MA-MnO4	$[Mg_{0.75}Al_{0.26}(OH)_2](MnO_4)_{0.23}(NO_3)_{0.02} \bullet 0.64H_2O$
MA-S2O8	$[Mg_{0.74}Al_{0.26}(OH)_2](S_2O_8)_{0.09}(NO_3)_{0.07} \bullet 0.56H_2O$
CA-MnO4	$[Ca_{0.66}Al_{0.34}(OH)_2](MnO_4)_{0.32}(NO_3)_{0.02} \bullet 0.73H_2O$
CA-S2O8	$[Ca_{0.66}Al_{0.34}(OH)_2](S_2O_8)_{0.10}(NO_3)_{0.147} \bullet 1.40H_2O$

The main loss took place between ca. 150 and 600 °C, but the behaviour observed for the permanganate and peroxydisulfate intercalated samples was quite different and are discussed separately.

For the Mg,Al-LDHs, a second mass loss was recorded up to 530 °C, which was due to the decomposition of the interlayer phases and evolution of water by condensation of the hydroxyl groups of the main layer. Only NO₂, as co-intercalated nitrate to balance the excess of the net positive charge of the main layers and being present due to the use of Mg²⁺ and Al³⁺ nitrate salts during the synthesis of the reactants, was detected in this second mass loss step, together with water vapour, evolved for sample MA-MnO4. While for sample MA-S2O8, NO₂, together with a minor amount of CO₂, was evolved, together with SO₃ coming from the decomposition of peroxydisulphate. In this last case, it seems that the interlayer anions were S₂O₈²⁻ and NO₃⁻, which came from the initially used magnesium and aluminium nitrates used for the synthesis of the samples as well as CO₃²⁻, most likely intercalated from atmospheric CO₂. This amount was qualitatively rather low as the amount of evolved gases was not quantified. The presence of nitrate was confirmed by FTIR spectroscopy (see below).

The question remains about the thermal decomposition of interlayer permanganate anion. It is well known [36] that thermal decomposition of KMnO₄ takes place in the same temperature range, leading to a mixture of KMnO₄, K₂MnO₄, and O₂. Formation of birnessite should be discarded, as an oxidising atmosphere was used in the current case. In our case, evolution of O₂ was not monitored, as oxygen being the carrier gas, small changes in its partial pressure from the thermal decomposition of MnO₄⁻ would be negligible. However, it should be noted that this is the pattern for the decomposition of bulk KMnO₄, not of MnO₄⁻ existing in the interlayer, which can undergo decomposition in a different fashion. The recorded mass loss was caused by the transformation of the intercalated permanganate to some sort of manganese oxide, most likely Mn₃O₄, haussmanite, or MnO₂, pyrolusite, which is confirmed by the evolution of O₂, together with the release of NO₂, from co-intercalated nitrate, and water from main layer hydroxyl groups. This mass loss was accompanied in the DTA curve by a strong endothermic effect. The shape of the DTA curves for samples MA-MnO4 and MA-S2O8 were rather similar as well as the corresponding TG curves. However, the gases detected by MS in the second mass loss effect for sample MA-S2O8 corresponded to CO₂, NO₂, and SO₃, together with H₂O. This means that, in this case, in addition to S₂O₈²⁻, the interlayer also contained small portions of nitrate and carbonate, the tentative origin of which has been described above. In addition, the partial decomposition of the S₂O₈²⁻ anion was also observed, with the evolution of SO₃.

The Ca,Al-LDHs samples showed a different behaviour from that shown by the permanganate-containing sample. The first and last steps extended in similar temperature ranges for both sets of samples, but the main difference is that the intermediate mass loss splits into two well defined processes. From the MS of the evolved gases, it is concluded that the second mass loss (13.8% of the initial sample mass for the sample CA-MnO4, and 9.4% for sample CA-S2O8) corresponded to the removal of water mainly through the condensation of a layer of hydroxyl groups. For the third

mass loss (15.4% and 23% for samples CA–MnO₄ and CA–S₂O₈, respectively), the MS showed the release of NO₂ for sample CA–MnO₄ and of NO₂ and SO₃ for sample CA–S₂O₈. For the reasons given above, the evolution of MnO₄ was not monitored.

All synthesised samples showed similar patterns in their thermal decomposition. The Mg,Al-LDH samples showed a three step thermal decomposition of the solids. The first one corresponded to the removal of the interlayer and eventually externally adsorbed water molecules. The second one corresponds to the condensation of the layer of hydroxyl groups with the evolution of water, together with NO₂ from the interlayer nitrate, the anions in the original reagents, which complete the electrical balance in the solid, and SO₂ for sample MA–S₂O₈. The third step probably corresponds to the evolution of gases formed during the early stage of the decomposition, which resulted being occluded and are released only at high temperatures.

On the contrary, the CA-LDHs showed a decomposition in four steps. The first and the fourth step probably had the same origin as the first and the third one in the decomposition of the Mg,Al-LDH samples. The second one seems to correspond to the evolution of water vapour from the layer of hydroxyl groups, and the third one to the decomposition of the interlayer counter anions (i.e., peroxydisulphate and nitrate). Processes involving the interlayer species occur simultaneously with the condensation of layer hydroxyls for the MA-LDH samples, but not for the CA-LDH ones.

The calculated formulas of the studied compounds, which were based on the results of the TG-DTA-MS analyses, are given in Table 4. The content of magnesium, calcium, aluminium, and the interlayer anions MnO₄[−] and S₂O₈^{2−} were calculated based on the results of the ICP-OES analyses (see the raw data in Table 1). The water content in the interlayer was calculated from the results of the thermal analyses of the solids. The nitrate content included was calculated based on the electrical balance between the layers and the interlayer, considering that NO₂ evolution was observed in all cases.

3.1.4. FTIR Spectroscopy

All samples studied showed absorption bands typical for layered materials related to the hydrotalcite- and hydrocalumite-subgroups. These bands can be assigned to vibrations of the hydroxyl groups of the main layers, water molecules of the interlayer, the intercalated anions, and of the lattice of the main layers [37–40]. The precise positions of the bands in all recorded spectra are given in Tables S2 and S3.

Figure 3 shows the FTIR spectra of the studied samples. For the Mg,Al-LDHs samples, a broad absorption band was recorded between 3575–3345 cm^{−1}, which corresponded to the stretching vibration of hydroxyl groups in the interlayer and the main layer of the LDH. For Ca,Al-LDHs, this broad absorption band was recorded as a double band with vibrations of the hydroxyl groups in the main layer corresponding to the first band and those of the two interlayers in the second band. The broadening of this absorption band is caused by hydrogen bonds. The absorption band at 1632 cm^{−1} corresponds to the bending vibration of the interlayer water molecules. All samples showed an intense absorption band at 1385 cm^{−1}, which is most likely caused by the stretching vibrations of nitrate species [29,41] due to insufficient washing of the samples. From the chemical elemental analysis, it can be assumed that some of these nitrate anions are in the interlayer to completely balance the positive charge of the brucite-like layers. The absorption band at 785 cm^{−1} corresponded to bending vibrations of the metal hydroxide groups of the main layer [29,41]. These could only be found in the spectra of the Ca,Al-samples. Absorption bands recorded below 700 cm^{−1} were caused by the metal-hydroxyl translation modes in the lattice of the LDHs.

In addition to the absorption bands typical for every LDH, these spectra showed further bands caused by their respective interlayer anion. Hence, permanganate intercalated samples showed absorption bands caused by the stretching vibrations of the tetrahedral-coordinated permanganate-anion at 904 cm^{−1} (*v*₃) and 826 cm^{−1} (*v*₁) [29,41,42]. Sample CA–MnO₄ additionally showed an absorption band at 786 cm^{−1}, corresponding to the symmetric stretching vibration of the tetrahedrally-coordinated permanganate-ion in the interlayer of the LDH [42].

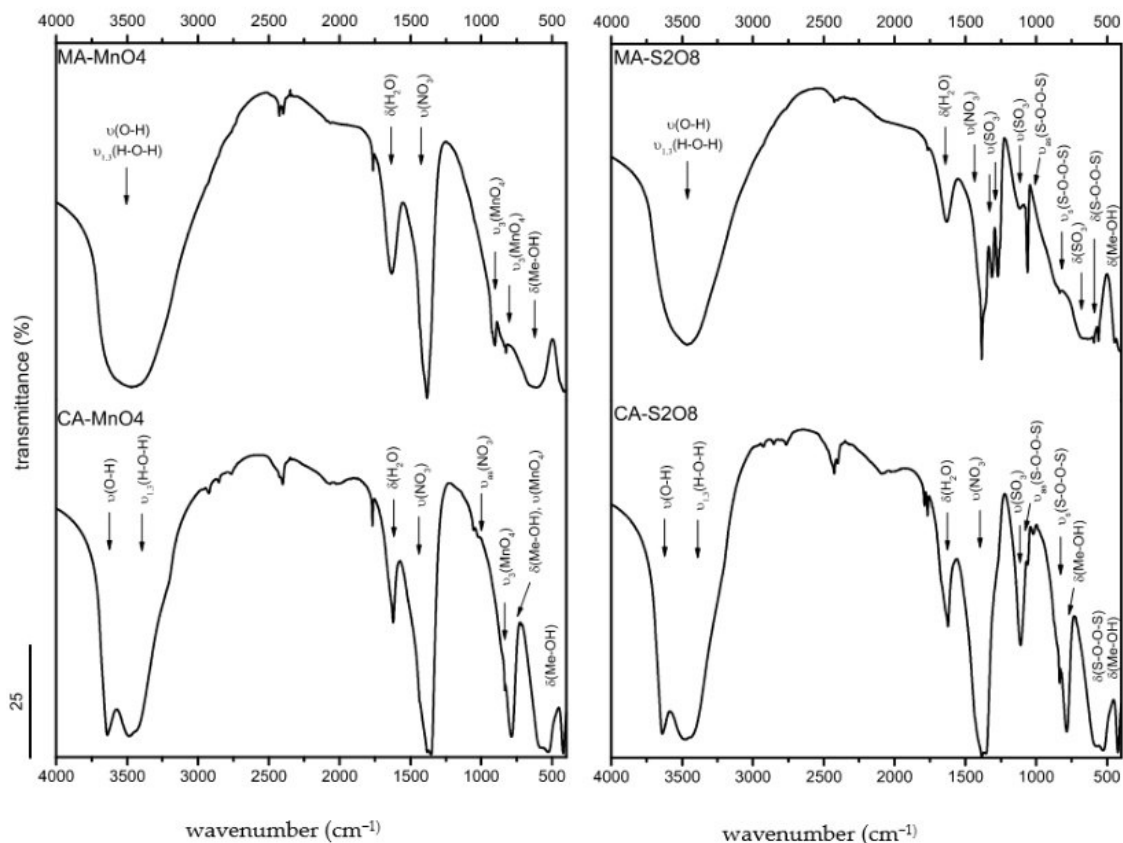


Figure 3. FTIR spectra of the synthesised samples. (Left panel) permanganate-ion; (right panel) peroxydisulphate-ion. (Top spectra) MA samples; (bottom spectra) CA samples.

The peroxydisulphate intercalated samples showed additional adsorption bands caused by different vibrations in the peroxydisulphate-ion. Bands at 1312 cm^{-1} , 1271 cm^{-1} , and 1111 cm^{-1} corresponded to the stretching vibrations of the SO_4^{2-} group [43]; sample CA-S2O8 only showed the last mentioned band. Bending vibrations of the sulphate groups led to bands at 685 and 667 cm^{-1} [41,43], which were only recorded for sample MA-S2O8. The stretching vibrations of the S-O-O-S bridge caused absorption bands at 1060 cm^{-1} (ν_{as}) and 836 cm^{-1} (ν_s) [41,43]. The absorption band at 423 cm^{-1} can also be assigned to bending vibrations of the S-O-O-S bridge in the peroxydisulphate-ion [41].

The evaluation of the FTIR spectra of the synthesised samples confirmed the successful intercalation of the desired interlayer anions permanganate and peroxydisulphate, together with the probable presence of nitrate anions.

3.1.5. Particle Size Distribution

The particle size distribution was measured for all synthesised samples on the dried sample material. All samples were treated under ultrasound for 5 up to 15 min to minimize the aggregation of the primary particles. All diagrams are included in the Figures S9–S12.

The Mg,Al-LDH samples revealed a maximum at around $300\text{ }\mu\text{m}$ with a sharp decrease in the curve for values above this maximum. Below the maximum, the recorded curve decreased more steadily, revealing shoulders at approximately 30 and $2\text{ }\mu\text{m}$. Application of 15 min ultrasound resulted in the evolution of a second maximum at $30\text{ }\mu\text{m}$ for sample MA-S2O8, whereas no significant differences could be seen in the respective curve of sample MA-MnO4 after 15 min of ultrasound treatment. The evolution of the second maxima in sample MA-S2O8 might be due to a re-agglomeration of small particles, which were separated during the ultrasound treatment [44].

Ca,Al-LDHs samples showed a maximum at $100\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$ in the curve of the untreated sample. Towards a larger or smaller particle size, the curve decreased slowly. The curve for sample CA-MnO4

showed one shoulder at ca. 5 μm , which was absent in the curve of sample CA-S2O8. However, this curve showed shoulders at 0.5 and 125 μm . Upon 15 min ultrasound treatment, the mentioned shoulders evolved into new maxima at 0.5 and 3.5 μm in both CA-LDHs. Small shoulders could be seen at 20 μm and 80 μm .

Sample MA-MnO4 was the only sample to show a monomodal particle size distribution at 110 μm , the other synthesised samples revealed bimodal particle size distributions.

The $d(0.5)$ values defined as the median particle size in μm , which divides the population exactly into two equal halves for all samples, are given in Table 5.

Table 5. The $d(0.5)$ values in μm of the particle size distribution of the aggregated and de-aggregated samples.

Sample	Particle Size (μm)	
	$d(0.5)$ Aggregated	$d(0.5)$ De-Aggregated
MA-MnO4	220	180
MA-S2O8	210	80
CA-MnO4	170	5
CA-S2O8	70	5

$d(0.5)$ = median particle size.

As shown in Table 5, the Mg,Al-LDHs samples generally had larger particle sizes than the Ca,Al-LDHs ones. The peroxydisulphate intercalated samples showed smaller average particle sizes compared to the permanganate intercalated LDHs. Upon ultrasound treatment, the average particle size of all samples decreased significantly, the largest decrease being detected for sample CA-MnO4 (reduced by a factor of 34). Such a behaviour should be closely related to the specific nature of the layers and to a lesser extent, to the interlayer anion. It is probable that small differences in the surface properties could account for these findings. It seems that the development of particles and their size distribution is strongly dependent on the precise stirring conditions during synthesis and aging as well as on the precise drying conditions.

3.2. Reactivity Studies

All chromatograms of the HS-PTV-GC-MS measurements of the batch experiments using trichloroethene (TCE) or 1,1,2-trichloroethane (1,1,2-TCA) as the contaminants after the selected reaction times are given in the Figures S13–S20. Experimental solutions containing TCE were sampled after 2, 24, 48, 72 and 144 h after the addition of LDHs. Samples of the experimental solutions containing 1,1,2-TCA were taken after 2, 4, 6, 24 and 48 h after the addition of the selected peroxydisulphate intercalated LDHs. An exception was made for the peroxydisulphate intercalated samples as the literature reports a slower reaction of inactivated peroxydisulphate with contaminants [45]. Usually, it is activated to produce free sulphate radicals showing a higher reactivity (10^3 – 10^5 times faster) and oxidation potential towards different contaminants (2.6 V for the radicals compared to 2.1 V for the peroxydisulphate ion) [45]. Subsequently, experimental solutions using peroxydisulphate intercalated LDHs as the reactants were first sampled after 24 h.

Resulting peaks at different retention times in the GC curves were assigned to different compounds using coupled MS spectroscopy. It was found that in the experiments here carried out, the target contaminants TCE and 1,1,2-TCA had a retention time of 2.4 min and 2.9 min, respectively. Measurements on blank solutions, containing the two selected contaminants but in the absence of any LDH, were carried out to examine the evaporation rate of the contaminants during the batch experiments. Results of the blank measurements on TCE are given in Table S4 in the Supplementary Materials. The calculated concentrations, by integrating the area of the corresponding peak at a retention time of 2.4 min, revealed a total evaporation of 39.4% TCE compared to the initial concentration of 0.4 mmol/L; for 1,1,2-TCA, an evaporation of 20.3% was calculated (see Table S5).

Quantitative calculations were carried out for each experiment to estimate the amount of intercalated oxidising agent that reacted with the selected target contaminant. In addition to this, the initial oxidant:contaminant ratios were calculated for each experiment (see Table S4 for precise values of the experiments using TCE and Table S5 for experiments addressing 1,1,2-TCA).

3.2.1. TCE–Mg,Al-LDHs System

The curves for both samples (MA–MnO₄ and MA–S₂O₈, Figures S13 and S14) showed a clear decrease over time at the height of the peak corresponding to TCE; the largest decrease was recorded for sample MA–MnO₄ (Figure S13). Sample MA–MnO₄ showed a first decrease after 24 h by approximately one fourth of the initial peak height and no further significant decrease was observed after 48 and 72 h. A final decrease was detected after 144 h by approximately one tenth compared to the initial peak height. Additionally, all curves showed a small peak at 2.95 min, the retention time of 1,1,2-TCA, which did not show any significant changes over time. This is most likely to be present due to the memory effect of the selected GC column.

For sample MA–S₂O₈ (Figure S14), the curves showed a rather different evolution of the peaks corresponding to TCE. The intensity of the TCE peak at a retention time of 2.4 min slightly increased after 24 h reaction, if compared to the height after 2 h reaction. When the reaction time was further extended to 48 and 72 h the intensity decreased, reaching a final height, after 72 h reaction, of one fifth of the initial height. Again, the additional peak at 2.95 min corresponded to 1,1,2-TCA and is caused by the memory effect of the selected column.

To identify the evolution of the contaminant concentration in solution over time, the area of the TCE peak at different reaction times was integrated and normalized to the values of the blank solution measurements. Calculated contaminant concentrations of the experiments using Mg,Al-LDHs are given in Table S4 as mmol/L and % of the initially added amount of the contaminant (0.4 mmol/L). Figure 4 shows the evolution of the contaminant concentration (%) over time (red squares) compared to the loss of contaminant due to evaporation, measured in blank solutions (black dots).

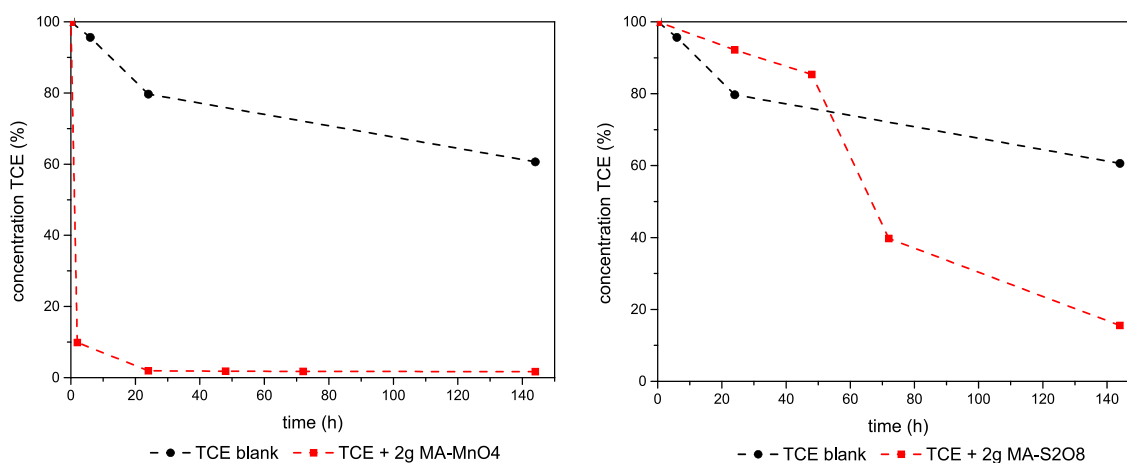


Figure 4. Results of the HS-PTV-GC-MS measurements with permanganate (**left**) and peroxydisulphate (**right**) intercalated MA-LDHs using trichloroethene as the contaminant. Contaminant concentration (%) in solution over time (h). Blank solution as black dots, experimental solution as red squares.

The permanganate intercalated Mg,Al-LDH turned out to be especially effective at degrading TCE in aqueous solutions. The initial oxidant:TCE ratio was calculated to be 116:1 for this experiment. After a reaction time of 144 h, only 0.007 mmol/L TCE could be detected, which corresponded to 1.7% of initial TCE concentration. This indicates a total TCE loss of 98.3%, 39.4% due to evaporation, and 59.0% was the result of the successful degradation of TCE by MA–MnO₄. This maximum decrease in the TCE concentration in the solution was reached after a reaction time of only 24 h. No further change in the contaminant concentration could be seen upon increasing reaction time. Quantitative calculations

revealed that only 1.5% of the intercalated permanganate was reduced to MnO_2 (concluded from the PXRD measurements) upon reaction with TCE.

For the experiment using MA-S2O8, the initial peroxydisulphate:TCE ratio was calculated to be 50:1. Results revealed a final TCE concentration in solution of 0.062 mmol/L after 72 h, which was equivalent to 15.6% of the initial TCE concentration. This indicated a total TCE loss of 84.5% over the course of this experiment, and 45.1% by the degradation process. The curve progression of the evolution of the TCE concentration in solution, compared to that of the blank measurements, indicates that the degradation process did not finish, even after 144 h. Quantitative calculations revealed that less than 0.9% of the intercalated peroxydisulphate reacted with TCE within this time frame.

Based on the results of the HS-PTV-GC-MS measurements, the PXRD measurements were solely carried out on the reacted sample MA-MnO4, where the reaction was completed after 144 h, to examine the evolution of the crystalline phases formed upon reaction with TCE. Such a study was not carried out for sample MA-S2O8 as the reaction was not completed even after 144 h. Figure 5 compares the diffraction pattern of the used sample MA-MnO4-TCE (bottom) with that of the freshly synthesised, unreacted sample MA-MnO4. It should be noted that after the reaction, the solid showed a brown colour, thus suggesting the absence of permanganate (purple, oxidation state +7) or manganate (green, oxidation state +6), but the presence of manganese oxides, where its oxidation state should be lower than +6, upon reaction with TCE.

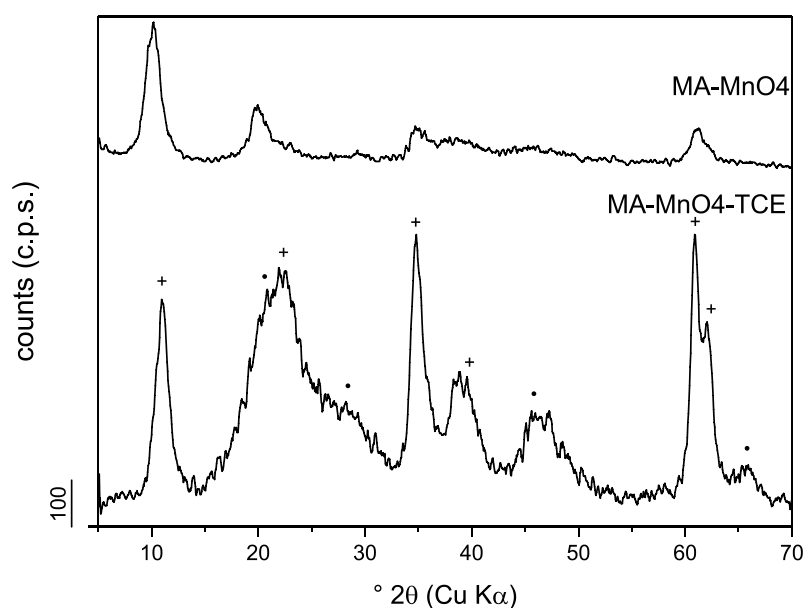


Figure 5. PXRD pattern of the used sample MA-MnO4 after the experiments using TCE (**bottom**) compared to the pattern of the unreacted raw material (**top**). (+) chloride intercalated Mg,Al-LDH and (·) MnO_2 .

Compared to the pattern of the raw material, the main peaks of the reacted sample slightly shifted towards a higher $^{\circ}2\theta$, with the first maximum at $10.9^{\circ}2\theta$, indicating a decrease in the interlayer spacing for the used sample from 8.71 \AA to 8.05 \AA after the reaction.

In other words, the interlayer permanganate species reacted with TCE, leading to the formation of new phases in the interlayer.

Most of the new peaks recorded could be assigned to a chloride-intercalated hydrotalcite-like material. Constatino and Pinnavaia [26] reported chloride intercalated Mg,Al-LDHs with an interlayer spacing of 7.8 \AA , which was in good agreement with our findings. The remaining peaks could be assigned to manganese oxide (MnO_2). This indicates that the initially intercalated permanganate-ions were exchanged by chloride ions, formed as a by-product of TCE oxidation by permanganate, which is in turn reduced to MnO_2 .

3.2.2. TCE–Ca,Al-LDHs System

All curves of the experiments carried out on TCE degradation using Ca,Al-LDHs are included in the Figures S15–S17. The curves revealed a linear evolution of the TCE peak over time, the largest decrease being observed for sample Ca,Al-MnO₄ by approximately one third of the initial peak height. Curves related to experiments using 2 g CA-MnO₄ showed no further significant peak evolution after 24 h of reaction time. The curves of the experiment using 1 g CA-MnO₄ showed only a slightly slower evolution of the TCE peak, reaching the minimum peak height after 72 h.

The curves for the reactions carried out with sample CA-S₂O₈ showed a smaller decrease in the TCE peak height and no further decrease after 72 h of reaction. The peak height was decreased by one half compared to the initial peak height.

Calculated contaminant concentrations of the experiments using Ca,Al-LDHs are given in Table S4 in mmol/L and % of the initially added amount of the contaminant (0.4 mmol/L). Figure 6 shows the evolution of the contaminant concentration (%) over time (red squares) compared to the loss of contaminant due to evaporation, measured in blank solutions (black dots).

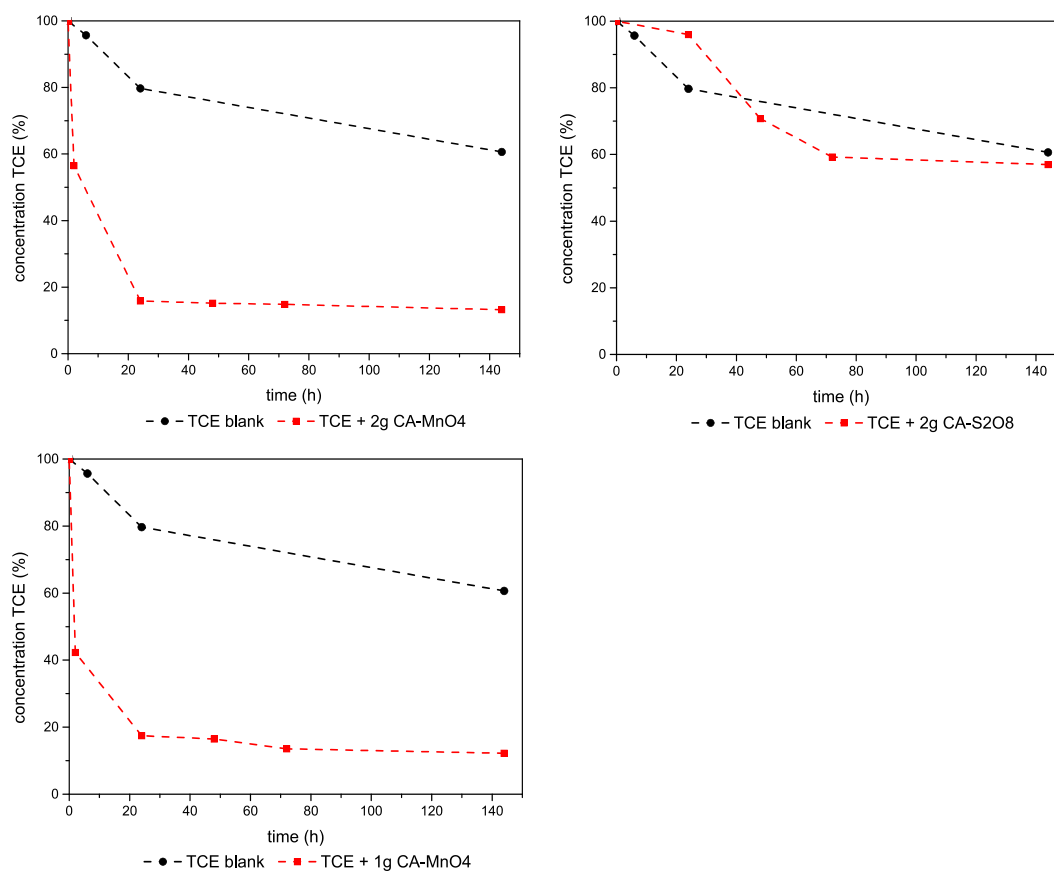


Figure 6. Results of the HS-PTV-GC-MS measurements with Ca,Al-LDHs using trichloroethene as the contaminant. Contaminant concentration (%) in solution over time (h). Blank solution as black dots, experimental solution as red squares.

For the experiments using 2 g or 1 g CA-MnO₄, the initial permanganate:TCE concentrations were calculated as 131:1 and 66:1, respectively. The final TCE concentration of 0.05 mmol/L (13.18% and 12.18%, respectively) was calculated for both experiments, indicating that the solid degraded 47.5% and 48.5% of TCE, respectively. No further change in the contaminant concentration could be seen upon increasing the reaction time after 24 h. It was estimated by quantitative calculations that only 1% and 1.9%, respectively, of the intercalated permanganate were reduced upon reaction with TCE.

The results of the experiment with CA-S2O8 gave a final TCE concentration in solution of 0.228 mmol/L (56.99% of the initial concentration; initial peroxydisulphate:TCE was 41:1). This sums up to a total TCE loss of only 43%, from which only 3% was the result of the degradation by the LDH, a poor degradation behaviour compared to the other synthesised reactants tested in this study. This might be due to a lack of intercalated oxidising agent, which was insufficient to degrade TCE, but as other experiments in this study have shown, was enough to degrade 1,1,2-TCA. Quantitative calculations revealed that presumably less than 0.1% of the intercalated peroxydisulphate was reduced upon reaction with TCE. Further investigation is needed to doubtlessly answer this question as the literature showed that the selected total reaction time should be enough to degrade TCE by inactivated peroxydisulphate [46]. Based on the here gathered results, we cannot propose any potential use of the peroxydisulphate intercalated Ca,Al-LDH regarding its potential use in remediation strategies addressing trichloroethene.

PXRD measurements were carried out on the used Ca,Al-MnO4 sample. Figure 7 shows the XPRD pattern of sample CA-MnO4 after the reaction with TCE (bottom) and compared to the pattern of the unreacted sample (top).

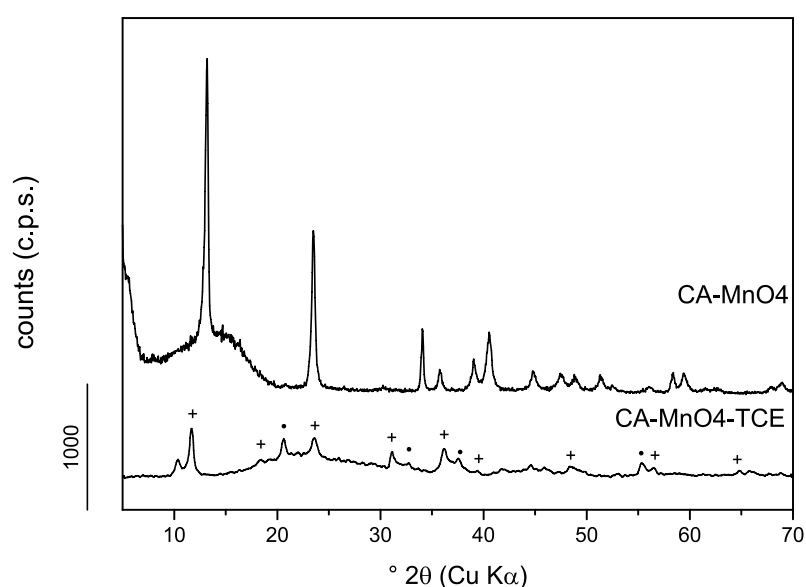


Figure 7. PXRD pattern of the reacted sample CA-MnO4 after experiments using TCE (**bottom**) compared to the pattern of the unreacted raw material (**top**). Peaks are labelled regarding their assigned mineral phases; (+) hydrocalumite and (·) MnO₂.

The main peak was recorded at values of 10.3°2θ (d-spacing 8.6 Å) for the original sample, and 11.7°2θ (7.5 Å) after the reaction. Evaluation of the pattern corresponding to the used sample revealed hydrocalumite (pattern 00-054-0851), a chloride intercalated Ca,Al-LDH with the formula [Ca₄Al₂(OH)₁₂]Cl₂•10H₂O [31] as the main phase (main peak at 11.4°2θ, 7.7 Å). The remaining peaks could be assigned to manganese oxide (MnO₂).

The occurrence of hydrocalumite and manganese oxide confirmed that the studied LDH successfully degraded the selected contaminant. As the contaminant is oxidised by the intercalated permanganate ion, the contaminant degrades, releasing chlorine ions into the solution while the permanganate ions are reduced, forming manganese oxides. To balance the net positive charge of the main layers of the Ca,Al-LDH, the now free chloride anions are intercalated, forming hydrocalumite. As for the experiments described above, throughout the experiments, the solid showed a colour change from purple to brown, indicating the transformation of the permanganate ions to manganese oxides and thus confirming the reaction of the LDH and the interlayer anion, respectively, with TCE.

Based on the results of the MS analyses and the calculated TCE concentrations in solution, it can be concluded that intercalation has no negative effect on the oxidative potential of permanganate. No significant variations were detected using LDHs with a different main layer composition.

The results presented here also indicate a large potential of sample MA-S2O8 as a possible reactant for the chemical oxidation of TCE, while CA-S2O8 showed no significant degradation of the contaminants.

3.2.3. Experiments-1,1,2-TCA-Mg,Al- and Ca,Al-LDHs

As shown in the literature, permanganate is not an effective oxidising agent to degrade chlorinated alkanes [3], and peroxydisulphate intercalated LDHs were exclusively used to carry out batch experiments addressing 1,1,2-TCA. Initial peroxydisulphate:TCA ratios were calculated as 50:1 for the experiment using MA-S2O8, 41:1 using 2 g CA-S2O8, and 20:1 using 1 g CA-S2O8, respectively.

Curves of the HS-PTV-GC-MS measurements for these experiments are included in the Figures S18–S20.

A linear evolution of the peaks at 2.95 min (1,1,2-TCA) could be observed in the curves of all three studied samples. The peak height decreased upon increasing reaction time; curves for experiments using 1 or 2 g of MA-S2O8 showed the largest changes in the peak height, decreasing down to one third of the original intensity, when comparing the curves recorded after 2 h of reaction time. The peak at 2.47 min was most likely caused by contamination of the GC column caused by previous measurements and insufficient flushing. It should be noted that as the intensity of the 1,1,2-TCA peak at 2.95 min decreased, a new peak at 1.54 min developed, suggesting that the species responsible for this peak was the result of 1,1,2-TCA degradation by peroxydisulphate. Despite the known issues to identify compounds that show retention times within the range of the solvent front, this peak could be assigned to dichloroethene (DCE, $M = 96.95$ g/mol), one degradation product of 1,1,2-TCA in the dehydrochlorination pathway [47,48]. This finding clearly confirms the successful degradation of the target contaminant by the peroxydisulphate intercalated Ca,Al-LDH.

Figure 8 shows the calculated 1,1,2-TCA concentrations in solution. Calculated contaminant concentrations in the blank and experimental solutions are given in Table S5.

The decrease in the 1,1,2-TCA concentration in the experiment using MA-S2O8 showed no significant degradation of the target contaminant as the 1,1,2-TCA loss was mainly caused by evaporation. No degradation products were detected in the MS spectra. Contrary to the Ca,Al-LDHs, no significant degradation of 1,1,2-TCA was observed for the magnesium containing counterpart MA-S2O8. Quantitative calculations confirmed that less than 0.3% of the intercalated peroxydisulphate reacted with the TCA. Further investigation needs to be carried out to study the reaction of MA-S2O8 with 1,1,2-TCA.

Results of the experiments using CA-S2O8 (Table S5) indicate a final 1,1,2-TCA concentration in solution of 13.58% (0.054 mmol/L) using 2 g of the LDH and 14.11% (0.056 mmol/L) using 1 g of the solid, after a total reaction time of 48 h, resulting in a total contaminant loss of 86.4% and 85.9%, respectively. Considering a contaminant evaporation of 20.3%, calculated based on the blank solution measurement, nearly 66% of the 1,1,2-TCA was degraded in 48 h. Total reaction times, estimated by comparing the curve progression of the experimental solution with that of the blank solution, varied regarding the amount of LDH used in each experiment; the reaction seemed to be finished after 6 h using 2 g LDH and after 24 h using 1 g LDH. It was determined by quantitative calculations that only 1.5% and 1.4% of the intercalated peroxydisulphate were reduced upon reaction with TCA using 2 g and 1 g CA-S2O8, respectively. Considering the initial oxidant:TCA ratio, the reduction of peroxydisulphate in these experiments was relatively small.

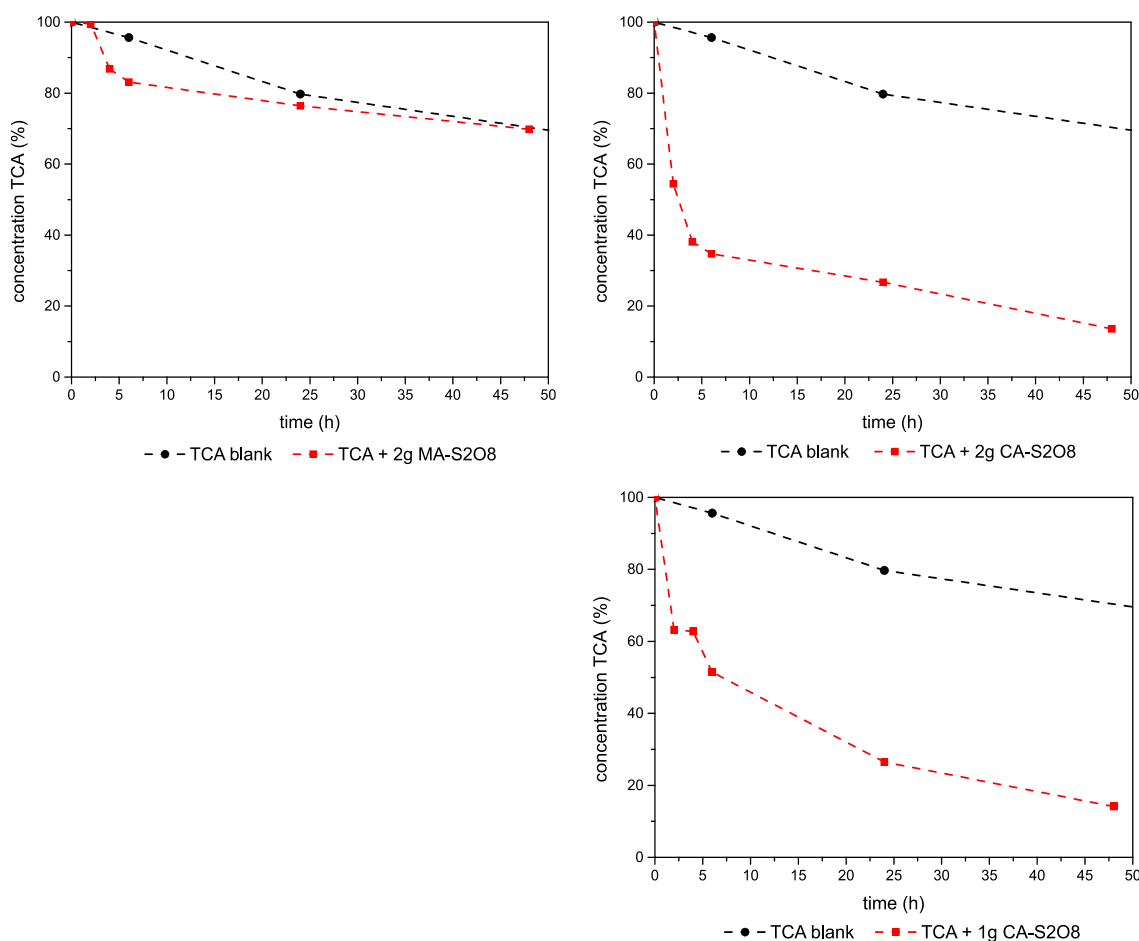


Figure 8. Results of the HS-PTV-GC-MS measurements with peroxydisulphate intercalated LDHs using 1,1,2-trichloroethane as the contaminant. Contaminant concentration (%) in solution over time (h). Blank solution as black dots, experimental solution as red squares.

Combining these results, it can be stated that the used contaminant was degraded by the peroxydisulphate intercalated Ca,Al-LDH, as confirmed by the presence and evolution of the degradation pathway metabolite *cis*-1,1,2-dichloroethene. Based on these results, peroxydisulphate intercalated Ca,Al-LDH may have a large potential to be used for in situ chemical oxidation processes addressing 1,1,2-TCA.

PXRD measurements were carried out on the reacted sample CA-S2O8 to examine the evolution of the mineral phases due to the reaction of the LDH with 1,1,2-TCA. Figure 9 compares the diffraction pattern of the reacted sample (bottom) with that of the freshly synthesised, unreacted sample (top).

Compared to the pattern of the raw material, the main peaks of the reacted sample slightly shifted towards a larger 2θ , with a maximum peak at $11.25^\circ 2\theta$, indicating a decrease in the interlayer spacing of the reacted sample (7.9 Å). Furthermore, the evolution of new peaks and the simultaneous vanishing of other peaks, which are present in the pattern of the raw material, imply the formation of new mineral phases during the reaction of sample CA-S2O8 with the target contaminant. The PXRD pattern of the reacted sample was evaluated using the International Centre for Diffraction Data (ICDD) mineral database. Most of the peaks including the maximum peak at $11.25^\circ 2\theta$ (d-spacing of 7.9 Å) were assigned to hydrocalumite (ICDD reference pattern 00-054-0851), a chloride intercalated Ca,Al-LDH with the mineral formula $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ showing a main peak at $11.4^\circ 2\theta$ with an interlayer spacing of 7.7 Å [31]. Corresponding peaks in the pattern are labelled using (+). The remaining peaks, starting at $10.2^\circ 2\theta$ (8.7 Å) could be assigned to kuzelite, a sulphate intercalated Ca,Al-LDH with the

mineral formula $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ICCD pattern 00–050–1607), which shows a main peak at $9.85^\circ 2\theta$ (9.0 \AA) [32]. Peaks corresponding to kuzelite are labelled with (*).

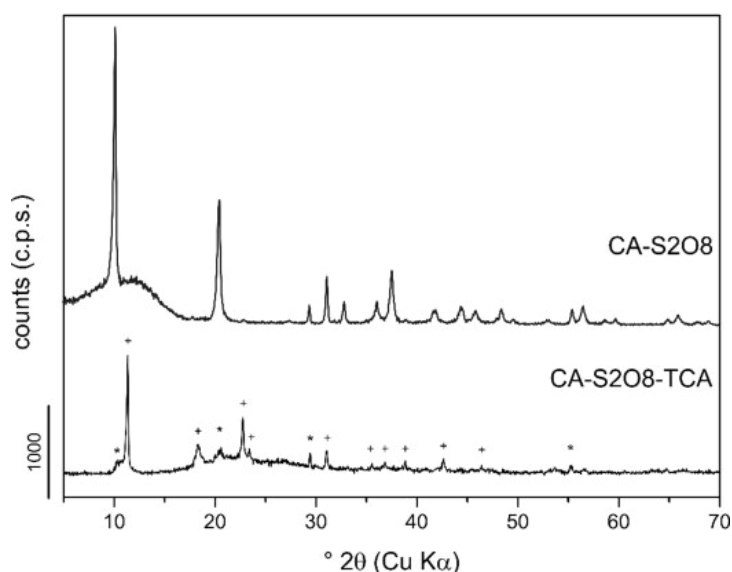


Figure 9. PXRD pattern of the reacted sample CA-S2O8 after experiments using 1,1,2-TCA (**bottom**) compared to the pattern of the unreacted raw material (**top**). Peaks were labelled regarding their assigned mineral phases; (+) hydrocalumite and (*) kuzelite.

The findings confirm the oxidation of 1,1,2-TCA by peroxydisulphate intercalated Ca,Al-LDH. The initial interlayer anions oxidise the contaminant by releasing chloride ions into the solution while the peroxydisulphate is simultaneously transformed into sulphate ions. This caused the transformation of the peroxydisulphate intercalated LDH into kuzelite, a sulphate intercalated LDH. The additional formation of hydrocalumite, a chloride intercalated LDH, was only possible due to the dehydrochlorination of 1,1,2-TCA by the peroxydisulphate intercalated LDH.

4. Conclusions

Successful intercalation of permanganate and peroxydisulphate, respectively, in the interlayer of Mg,Al- and Ca,Al-LDHs was attained. Co-intercalated nitrate species showed no negative influence on the conducted experiments. The resulting structural parameters as well as the calculated chemical formulas of the synthesised material are in good agreement with the values reported in the literature, but for the peroxydisulphate intercalated Ca,Al-LDH sample, a lack in the target interlayer anion was observed. Results of the particle size distribution measurements revealed an aggregation of the studied LDHs upon synthesis and aging.

The permanganate-intercalated LDHs proved to be the most effective reactants for experiments addressing trichloroethene and up to 60% of the initial contaminant concentration was removed (HS-PTV-GC-MS measurements), most likely via dehydrochlorination. For permanganate-intercalated Ca,Al-LDH, the results revealed no differences when using different initial amounts of oxidant, proving that 1 g of the reactant is enough to degrade the initial contaminant concentration. Permanganate intercalated LDHs showed a colour exchange from purple to red, indicating the reduction of the intercalated permanganate upon reaction with TCE. Experiments addressing 1,1,2-trichloroethane revealed that CA-S2O8 is by far the most effective sample. Up to 66% of the initially added contaminant (0.4 mmol/L) was degraded as confirmed by HS-PTV-GC-MS measurements and dichloroethene, one metabolite following the dehydrochlorination pathway, was formed and its abundance clearly increased upon increasing reaction times.

Intercalation of well-known and effective oxidising agents has no negative influence on their potential to degrade the here studied contaminants. It can be assumed that the intercalation of the oxidising agent enhances their stability and focusses their reaction onto the targeted contaminant. This might be of interest for a potential use of the here studied LDHs in in situ chemical oxidation processes addressing groundwater contamination by chlorinated organic solvents.

Changes in the mineral content upon reaction with contaminants leading to the formation of hydrocalumite and kuzelite, both rare in nature but well studied as synthetic minerals, would not cause any additional harm to the environment. The studied LDHs can degrade chlorinated organic solvents, here trichloroethene and trichloroethane, without the risk of releasing high amounts of chlorides or sulphates into the environment. In fact, once released into solution, ions are re-intercalated into the structure of the LDH, leading to the transformation of the reactant.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/2075-163X/10/5/462/s1>. File S1: ICP-OES; File S2: HS-PTV-GC-MS; Figure S1: Powder x-ray diffraction pattern of sample MA-MnO₄; Figure S2: Powder x-ray diffraction pattern of sample MA-S₂O₈; Figure S3: Powder x-ray diffraction pattern of sample CA-MnO₄; Figure S4: Powder x-ray diffraction pattern of sample CA-S₂O₈; Figure S5: Thermogravimetric analysis-differential thermal analysis of sample MA-MnO₄; Figure S6: Thermogravimetric analysis-differential thermal analysis of sample MA-S₂O₈; Figure S7: Thermogravimetric analysis-differential thermal analysis of sample CA-MnO₄; Figure S8: Thermogravimetric analysis-differential thermal analysis of sample CA-S₂O₈; Figure S9: Particle size distribution of sample MA-MnO₄ after different times (min) of ultrasound treatment; Figure S10: Particle size distribution of sample MA-S₂O₈ after different times (min) of ultrasound treatment; Figure S11: Particle size distribution of sample CA-MnO₄ after different times (min) of ultrasound treatment; Figure S12: Particle size distribution of sample CA-S₂O₈ after different times (min) of ultrasound treatment; Figure S13: Results of the gas chromatography-mass spectrometry measurements of the batch experiment with 2 g MA-MnO₄ and trichloroethene; Figure S14: Results of the gas chromatography-mass spectrometry measurements of the batch experiment with 2 g MA-S₂O₈ and trichloroethene; Figure S15: Results of the gas chromatography-mass spectrometry measurements of the batch experiment with 2 g CA-MnO₄ and trichloroethene; Figure S16: Results of the gas chromatography-mass spectrometry measurements of the batch experiment with 1 g CA-MnO₄ and trichloroethene; Figure S17: Results of the gas chromatography-mass spectrometry measurements of the batch experiment with 2 g CA-S₂O₈ and trichloroethene; Figure S18: Results of the gas chromatography-mass spectrometry measurements of the batch experiment with 2 g MA-S₂O₈ and 1,1,2-trichloroethane; Figure S19: Results of the gas chromatography-mass spectrometry measurements of the batch experiment with 2 g CA-S₂O₈ and 1,1,2-trichloroethane; Figure S20: Results of the gas chromatography-mass spectrometry measurements of the batch experiment with 1 g CA-S₂O₈ and 1,1,2-trichloroethane; Table S1: List of chemicals used within this study; Table S2: Band positions (cm⁻¹) in the FTIR spectra of the permanganate intercalated samples with corresponding assignments; Table S3: Band positions (cm⁻¹) in the FTIR spectra of the peroxydisulfate intercalated samples with corresponding assignments; Table S4: Results of the HS-PTV-GC-MS measurements of the batch experiments with TCE as the contaminant. Results of the blank solution are also given; Table S5: Results of the HS-PTV-GC-MS measurements of batch experiments with 1,1,2-TCA as the contaminant. Results of the blank solution are also given.

Author Contributions: Conceptualization, K.M.D. and V.R.; Methodology, K.M.D. and V.R.; Formal analysis, K.M.D., T.L. and M.d.N.S.; Investigation, K.M.D.; Resources, V.R.; Data curation, K.M.D. and V.R.; Writing—original draft preparation, K.M.D.; Writing—review and editing, T.L., M.d.N.S., J.L.P.P. and V.R.; Visualization, K.M.D.; Supervision, V.R.; Project administration, V.R.; Funding acquisition, V.R. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This study is part of the project Metal-Aid, which has received funding from the European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Programme under the Marie Skłodowska-Curie Grant Agreement No. 675219. For more information, see <http://metal-aid.eu/>.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Huling, S.G.; Weaver, W. *Dense Nonaqueous Phase Liquids Ground Water Issue*; EPA/540/4-91/002; U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 1991.
2. Sobsey, M.D.; Bartram, S. Water quality and health in the new millennium: The role of the World Health Organization Guidelines for Drinking-Water Quality. *Forum Nutr.* **2003**, *56*, 396–405. [PubMed]
3. *Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater*, 2nd ed.; Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC) In Situ Chemical Oxidation: Malvern, UK, 2005.

4. O'Connor, D.; Hou, D.; Ok, Y.S.; Song, Y.; Sarmah, A.K.; Li, X.; Tack, F.M. Sustainable in situ remediation of recalcitrant organic pollutants in groundwater with controlled release materials: A review. *J. Control. Release* **2018**, *283*, 200–213. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Semkiw, S.E.; Barcelona, M.J. Field Study of Enhanced TCE Reductive Dechlorination by a Full-Scale Whey PRB. *Ground Water Monit. Remediat.* **2011**, *31*, 68–78. [[CrossRef](#)]
6. Kambhu, A.; Comfort, S.; Chokejaroenrat, C.; Sakulthaew, C. Developing slow-release persulfate candles to treat BTEX contaminated groundwater. *Chemosphere* **2012**, *89*, 656–664. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Sheu, Y.; Chen, S.; Chien, C.; Chen, C.; Kao, C. Application of a long-lasting colloidal substrate with pH and hydrogen sulfide control capabilities to remediate TCE-contaminated groundwater. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *284*, 222–232. [[CrossRef](#)]
8. Christenson, M.; Kambhu, A.; Reece, J.; Comfort, S.; Brunner, L. A five-year performance review of field-scale, slow-release permanganate candles with recommendations for second-generation improvements. *Chemosphere* **2016**, *150*, 239–247. [[CrossRef](#)]
9. Christensen, T.H.; Bjerg, P.L.; Banwart, S.A.; Jakobsen, R.; Heron, G.; Albrechtsen, H.-J. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *J. Contam. Hydrol.* **2000**, *45*, 165–241. [[CrossRef](#)]
10. In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes. In *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*; Springer Science and Business Media: Berlin, Germany, 2010; pp. 217–280.
11. Engelmann, C.; Händel, F.; Binder, M.; Yadav, P.K.; Dietrich, P.; Liedl, R.; Walther, M. The fate of DNAPL contaminants in non-consolidated subsurface systems—Discussion on the relevance of effective source zone geometries for plume propagation. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *375*, 233–240. [[CrossRef](#)]
12. Bennedsen, L.R. In situ Chemical Oxidation—The Mechanisms and Applications of Chemical Oxidants for Remediation Purposes. In *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water—Fundamentals and Applications*; Sorgaard, E., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2014; pp. 26–87.
13. Huling, S.G.; Pivetz, B.E. *In-Situ Chemical Oxidation Engineering Issue*; EPA/600/R-06/072; U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 2007.
14. Watts, R.J.; Teel, A.L. Treatment of Contaminated Soils and Groundwater Using ISCO. *Pr. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manag.* **2006**, *10*, 2–9. [[CrossRef](#)]
15. Siegrist, R.L.; Urynowicz, M.A.; Crimi, M.; Lowe, K.S. Genesis and Effects of Particles Produced during In Situ Chemical Oxidation Using Permanganate. *J. Environ. Eng.* **2002**, *128*, 1068–1079. [[CrossRef](#)]
16. Yuan, B.; Chen, Y.; Fu, M.-L. Degradation efficiencies and mechanisms of trichloroethylene (TCE) by controlled-release permanganate (CRP) oxidation. *Chem. Eng. J.* **2012**, *192*, 276–283. [[CrossRef](#)]
17. Evans, P.J.; Dugan, P.J.; Nguyen, D.; Lamar, M.; Crimi, M. Slow-release permanganate versus unactivated persulfate for long-term in situ chemical oxidation of 1,4-dioxane and chlorinated solvents. *Chemosphere* **2019**, *221*, 802–811. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Dietmann, K.M.; Linke, T.; Trujillano, R.; Rives, V. Effect of Chain Length and Functional Group of Organic Anions on the Retention Ability of MgAl- Layered Double Hydroxides for Chlorinated Organic Solvents. *ChemEngineering* **2019**, *3*, 89. [[CrossRef](#)]
19. Alonso-De-Linaje, V.; Mangayayam, M.C.; Tobler, D.J.; Dietmann, K.M.; Espinosa, R.; Rives, V.; Dalby, K.N. Sorption of chlorinated hydrocarbons from synthetic and natural groundwater by organo-hydrotalcites: Towards their applications as remediation nanoparticles. *Chemosphere* **2019**, *236*, 124369. [[CrossRef](#)]
20. Mills, S.J.; Christy, A.; Génin, J.-M.R.; Kameda, T.; Colombo, F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: Natural layered double hydroxides. *Miner. Mag.* **2012**, *76*, 1289–1336. [[CrossRef](#)]
21. de Roy, A.; Forano, C.; Besse, J.P. Layered Double Hydroxides: Synthesis and Post-Synthesis Modification. In *Layered Double Hydroxides: Present and Future*; Rives, V., Ed.; Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2002; pp. 1–40. ISBN 978-1-61209-289-8.
22. Bookin, A.S. Polytype Diversity of the Hydrotalcite-Like Minerals, I. Possible Polytypes and their Diffraction Features. *Clays Clay Miner.* **1993**, *41*, 551–557. [[CrossRef](#)]
23. Allmann, R.; Jepsen, H.P. Die Struktur des Hydrotalkits. *Neues Jahrb. Mineral. Mon.* **1969**, *1969*, 544–551.
24. Miyata, S. Synthesis of Hydrotalcite-Like Compounds and their Physico-Chemical Properties—The Systems $Mg^{2+}-Al^{3+}-SO_4^{2-}$ and $Mg^{2+}-Al^{3+}-CrO_4^{2-}$. *Clays Clay Miner.* **1977**, *25*, 14–18. [[CrossRef](#)]
25. Reichle, W. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ion.* **1986**, *22*, 135–141. [[CrossRef](#)]

26. Constantino, V.R.; Pinnavaia, T.J. Basic Properties of $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x$ Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 883–892. [[CrossRef](#)]
27. Rousselot, I.; Taviot-Gueho, C.; Leroux, F.; Leone, P.; Palvadeau, P.; Besse, J.-P. Insights on the Structural Chemistry of Hydrocalumite and Hydrotalcite-like Materials: Investigation of the Series $Ca_2M^{3+}(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$ (M^{3+} : Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , and Sc^{3+}) by X-Ray Powder Diffraction. *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 137–144. [[CrossRef](#)]
28. Chebout, R.; Tichit, D.; Layrac, G.; Barama, A.; Coq, B.; Cota, I.; Rangel, E.R.; Medina, F. New basic catalysts obtained from layered double hydroxides nanocomposites. *Solid State Sci.* **2010**, *12*, 1013–1017. [[CrossRef](#)]
29. Villegas, J.C.; Giraldo, O.H.; Laubernds, K.; Suib, S.L. New Layered Double Hydroxides Containing Intercalated Manganese Oxide Species: Synthesis and Characterization. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5621–5631. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
30. Risch, A.; Göske, J.; Ecker, M.; Pöllmann, H. *ICDD Grant-in-Aid Program*; ICDD: Newtown Square, PA, USA, 1994.
31. Rapin, J.-P.; Renaudin, G.; Elkaïm, E.; François, M. Structural transition of Friedel’s salt $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ studied by synchrotron powder diffraction. *Cem. Concr. Res.* **2002**, *32*, 513–519. [[CrossRef](#)]
32. Pöllmann, H.; Witzke, T.; Kohler, H. $Ca_4Al_2(OH)_{12}$. *Neues Jahrb. Mineral. Mon.* **1997**, *1997*, 423–432. [[CrossRef](#)]
33. Scherrer, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Math. Phys. Kl.* **1918**, *26*, 98–100.
34. Rives, V. Study of Layered Double Hydroxides by Thermal Methods. In *Layered Double Hydroxides: Present and Future*; Rives, V., Ed.; Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2002; pp. 127–152. ISBN 978-1-61209-289-8.
35. Rives, V. Comment on “Direct Observation of a Metastable Solid Phase of Mg/Al/CO₃-Layered Double Hydroxide by Means of High-Temperature in Situ Powder XRD and DTA/TG”1. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 406–407. [[CrossRef](#)]
36. Herbstein, F.H.; Ron, G.; Weissman, A. The thermal decomposition of potassium permanganate and related substances. Part, I. Chemical aspects. *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1821. [[CrossRef](#)]
37. Hernandez-Moreno, M.J.; Ulibarri, M.A.; Rendon, J.L.; Serna, C.J. IR Characteristics of Hydrotalcite-like Compounds. *Phys. Chem. Miner.* **1985**, *12*, 34–38. [[CrossRef](#)]
38. Labajos, F.M.; Rives, V.; Ulibarri, M.A. Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials. *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 1546–1552. [[CrossRef](#)]
39. Klopogge, T.; Hickey, L.; Frost, R.L. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35*, 967–974. [[CrossRef](#)]
40. Richardson, M.C.; Braterman, P.S. Infrared Spectra of Oriented and Nonoriented Layered Double Hydroxides in the Range from 4000 to 250 cm^{-1} , with Evidence for Regular Short-Range Order in a Synthetic Magnesium–Aluminum LDH with Mg:Al = 2:1 but Not with Mg:Al = 3:1. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4209–4215. [[CrossRef](#)]
41. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds—Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, 6th ed.; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2009; ISBN 978-0-471-74339-2.
42. Gonzalez-Vilchez, F.; Griffith, W.P. Transition-metal tetra-oxo-complexes and their vibrational spectra. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, *13*, 1416–1421. [[CrossRef](#)]
43. Simon, A.; Richter, H. RAMAN-und Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Salzen der Peroxodischwefelsäure. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *315*, 196–203. [[CrossRef](#)]
44. Blott, S.; Croft, D.J.; Pye, K.; Saye, S.E.; Wilson, H.E. Particle size analysis by laser diffraction. *Geol. Soc. Lond. Spéc. Publ.* **2004**, *232*, 63–73. [[CrossRef](#)]
45. Tsitonaki, A.; Petri, B.; Crimi, M.; Mosbæk, H.; Siegrist, R.L.; Bjerg, P.L. In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2010**, *40*, 55–91. [[CrossRef](#)]
46. Liang, C.; Lee, I.-L.; Hsu, I.-Y.; Liang, C.-P.; Lin, Y.-L. Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media. *Chemosphere* **2008**, *70*, 426–435. [[CrossRef](#)]

47. Vogel, T.M.; Criddle, C.S.; Mccarty, P.L. ES Critical Reviews: Transformations of halogenated aliphatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **1987**, *21*, 722–736. [[CrossRef](#)]
48. Tobiszewski, M.; Namieśnik, J. Abiotic degradation of chlorinated ethanes and ethenes in water *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2012**, *19*, 1994–2006. [[CrossRef](#)]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Supplementary Materials

Layered Double Hydroxides with Intercalated Permanganate and Peroxydisulphate Anions for Oxidative Removal of Chlorinated Organic Solvents Contaminated Water

Karen Maria Dietmann ¹, Tobias Linke ², Miguel del Nogal Sánchez ³, José Luis Pérez Pavón ³ and Vicente Rives ^{1,*}

¹ Grupo de Investigación Reconocido – Química del Estado Sólido, Materiales y Catálisis Heterogénea (GIR-QUESCAT), Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca, Spain; kdietmann@usal.es

² Institute of Earth Sciences, University of Iceland, Sturlugata 7, Reykjavík 101, Iceland; tol5@hi.is

³ Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca, Spain; mns@usal.es (M.d.N.S.); jlpp@usal.es (J.L.P.P.)

* Correspondence: vrives@usal.es

Received: 9 April 2020; Accepted: 18 May 2020; Published: date

File S1. ICP-OES

The instrument was calibrated with in-house standards (SEL-11, Spoi17). A portion of 20 mg of the sample was dissolved in 0.77 mL of HNO₃ (65 %, Suprapur®, Merck) and then filled up to 100 mL with ultrapure water (milliQ). Then, 2 mL of this solution was filtered using 0.2 µm pore size cellulose acetate membrane filters (Advantec®, Toyo Roshi Kaisha Ltd.) and diluted with additional 10 mL of the blank solution (ultrapure water with 0.5 % HNO₃). Measurements were carried out as two triplicates for each LDH-solution. Additional dilutions were carried out if necessary.

File S2. HS-PTV-GC-MS

HS sampling was carried out with a PAL autosampler (CTC Analytics AG, Zwingen, Switzerland). The oven was kept at 80 °C for 10 min. The injection was performed by using a 2.5 mL syringe at 100 °C. A PTV inlet (CIS-4, Gerstel, Baltimore, MD, USA) with a liner (71 mm × 2 mm) packed with Tenax-TA® was used. It was operated in solvent vent mode at 20 °C for 0.10 min, increasing the temperature until 300 °C and establishing 1 min as injection time. To perform the gas chromatographic separation, an Agilent 6890 GC equipment equipped with a HP5-MS UI capillary column (30 m × 0.250 mm × 0.25 µm, J&W Scientific, Folsom, CA, USA) was used. The programme temperature started at 45 °C (2.0 min), increased at 60 °C min⁻¹ to 175 °C, and further increased at 45 °C min⁻¹ to 200 °C (1.0 min) for a total runtime of 5.72 min. The detector was a quadrupole mass spectrometer (HP 5973 N) that was used in the SIM/scan synchronous mode. Full scan was used at the examined m/z range of 25–250. In the SIM mode, two different groups (group 1: m/z 95, 97 and 130 from 0.80 to 2.70 min. Group 2: m/z 83, 97, 99 from 2.70 to 5.72 min) were used with a dwell time value of 1 ms in all cases.

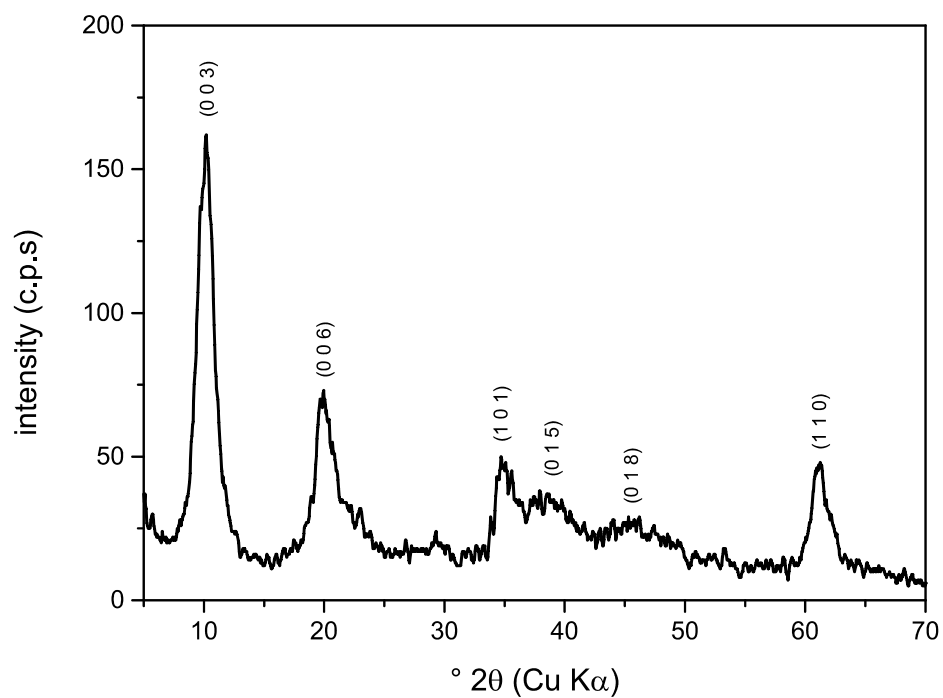


Figure S1. Powder X-Ray diffraction pattern of sample MA-MnO₄.

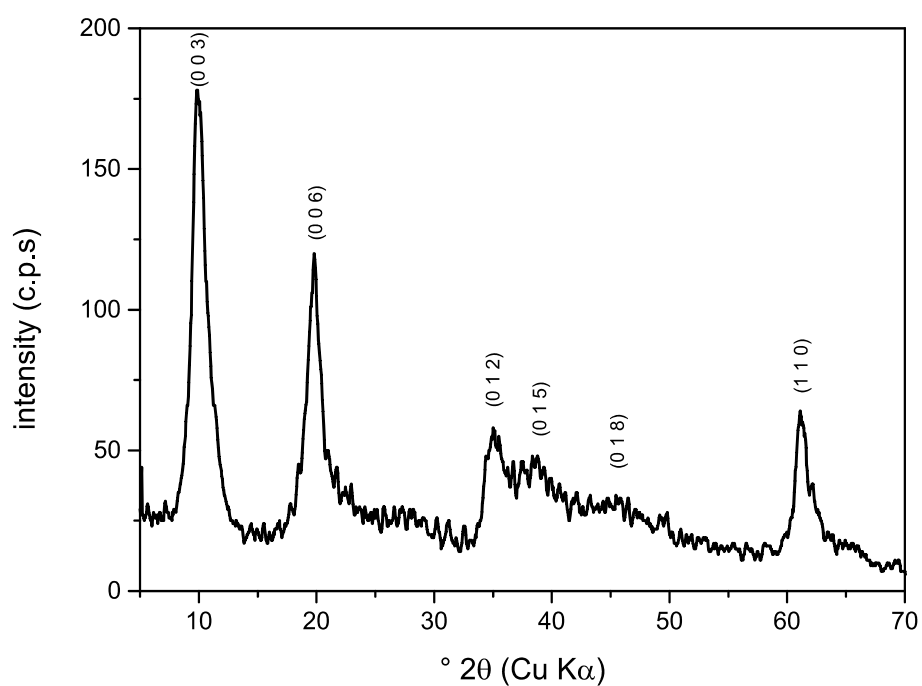


Figure S2. Powder X-Ray diffraction pattern of sample MA-S₂O₈.

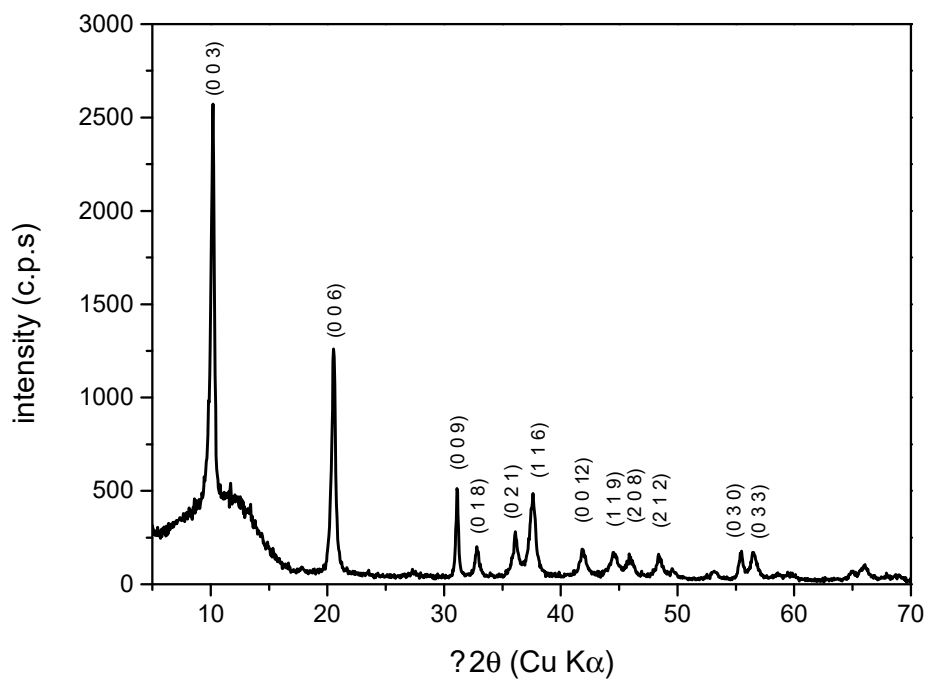


Figure S3. Powder X-Ray diffraction pattern of sample CA-MnO4.

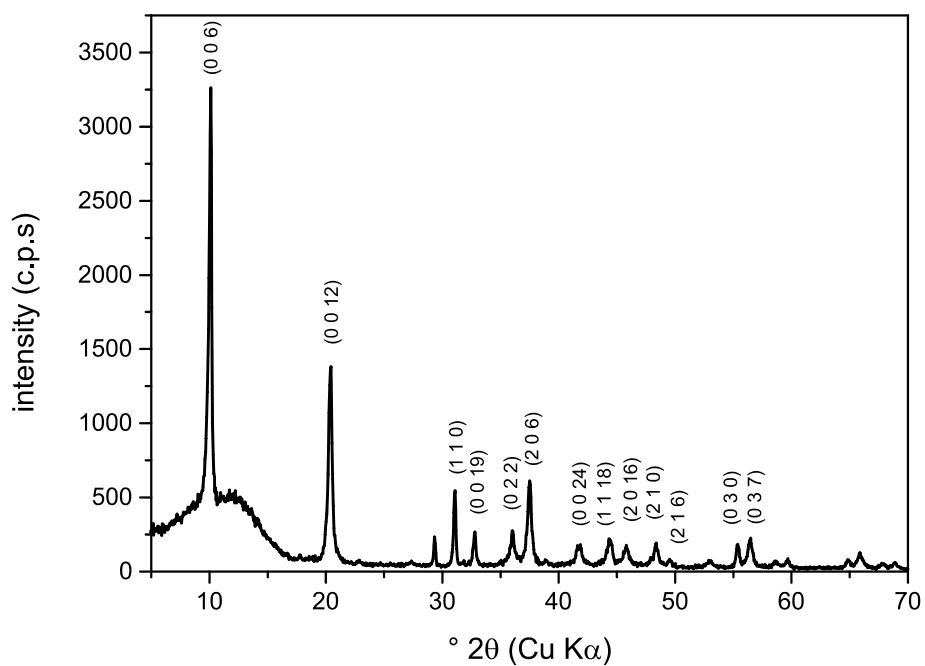


Figure S4. Powder X-Ray diffraction pattern of sample CA-S2O8.

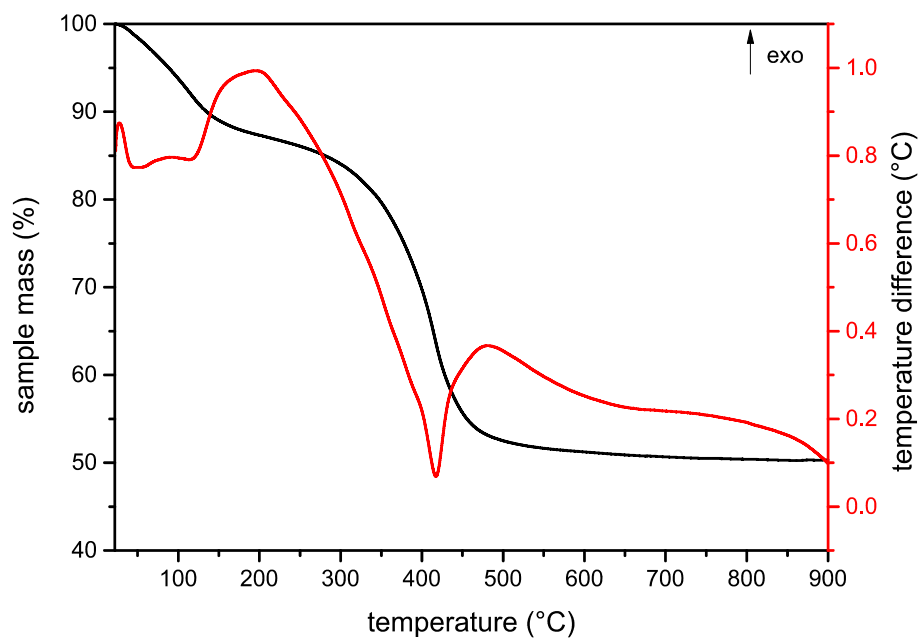


Figure S5. Thermogravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis of sample MA-MnO4.

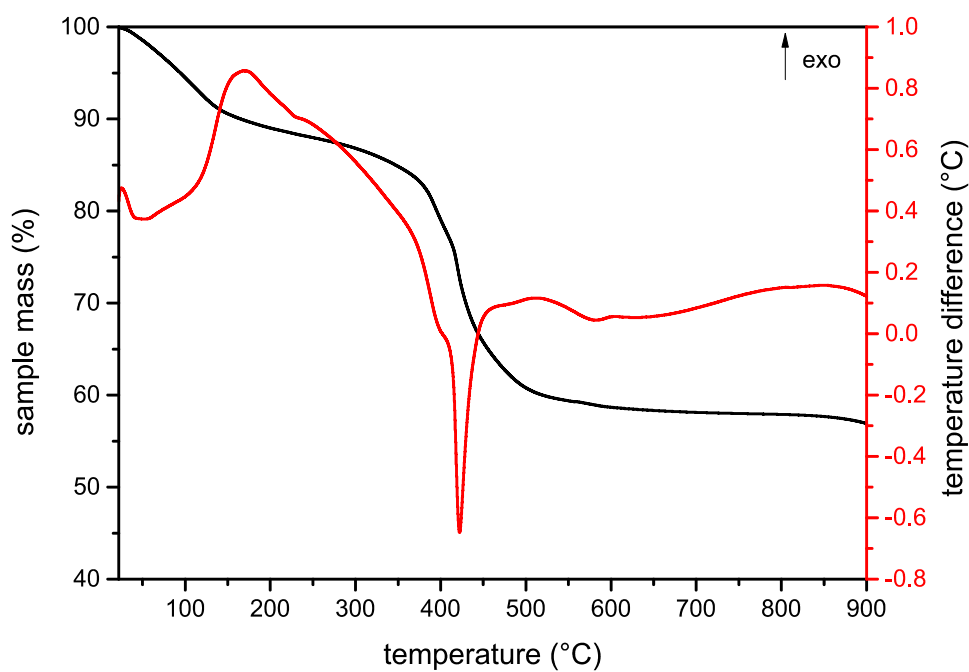


Figure S6. Thermogravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis of sample MA-S2O8.

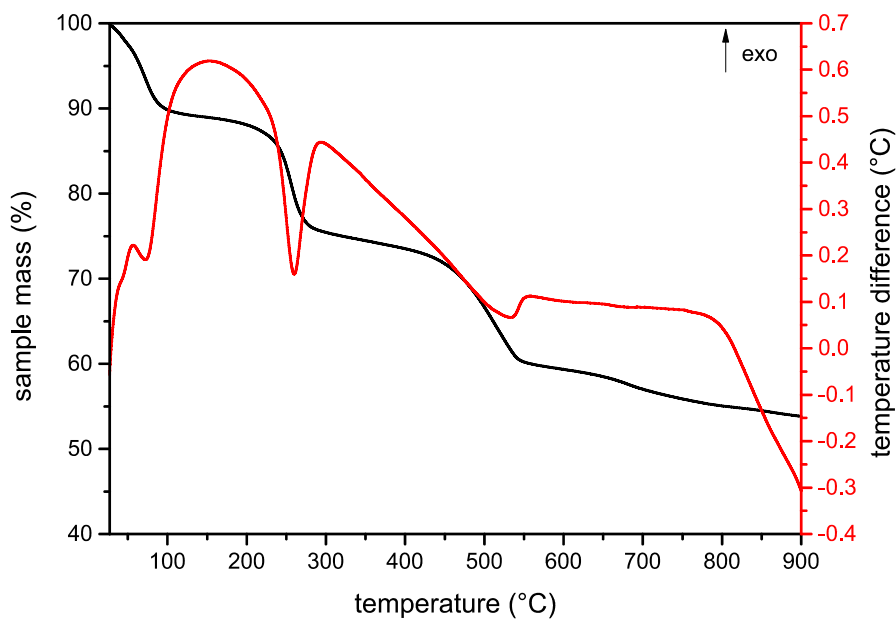


Figure S7. Thermogravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis of sample CA-MnO4.

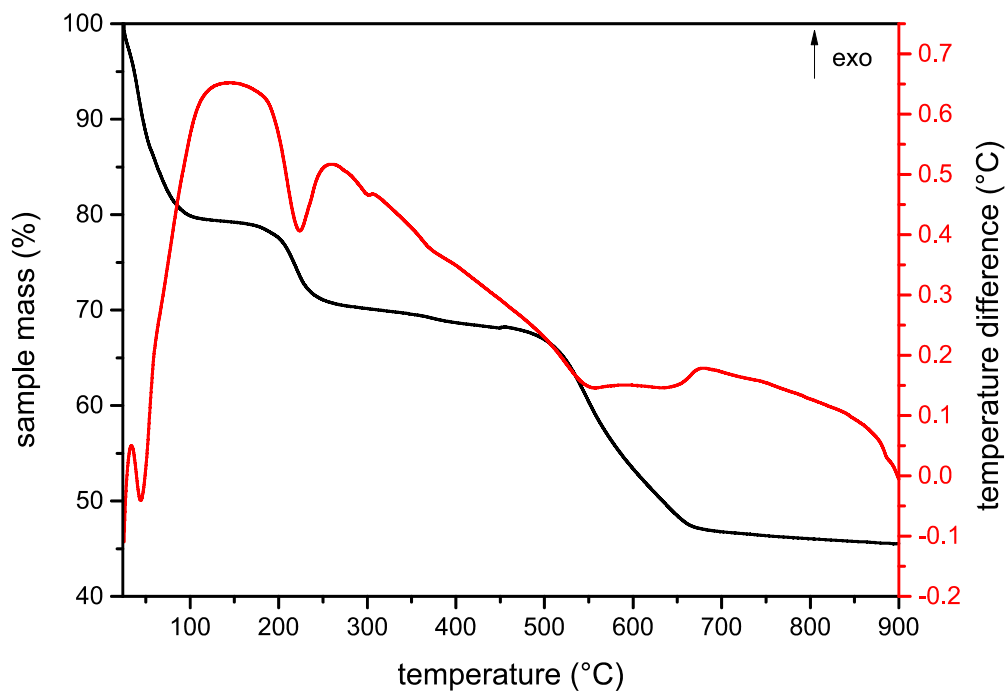


Figure S8. Thermogravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis of sample CA-S2O8.

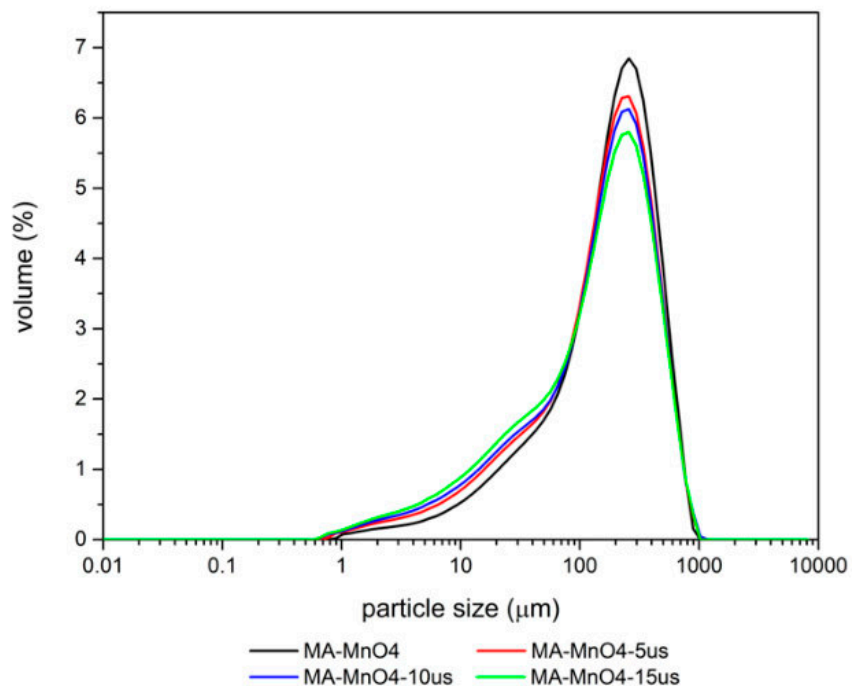


Figure S9. Particle size distribution of sample MA-MnO4 after different times (min) of ultrasound treatment.

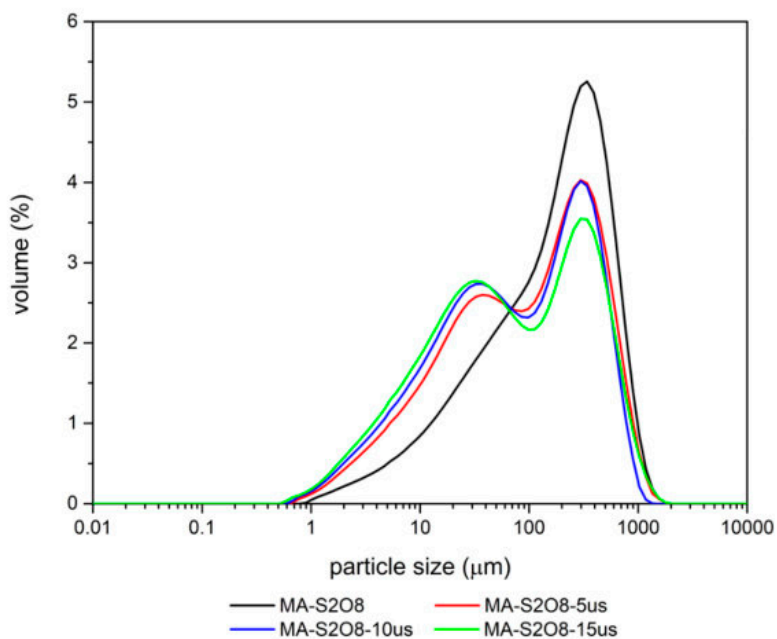


Figure S10. Particle size distribution of sample MA-S2O8 after different times (min) of ultrasound treatment.

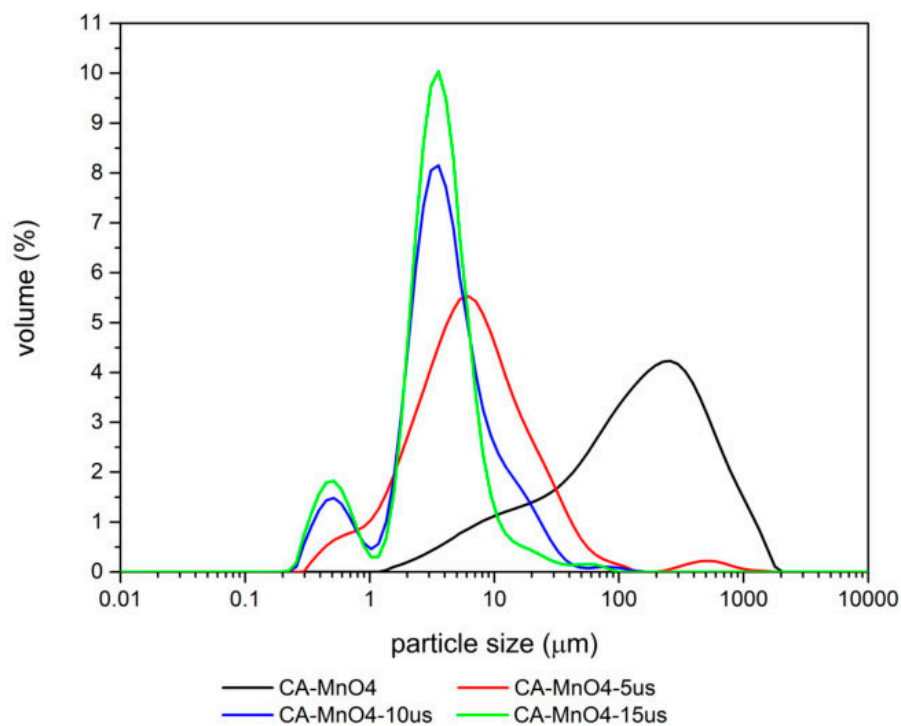


Figure S11. Particle size distribution of sample CA-MnO4 after different times (min) of ultrasound treatment.

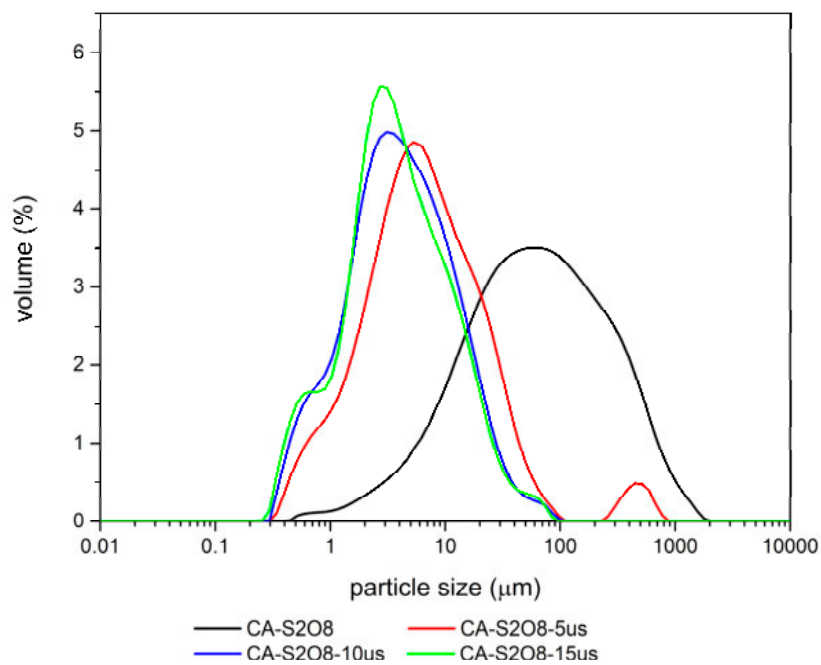


Figure S12. Particle size distribution of sample CA-S2O8 after different times (min) of ultrasound treatment.

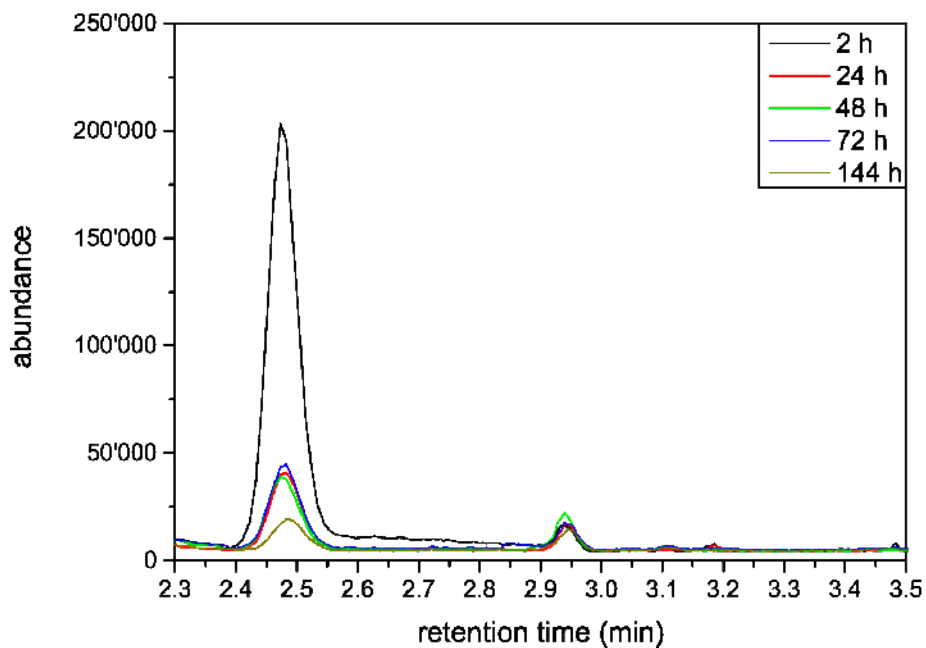


Figure S13. Result of the gas chromatography-mass spectrometry measurements of the batch experiment with 2 g MA-MnO₄ and trichloroethene.

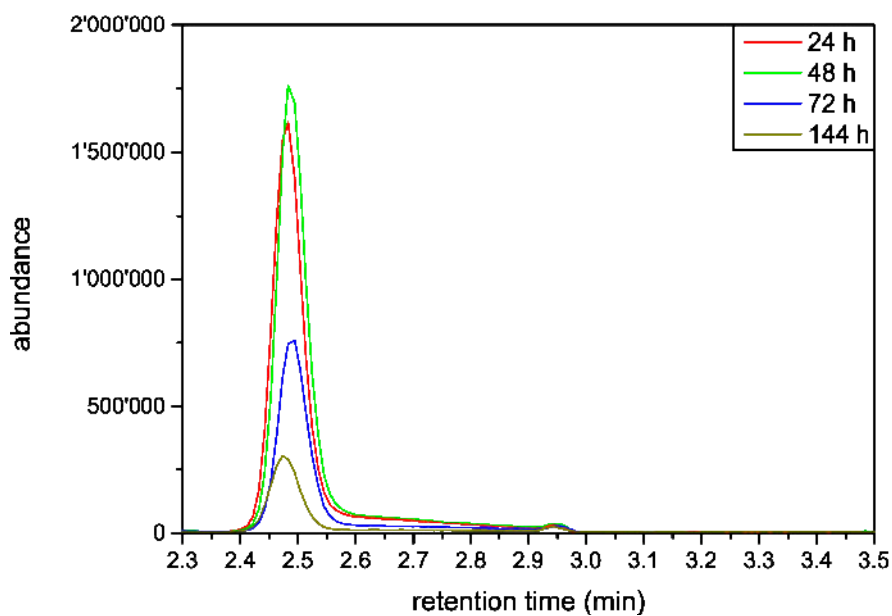


Figure S14. Result of the gas chromatography-mass spectrometry measurements of the batch experiment with 2 g MA-S₂O₈ and trichloroethene.

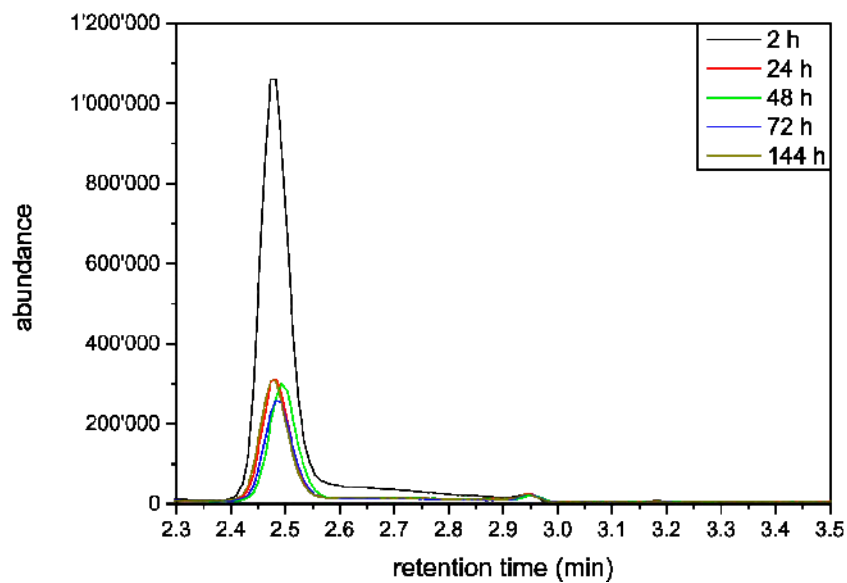


Figure S15. Result of the gas chromatography-mass spectrometry measurements of the batch experiment with 2 g CA-MnO₄ and trichloroethene.

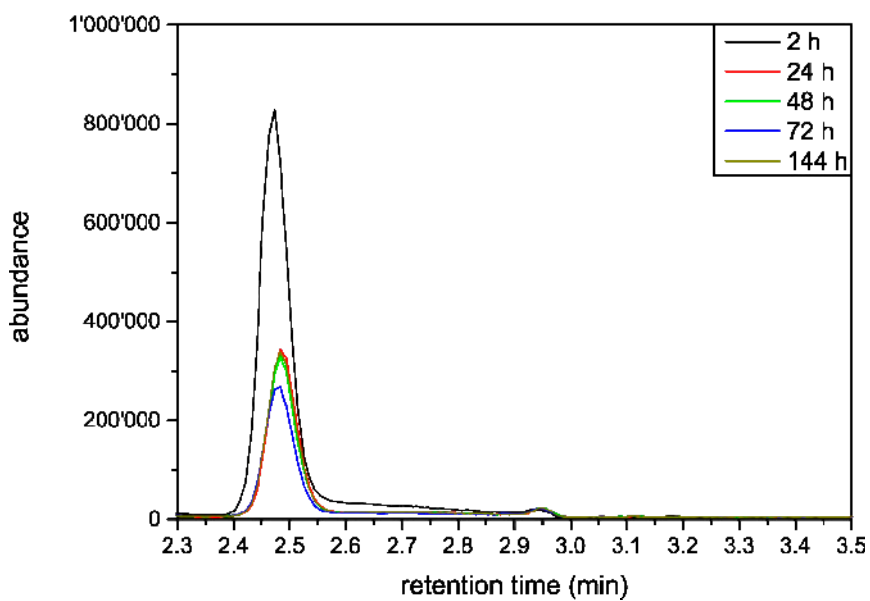


Figure S16. Result of the gas chromatography-mass spectrometry measurements of the batch experiment with 1 g CA-MnO₄ and trichloroethene.

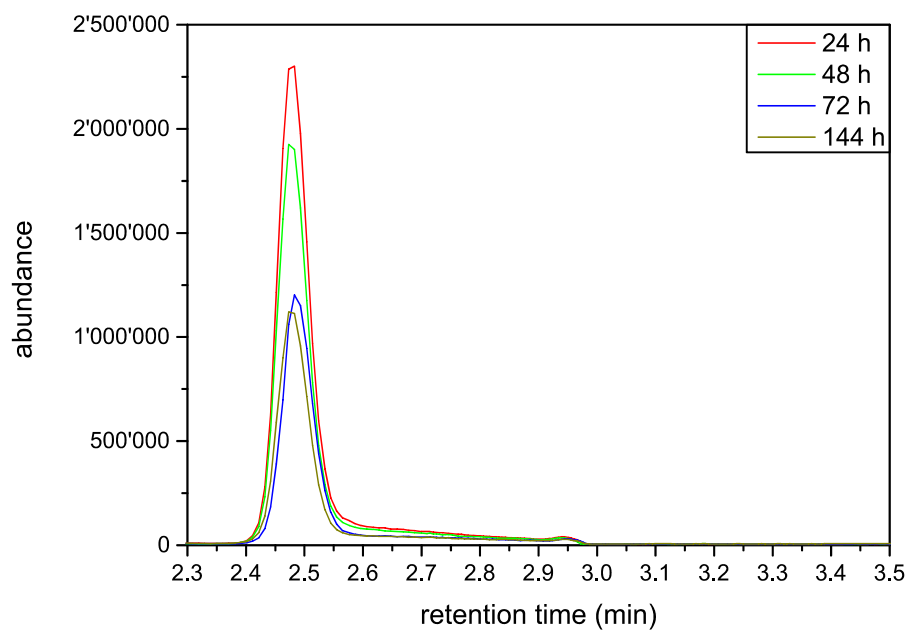


Figure S17. Result of the gas chromatography-mass spectrometry measurements of the batch experiment with 2 g CA-S2O8 and trichloroethene.

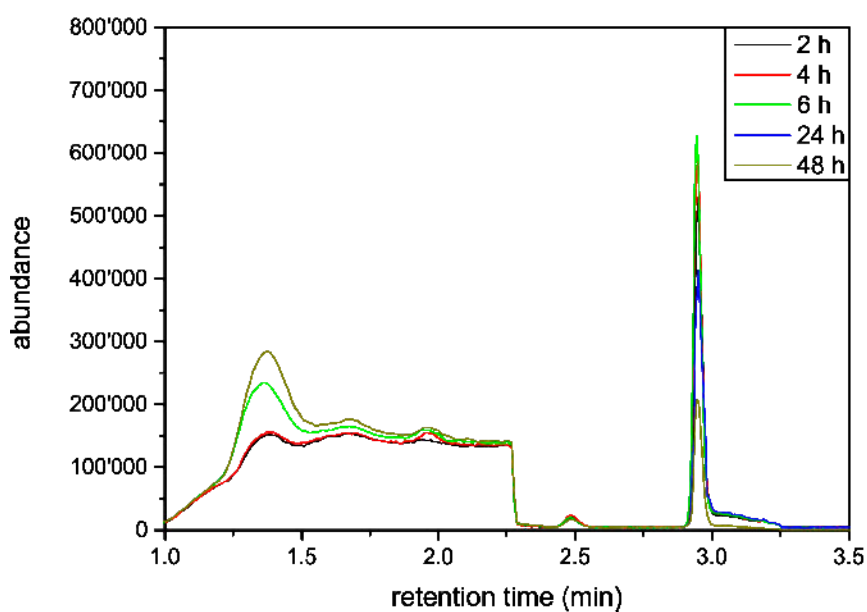


Figure S18. Result of the gas chromatography-mass spectrometry measurements of the batch experiment with 2 g MA-S2O8 and 1,1,2-trichloroethane.

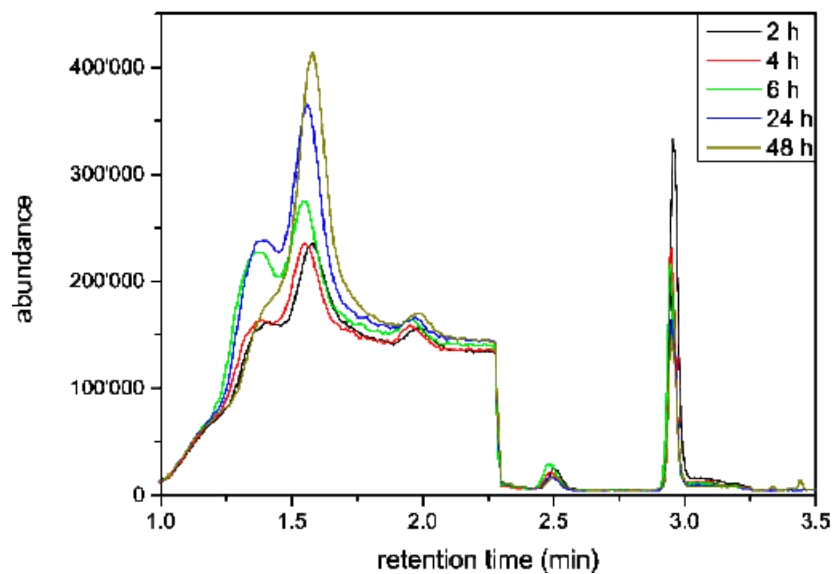


Figure S19. Result of the gas chromatography-mass spectrometry measurements of the batch experiment with 2 g CA-S₂O₈ and 1,1,2-trichloroethane.

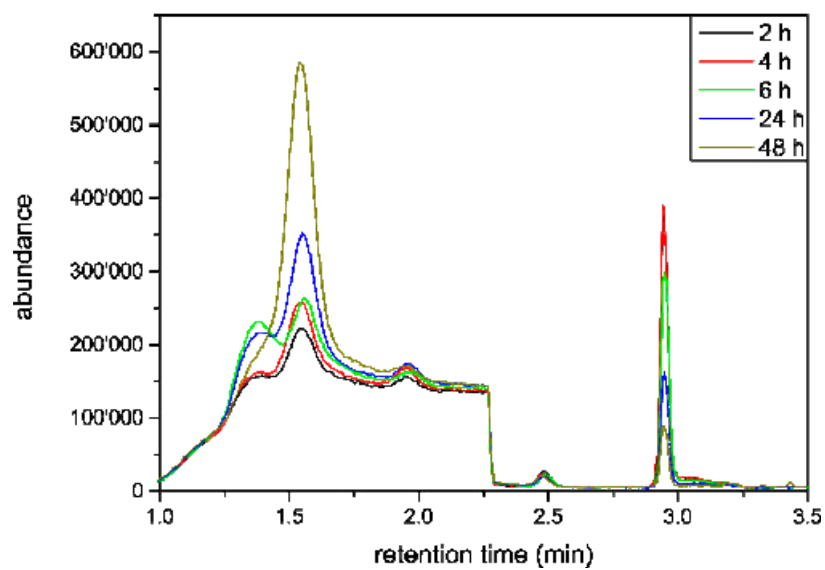


Figure S20. Result of the gas chromatography-mass spectrometry measurements of the batch experiment with 1 g CA-S₂O₈ and 1,1,2-trichloroethane.

Table S1. List of chemicals used within this study.

Chemicals	Chemical Formula	Supplier	Purity
sodium hydroxides, pellets	NaOH	Panreac	98%
Aluminium oxide	Al ₂ O ₃	Fluka	99.99%
Aluminium nitrate 9-hydrate, pure	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	PanReac AppliChem ITW Reactants	min. 98%
Magnesium nitrate 6-hydrate, for analysis	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	PanReac AppliChem ITW Reactants	min. 98%
Calcium nitrate tetrahydrate	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Scharlab	99.5%
Potassium permanganate, puriss. P.a.	KMnO ₄	Sigma-Aldrich	≥ 99.0%
potassium bromide,	KBr	Scharlab	IR spectroscopy grade
Sodium peroxodisulfate	Na ₂ S ₂ O ₈	PanReac AppliChem ITW Reactants	98 %
oxygen, compressed	O ₂	Alphagaz, Air Liquide	> 99.995%
Trichloroethene, reagent grade, stabilized with ethanol (0.49 %)	C ₂ HCl ₃	Scharlab	99.5%
1,1,2-Trichloroethane	C ₂ H ₃ Cl ₃	Arcos Organics	98%

Table S2. Band positions (cm⁻¹) in the FTIR spectra of the permanganate intercalated samples with corresponding assignments.

Band Assignment	MA-MnO ₄	CA-MnO ₄
v(O-H)	3630–3345	3640
v ₁ ,v ₃ (H-O-H)	3630–3345	3485
δ(H ₂ O)	1632	1620
v(NO ₃ ⁻)	1385	1353
v ₁ (CO ₃)		1060
v _{as} (NO ₃ ⁻)		1023
v ₃ (MnO ₄)	904	
v ₃ (MnO ₄)	826	834
δ(Me-OH)		786
v _s (MnO ₄)		786
(Me-OH)	630	
(Me-OH)		589
(Me-OH)		527
(O-Me-O)		446

Table S3. Band positions (cm⁻¹) in the FTIR spectra of the peroxydisulfate intercalated samples with corresponding assignments.

Band Assignment	MA-S2O8	CA-S2O8
$\nu(\text{O-H})$	3575–3395	3640
$\nu_1, \nu_3(\text{H-O-H})$	3575–3395	3478
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1632	1622
$\nu(\text{NO}_3^-)$	1384	1384
$\nu(\text{SO}_3)$	1312	
$\nu(\text{SO}_3)$	1271	
$\nu(\text{SO}_3)$	1115	1111
$\nu_{\text{as}}(\text{S-O-O-S})$	1061	1060
$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$		1022
$\nu_{\text{s}}(\text{S-O-O-S})$	834	836
$\delta(\text{Me-OH})$		785
$\delta(\text{SO}_3)$	685	
$\delta(\text{SO}_3)$	667	
(Me-OH)	640	588, 529
(O-Me-O)	446	423

Table S4. Results of the HS-PTV-GC-MS measurements of batch experiments with TCE as the contaminant. Results of the blank solution are also given.

Sample	Sample Mass (g)	Reaction Time (h)	Concentration TCE (mmol/L)	Concentration TCE (%)	Amount Oxidising Agent Reacted (%)	Oxising Agent : TCE
blank		0	0.400	100.00		
		72	0.244	61		
		144	0.243	61		
MA-MnO4	2	0	0.400	100.00		
		2	0.040	10		
		24	0.008	2		
		48	0.007	2		
		72	0.007	2		
		144	0.007	2	1.3	116:1
MA-S2O8	2	0	0.400	100.00		
		2	0.369	92		
		24	0.341	85		
		48	0.159	40		
		72	0.062	16	0.4–0.9	50:1
CA-MnO4	2	0	0.400	100.00		
		2	0.226	57		
		24	0.063	16		
		48	0.061	15		
		72	0.059	15		
		144	0.053	13	1.0	131:1
CA-MnO4	1	0	0.400	100		
		2	0.169	42		
		24	0.070	17		
		48	0.066	16		
		72	0.054	14		
		144	0.049	12	1.9	66:1
CA-S2O8	2	0	0.400	100.00		
		2	0.384	96		
		24	0.283	71		
		48	0.237	59		
		72	0.228	57	<0.1	41:1

Table S5. Results of the HS-PTV-GC-MS measurements of batch experiments with 1,1,2- TCA as the contaminant. Results of the blank solution are also given.

Sample	Sample Mass (g)	Reaction Time (h)	Concentration TCA (mmol/ L)	Concentration TCA (%)	Amount Oxidising Agent Reacted (%)	Oxising Agent : TCE
blank		0	0.400	100		
		6	0.383	96		
		24	0.319	80		
MA-S2O8	2	0	0.400	100		
		2	0.398	100		
		4	0.347	87		
		6	0.332	83		
		24	0.306	76		
		48	0.279	70	<0.3	50:1
CA-S2O8	2	0	0.400	100		
		2	0.218	54		
		4	0.152	38		
		6	0.139	35		
		24	0.107	27		
		48	0.054	14	1.5	41:1
CA-S2O8	1	0	0.400	100		
		2	0.253	63		
		4	0.251	63		
		6	0.206	51		
		24	0.106	26		
		48	0.054	14	1.4	20:1



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Article

Fluorescing Layered Double Hydroxides as Tracer Materials for Particle Injection during Subsurface Water Remediation

Karen Maria Dietmann ¹, Tobias Linke ², Markus Reischer ^{3,4} and Vicente Rives ^{1,*}

¹ Grupo de Investigación Reconocido-Química del Estado Sólido, Materiales y Catálisis Heterogénea (GIR-QUESCAT), Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca, Spain; kdietmann@usal.es

² Institute of Earth Sciences, Háskoli Íslands, Sturlugata 7, 101 Reykjavík, Iceland; tol5@hi.is

³ Nirás, Sortemosevej 19, 3450 Allrød, Denmark; rei@niras.dk

⁴ Nano-Science Center, Department of Chemistry, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, 2100 Copenhagen, Denmark

* Correspondence: vrives@usal.es

Received: 13 July 2020; Accepted: 10 September 2020; Published: 16 September 2020



Abstract: Nowadays, the contamination of groundwater and soils by highly hazardous and toxic chlorinated solvents is a global issue. Over the past years, different remediation strategies have been developed, involving injection of reactive solutions and/or particles. However, a major difficulty is the monitoring of injected particles during the injection and after secondary mobilisation by groundwater flow. This study is focussed on the development of directly traceable particles by combining fluorescein with Layered Double Hydroxides (LDHs). We present here the facile and easily tuneable synthesis of fluorescing LDHs (Fluo-LDH) via co-precipitation under supersaturation conditions. Their ability to mimic particle sizes of previously studied reactive LDHs, which proved to be able to adsorb or degrade chlorinated organic solvents from aqueous solutions, was investigated as well. Tests using a novel Optical Image Profiler (OIP) confirmed that the fluorescent LDHs can be easily detected with this tool. Even LDHs with the lowest amount of fluorescent dye were detectable. Together with the use of an OIP, which is capable of exciting the fluorescent material and collecting real-time pictures, this can provide a new, efficient, and cost-effective method for in situ tracing of injected particles in the subsurface.

Keywords: LDHs; fluorescent dye; Optical Image Profiler (OIP); in situ remediation; chlorinated organic solvents

1. Introduction

In recent years, the removal of chlorinated organic solvents, which can deeply penetrate aquifers, accumulating in the sub-surface as lenses of highly hazardous and toxic pollutants [1,2] from groundwater and soil, has become a major problem. Many laboratory- as well as field-scale studies exist considering different reaction pathways between reactants and the target contaminant, such as immobilization of contaminants [3–9] or in situ degradation of target contaminants into less hazardous or even non-hazardous substances [10–18]. Thereby, a major difficulty is the monitoring of reactants during the injection and after secondary mobilisation by groundwater flow. Their behaviour in the sub-surface is usually estimated based on data gathered about contaminant transport behaviour and source zone geometries [12,19]. So far, only a few methods for direct particle detection exist, e.g., via magnetic susceptibility measurements, which are only applicable for a limited group of commonly available materials, such as iron-containing particles. In recent years, development was

focussed on the production of fluorescing particles allowing the direct traceability of a broader group of particles in the subsurface after injection. One promising example was presented by Gillies et al. [20]. Detection of these novel particles can be achieved by using and/or adapting already existing systems to detect different kind of tracers, or tools to detect induced fluorescence of aquifer contamination by non-aqueous phase liquids; these are the Ultra-violet Optical Screening Tool (UVOST[®]) and Tar-Specific Green Optical Screening Tool (TarGOST[®]) from Dakota Technologies Inc. (Dargo, ND, USA) [21,22], the Rapid Optical Screening Tool (ROST[™]) from Fugro Geoscience Inc. (Houston, TX, USA) [23,24], and the Optical Image Profiler (OIP)-UV and OIP-G from Geoprobe Systems[®]; Kejr Inc. (Salina, KS, USA) [25,26].

The study presented here is focussed on the development of traceable particles by combining fluorescein, a commonly used, cheap, non-toxic, and non-harmful fluorescent dye, with hydrotalcite- and hydrocalumite-like Layered Double Hydroxides. Please refer to previously published studies of the authors for a detailed description of the structure of the materials used here [8,14]. In recent years, Layered Double Hydroxides (LDHs) with intercalated fluorescent dyes have been widely studied and commonly synthesised via ion exchange [27–29] and reaction-diffusion [30] routes. Here we present the facile and easily tuneable synthesis of fluorescing LDHs (Fluo-LDH) via co-precipitation under supersaturation conditions. LDHs related to the hydrotalcite sub-group were synthesised using Mg²⁺ and Al³⁺ with a molar ratio of 3:1 and are subsequently referred to as Mg,Al-LDHs; those related to the hydrocalumite-group are built up by Ca²⁺ and Al³⁺ in a 2:1 molar ratio and are subsequently called Ca,Al-LDHs. Pre-tests revealed that the resulting particle size, one of the most important features of particles when it comes to injections, of the fluorescent particles studied here can easily be tuned by adjusting the synthesis parameters.

Further studies were carried out to compare the fluorescent LDHs presented here with previously studied reactive LDHs, which proved to be able to absorb and thus immobilize [8] or degrade [14] chlorinated organic solvents from aqueous solutions. To assess the potential traceability of the synthesised fluorescent LDHs in the subsurface, tests were carried out using an OIP-G system (Geoprobe Systems[®]), which is a novel tool developed for inducing fluorescence on contaminations caused by large polyaromatic hydrocarbon like creosote, coal tars, oils and fuels [26].

The aim of this study was to develop directly traceable particles for in situ remediation strategies involving the co-injection of remediating particles or solutions with tracer agents, which, in the case of particle injection, might show different transport behaviour in the subsurface. The goal was to synthesise easily adjustable fluorescing particles, which would show similar transport properties as the reactive particles. Using the novel OIP would allow the post-injection detection of reactive materials in the subsurface, as this device is able to excite fluorescent materials, take in situ pictures, and carry out in situ measurements in the subsurface in real time. The novel method studied here would combine the traceability of particles with the in situ real-time injection of reactive particles offering an efficient and cost-effective approach to directly detect injected materials in the subsurface.

2. Materials and Methods

2.1. Preparation of Samples

All studied samples were synthesized by the co-precipitation method under supersaturation conditions [31] using sodium hydroxide (NaOH) as the precipitation agent. Chemicals were received from various suppliers with a minimum purity of 95% and were used without further treatment. A complete list can be found in the supplementary section (Table S1). Carbonation of the samples by atmospheric CO₂ was avoided by preparing solutions with decarbonated water, boiled, and bubbled with nitrogen, and maintaining a nitrogen atmosphere during all synthesis and aging steps. Syntheses of the Ca,Al-samples were carried out in a glove box under nitrogen atmosphere to further minimize the influence of atmospheric CO₂. All syntheses were carried out at room temperature and a pH of 9 (Mg,Al-sample) or pH of 11 (Ca,Al-LDH samples), which was kept stable by the addition of 1M

NaOH using a pH burette (24, Crison). A 1M solution containing the metal cations (molar ratios $Mg^{2+}/Al^{3+} = 3:1$; $Ca^{2+}/Al^{3+} = 2:1$) was dropwise added at a constant rate of 1 mL/min, using a peristaltic pump, to 100 mL of an aqueous solution containing different amounts of the fluorescein disodium salt. After completing the addition, the samples were aged in the parent solution for 1 day (Mg,Al-LDH) or six days (Ca,Al-LDHs) at room temperature under constant magnetic stirring. Based on the literature [32–36] and our previous results about the synthesis of the materials studied here [8,14,37–39], different aging times were selected to optimize the procedure. The literature confirms the successful synthesis of rather well-formed hydrotalcite-like structures using aging times shorter than 24 h [8,32,33]. Usually, the synthesis of LDHs, following the co-precipitation route, is carried out at higher temperatures [34,35]. However, high temperatures during the synthesis of Ca,Al-LDHs can favour the production of undesired side products, such as hydrogrossular [36–39]. Thus, all syntheses of the Ca,Al-samples were carried out at room temperature, but with a longer aging time. After the aging process, all samples were centrifuged and washed with decarbonated, distilled water and dried in an oven in open air at 45 °C for 24 h.

Before starting the synthesis, the anion solution, containing distilled water and fluorescein disodium salt, showed a yellowish–greenish fluorescence typical for low concentrated fluorescein solutions. By adding the cations, the fluorescence disappeared and the final LDH slurry, directly after synthesis, showed a milky, dark yellow–orange colour. Afterwards, the LDH slurry was evenly distributed into four glass containers and centrifuged to separate the solid from the solution. This process removed any weakly adsorbed fluorescein from the sample. Only the LDH phase showed this dark yellow–orange colour. The separated, supernatant solution was clear and showed no visible fluorescence.

Based on pre-tests, that were carried out to reveal the smallest traceable amounts of fluorescein dye using available lab equipment as well as field equipment, it was decided to incorporate into the sample only very small amounts of fluorescein. Thus, intercalation of the fluorescent dye into the structure of the LDHs was not expected, but instead an external adsorption of the fluorescent dye onto the surface of the LDHs was considered more likely.

Four samples with different amounts of fluorescein were synthesized. Samples were labelled regarding the composition of the main layer as either MA-fluoX or CA-fluoX, with X indicating the percentage of the stoichiometric amount of fluorescein disodium salt used for the synthesis of the specific LDH. For instance, CA-fluo1 corresponds to a Ca,Al-LDH sample for which 1% of the stoichiometric amount, needed to balance the net-positive charge of the main layers of the LDHs, of fluorescein disodium salt was used.

2.2. Methods

The chemical composition of the studied samples was determined using an inductively coupled plasma optical emission spectrometry. The crystalline phases were identified with powder X-ray diffraction. Thermal studies were performed on all synthesised samples. Furthermore, Fourier transform infrared spectrometry was carried out to identify characteristic absorption bands. Specific surface area was characterized by nitrogen adsorption at –196 °C and evaluated based on the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method [40]. Particle size distribution using laser diffraction was carried out to calculate the particle size of all synthesised samples. Calculations were based on the Fraunhofer and Mie theory [41,42]. All used methods are described in detail in previously published studies by the authors [8,14].

2.3. Detectability of Fluorescent LDHs Using an Optical Image Profiler

On site pre-tests of the synthesized samples were carried out at a test site in Denmark. To simulate the tracing of injected particles they were placed in synthetic ground water as well as in a sandy medium and their fluorescence was evaluated using an OIP-G system (Geoprobe Systems®). The system uses a high intensity light emitting diode as a light source emitting at a wavelength of 520 nm. A portion of

5 mg of the particles were filled in quartz cuvettes and suspended in 4 mL of synthetic groundwater containing 120 mg/L Ca^{2+} , 20 mg/L Mg^{2+} , 20 mg/L Na^+ , 340 mg/L HCO_3^- , 30.8 mg/L Cl^- and 99 mg/L SO_4^- with a pH value of 8. Additionally, two measurements were done by adding some clean quartz sand (>96 wt% SiO_2 , geometric mean grain size from 0.18 to 0.71 mm) to the particle–groundwater mixture to simulate subsurface conditions. The cuvettes were put in a black non fluorescent cuvette holder, to exclude ambient light during the measurements, and placed together directly on the measurement window of the OIP equipment to achieve the best possible results. A detailed description about the OIP and the corresponding methodology has been previously reported by one of us [43].

3. Results and Discussion

3.1. Characterisation of Synthesised Materials

3.1.1. ICP-OES

Element chemical analysis data for Ca, Mg, Al, and Na for all synthesised samples are given in Table 1; the calculated Ca/Al and Mg/Al molar ratios are also included. Sodium was analysed to reveal possible impurities of the synthesised samples due to insufficient washing of the samples.

Table 1. Element chemical analysis data (% *w/w*) of the synthesised samples and molar ratios of layer cations. All values rounded to two decimal places.

Sample	Ca	Mg	Al	Na	Mg/Al	Ca/Al
MA-fluo2		20.86	8.44	0.62	2.74	
CA-fluo2	12.11		4.52	0.65		1.80
CA-fluo1	12.00		4.72	0.78		1.71
CA-fluo0.2	12.61		5.05			1.68

The metal cation molar ratios were somewhat lower than the expected ones, according to the stoichiometry of the reagents used in the reaction media. The Mg/Al molar ratio of sample MA-fluo2 was close to the pursued value of three with a deviation of 8%. The Ca/Al molar ratio of the Ca,Al-LDH samples was close to the expected value of two, while sample CA-fluo0.2 showed a maximum deviation of 15%. Nevertheless, these values were acceptable within the scope of this study and in the range that is usually accepted to yield well-defined hydrotalcite- and hydrocalumite-like structures [44,45]. As the amount of fluorescein used was well below the stoichiometric value to balance the positive charge in excess in the brucite-like layers, other anions, such as nitrate ions, from the original salts used to prepare the samples, were expected to be intercalated to balance the net positive charge of the main layers.

3.1.2. Powder X-ray Diffraction

All studied samples showed diffraction patterns typical for layered double hydroxides with the hydrotalcite- and hydrocalumite-like structures.

The pattern for sample MA-fluo2 (Figure 1, top) shows a first peak at 10.3° (2θ) (d-spacing = 8.5 Å), which was caused by reflections of the (003) planes in the hydrotalcite-like structure with a rhombohedral 3R stacking of the main layers [27,44]. Here, the lattice parameter *c* corresponded to three times the d-spacing value of this peak ($c = 25.63$ Å). Lattice parameter *a* corresponded to twice the d-spacing value of the peak at 60.7° (2θ), which was caused by reflections by the (110) planes. Although the intensity of the diffraction due to (110) planes seemed to be abnormally intense, there are previous reports in the literature where this peak was also very intense [46–48]. Spacing of peak (110) corresponded to one half of the average distance between two neighbouring atoms in the main layers. Compared to data published for carbonate intercalated hydrotalcite [8,44], the natural analogue, the value obtained here

for lattice parameter a was in very good agreement, and lattice parameter c was slightly larger than that of the carbonate analogue indicating a slightly increase in the interlayer spacing.

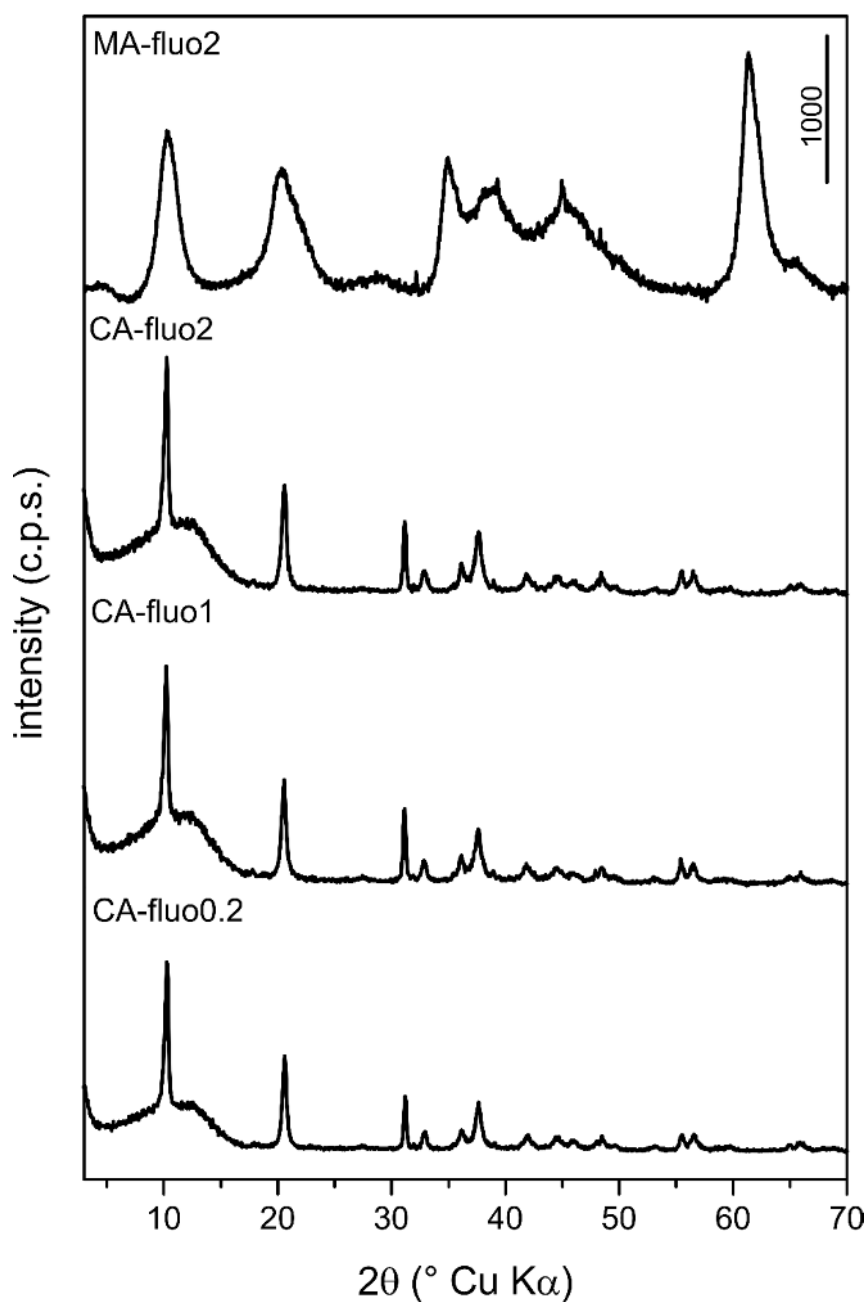


Figure 1. Powder X-ray diffraction patterns of the fluorescein samples.

The peaks recorded in this diffraction pattern fit rather well to those of a nitrate-intercalated Mg,Al-LDH; only the very weak and broad peak around 5° (2θ) could not be ascribed to this phase. The literature [27,29] reported an interlayer spacing for fluorescein intercalated LDHs of 12 or 17 Å, corresponding to first peaks at 7° (2θ) or 5° (2θ), respectively.

The fluorescein molecule is almost planar, and has a triangle shape, with a base length of 10.87 Å and a height of 8.64 Å. The width of a brucite-like layer is ca. 4.8 Å [44,49,50] and the spacing found for the diffraction by the (003) planes was somewhat larger than the sum of both values, so we could tentatively conclude that the peak at 5° (2θ) might be caused by a phase with intercalated dianionic fluorescein. The most probable orientation of dianionic fluorescein within the interlayer of LDHs is still

a point of discussion and different theories were recently proposed by various research groups [27,29]. They report an interlayer distance of 12 Å [29] or 16.5 Å [27] caused by intercalated dianionic fluorescein arranged in a bilayer. If the peak at 5° (2θ) is caused by a dianionic fluorescein intercalated phase, the resulting interlayer spacing of 17.5 Å would be in very good agreement with the value reported by Lee et al. [29]. Due to the very small concentration of fluorescein in the solid mixture, only the most intense peak, caused by diffraction on (003) planes at 5° (2θ), was recordable.

PXRD patterns of the fluorescein containing Ca,Al-LDHs (Figure 1) are very similar to each other. All of them showed a first peak at ca. 10° (2θ), (d-spacing = 8.6 Å) which here corresponded to reflections by the (006) planes of hydrocalumite-like structure with a rhombohedral 6R stacking of the main layers [45,51]. Consequently, lattice parameter *c* here corresponded to six times the spacing of this first peak. The gathered values of the studied Ca,Al-LDHs were very similar indicating no significant structural differences due to the presence of different amounts of fluorescein in the sample. Lattice parameter *a* of the synthesised Ca,Al-samples differed significantly from that of the Mg,Al-sample. Due to the insertion of the larger calcium cation, the main layer of the resulting LDHs was slightly deformed as the distances between neighbouring atoms were increased [45,51]. The studied Ca,Al-samples showed a value of ca. 5.75 Å, which was in very good agreement with values reported in the literature (5.72 Å) [45,52]. It must be mentioned that all Ca,Al-samples showed a broad peak in the range of the first peak indicating stacking faults in the samples [53]. Similarly to the Mg,Al-samples, the *c* values of the Ca,Al-samples were slightly increased compared to the literature values reported for natural analogues (11.4° (2θ), 7.7 Å) [45,52] indicating an increased extension of the interlayer space. It should be noticed again that the values calculated here for the interlayer spacings do not fit to those published by Costantino et al. [27] and Lee et al. [29] for fluorescein intercalated hydrotalcite-like materials. On the contrary, those values are in very good agreement with values reported by Tanaka et al. [28] for Mg,Al-LDHs with very low amounts of intercalated fluorescein. Tanaka and colleagues postulated that low amounts of fluorescein can either be intercalated as the dianionic form and oriented as a monolayer in the interlayer of the LDH or be adsorbed on the external surface of the LDH [28]. Both variations would lead to interlayer spacings similar to that of the compared natural analogues or nitrate LDHs, as observed in the Ca,Al-samples studied here. Due to the similarity between the position of the main peak (001) of a nitrate intercalated Ca,Al-LDH with externally adsorbed fluorescein, and a Ca,Al-LDH with low content of fluorescein in the interlayer, as described by Tanaka et al. [28], a clear distinction between the two types is not possible with PXRD.

The PXRD pattern of the synthesised samples showed rather broad peaks for sample MA-fluo2, but very sharp, more intense ones, for Ca,Al-LDH samples, indicating different crystallite sizes. Calculated crystallite sizes of the studied sample are included in Table 2. Calculations were based on the Scherrer equation [54] and carried out on the first peak of each sample, as this corresponds with the maximum spacing of the LDH in *c*-direction. In other words, the values reported in this table correspond to the length of the crystallites in the direction perpendicular to the layers.

Table 2. Lattice parameters (Å) and average crystallite size (*D*, Å) of the synthesised samples.

Sample	<i>a</i>	<i>c'</i>	<i>c</i>	<i>D</i>
MA-fluo2	3.05	8.54	25.63	130
CA-fluo2	5.73	8.58	51.49	790
CA-fluo1	5.75	5.67	51.99	735
CA-fluo0.2	5.74	8.62	51.73	1040

To achieve sufficiently crystalline, easily characterizable materials, longer aging times were selected based on information given in the literature and our previous studies regarding the synthesis of these materials [8,14,32,33]. In case of a potential injection, shorter aging times should be selected to produce particles of smaller sizes; those are supposed to be more reactive and less time consuming with respect to the economic aspects regarding an upscaling of the synthesis procedure. The different

crystallite sizes of the samples are supposed to be a result of different aging times used for the Mg,Al-sample (one day) and the Ca,Al-samples (six days).

3.1.3. Thermal Analysis and Evolved Gas Analysis

All synthesised samples were studied regarding their thermal stability using thermogravimetry (TG) coupled with differential thermal analysis (DTA). Mass spectrometry (MS) was simultaneously used to analyse the gases released during the heating process. All curves are included in the Supplementary Material Section (Figures S2–S5), and those for sample MA-fluo2 are given as an example in Figure 2.

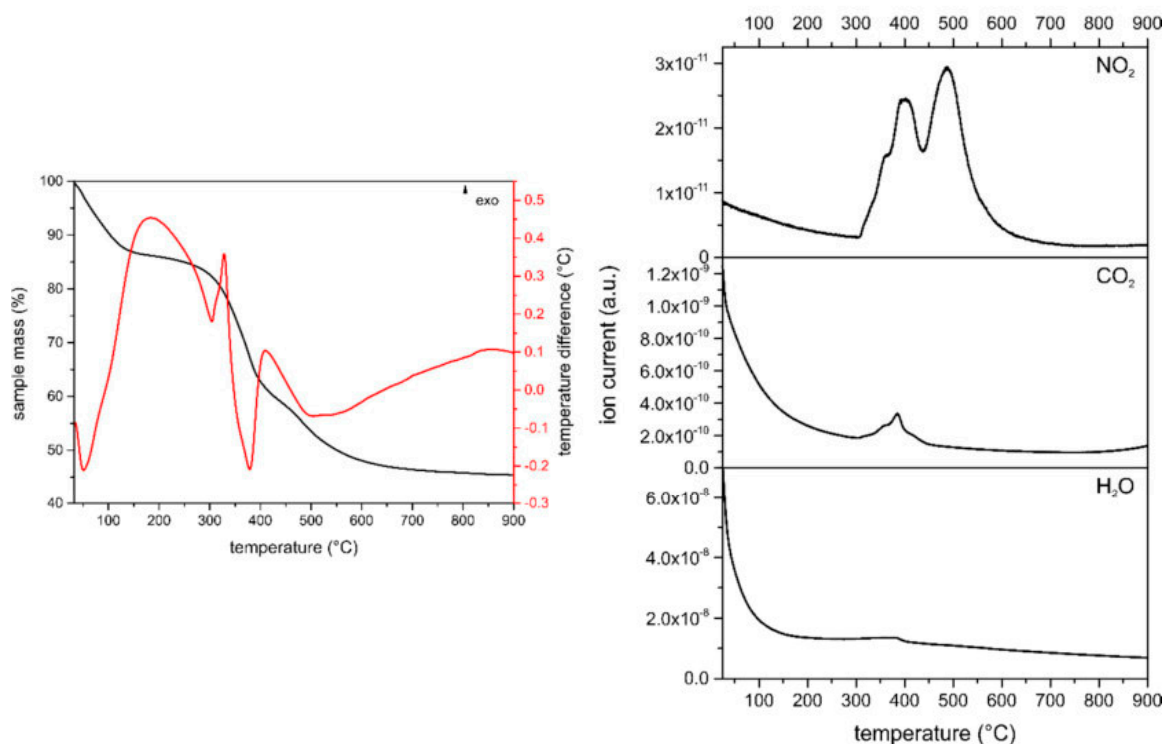


Figure 2. Thermogravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis-Mass Spectrometry (TG-DTA-MS) of sample MA-fluo2.

Results of the synthesised samples revealed a stepwise thermal decomposition resulting in four mass loss events, as expected for layered materials related to hydrotalcite- and hydrocalumite-like structures [55]. Table 3 summarizes the recorded mass losses as well as the evolving gases of each thermal event for the studied samples.

For all studied samples, the first mass loss could be assigned to the removal of physisorbed water on the external surface of the LDH and of the interlayer water. The DTA curves revealed very intense endothermic peaks for the Mg,Al-sample and medium intensity endothermic peaks for the Ca,Al-samples in the same temperature range. Surprisingly, the peak for the mass-to-charge-ratio (m/z) of 18 (H_2O^+) was only recorded in the MS spectra of the Ca,Al-LDH samples, but only as a very weak peak for sample Mg,Al-LDH. Upon increasing the temperature, the behaviour of the Mg,Al-LDH and Ca,Al-LDH samples was quite different and will thus be described separately.

A second mass loss was recorded between 195 ° and 420 °C for sample Mg,Al-LDH, due to the decomposition of the interlayer phases and the condensation and loss of hydroxyl groups from the main layer as water molecules, as confirmed by the MS spectrum. MS peaks were recorded at $m/z = 18$ (H_2O^+), CO_2 ($m/z = 44$, CO_2^+), and NO_2 ($m/z = 46$, NO_2^+). The NO_2 was caused by the decomposition of interlayer nitrate. The peak due to CO_2 might be caused by the decomposition of the small amount of fluorescein existing in this sample, as under oxidic conditions, this would lead to the evolution of CO_2 and water vapour, which was detected as well. This finding agrees with the results of the

PXRD (Section 3.1.2) and FTIR (Section 3.1.4) measurements. The MS spectra together with the DTA diagram, which showed two endothermic events in the discussed temperature range, indicated a stepwise process involving several reactions. Upon increasing the temperature up to 640 °C a third significant mass loss occurred which was, as seen in the MS spectrum, due to the continuing release of the intercalated nitrate species. There, a slightly larger peak for NO₂ was recorded compared to that in the previously discussed temperature range. A last, and very small, mass loss was recorded above 640 °C. It can be assumed that this corresponds to a release of gases, which were already formed at the beginning of the decomposition but occluded within the solid and released only at very high temperatures [56]. Decomposition of fluorescein in a combustion process should give rise to an exothermic effect, but due to the small amount of fluorescein in the sample and probably, to the fact that the process should take place in a broad temperature range, such an exothermic effect was not recorded, or it might be cancelled by the stronger endothermic effects.

Table 3. Mass losses and gases released at each event during the thermal decomposition of the studied samples.

Sample	Event	Mass Loss (%)	Temperature Range (°C)	Evolved Gases
MA-fluo2	I	14.0	25–195	H ₂ O
	II	25.7	195–423	CO ₂ , H ₂ O, NO ₂
	III	13.1	423–641	NO ₂
	IV	1.7	641–900	
	Total	54.5	25–900	
CA-fluo2	I	10.0	25–125	NO ₂ , H ₂ O
	II	12.6	125–309	H ₂ O
	III	19.7	309–620	NO ₂
	IV	4.2	620–900	CO ₂
	Total	46.5	25–900	
CA-fluo1	I	10.0	25–148	H ₂ O
	II	13.0	148–348	H ₂ O
	III	19.0	348–615	NO ₂
	IV	5.8	615–900	CO ₂
	Total	47.8	25–900	
CA-fluo0.2	I	10.6	25–125	H ₂ O
	II	15.5	125–352	H ₂ O
	III	20.9	352–624	NO ₂
	IV	4.9	624–900	CO ₂
	Total	51.9	25–900	

For the Ca,Al-LDH samples a second mass loss was recorded up to 350 °C, which, in contrast to the aforementioned Mg,Al-LDH sample, was only caused by condensation of the main layer hydroxyl groups leading to water vapour formation; weak peaks for $m/z = 18$ (H₂O⁺) were recorded in the MS spectra. The DTA curves showed medium intensity endothermic events in this temperature range. Upon increasing the temperatures up to 625 °C, a third mass loss occurred, which could be assigned to the release of the intercalated nitrate species as evidenced in the MS spectra by a rather large peak for NO₂ ($m/z = 46$, NO₂⁺). Contrary to the discussed release of the nitrate species from sample MA-fluo2, both the MS spectra as well as the DTA curves revealed that the nitrate species were released from the Ca,Al-LDH samples in a single event. During the fourth and last mass loss event, at temperatures above 620 °C, the MS spectra of the studied Ca,Al-samples showed peaks for CO₂ ($m/z = 44$, CO₂⁺), which were most likely a result of the decomposition of the fluorescent dye, although the expected peak due to water release was not recorded.

The calculated formulas of the studied compounds, which were based on the results of the TG-DTA-MS analyses, are given in Table 4. The content of magnesium, calcium, and aluminium were calculated based on the results of the ICP-OES analyses (see the raw data in Table 1). The water content

in the interlayer was calculated from the results of the thermal analyses of the solids. The nitrate content included was calculated based on the electrical balance between the main layers and the interlayer.

Table 4. Chemical formulae of the synthesized samples. All values rounded to two decimal places.

Sample	Chemical Formula
MA-fluo2	$[\text{Mg}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_{0.13}\cdot 0.93\text{H}_2\text{O}$
CA-fluo2	$[\text{Ca}_{0.64}\text{Al}_{0.36}(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_{0.18}\cdot 0.74\text{H}_2\text{O}$
CA-fluo1	$[\text{Ca}_{0.63}\text{Al}_{0.37}(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_{0.18}\cdot 0.74\text{H}_2\text{O}$
CA-fluo0.2	$[\text{Ca}_{0.63}\text{Al}_{0.37}(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_{0.18}\cdot 0.80\text{H}_2\text{O}$

3.1.4. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

All synthesised samples were studied using FTIR spectroscopy. All spectra showed absorption bands that are typical for layered hydroxalcite- and hydrocalumite-like materials. These bands are caused by vibrations of the hydroxyl groups in the main layers and the interlayer, the intercalated anions, and lattice vibrations in the main layers [57–61]. The spectrum of sample MA-fluo2 is shown in Figure 3; spectra of all samples are included in the Supplementary Materials section (Figures S6–S9).

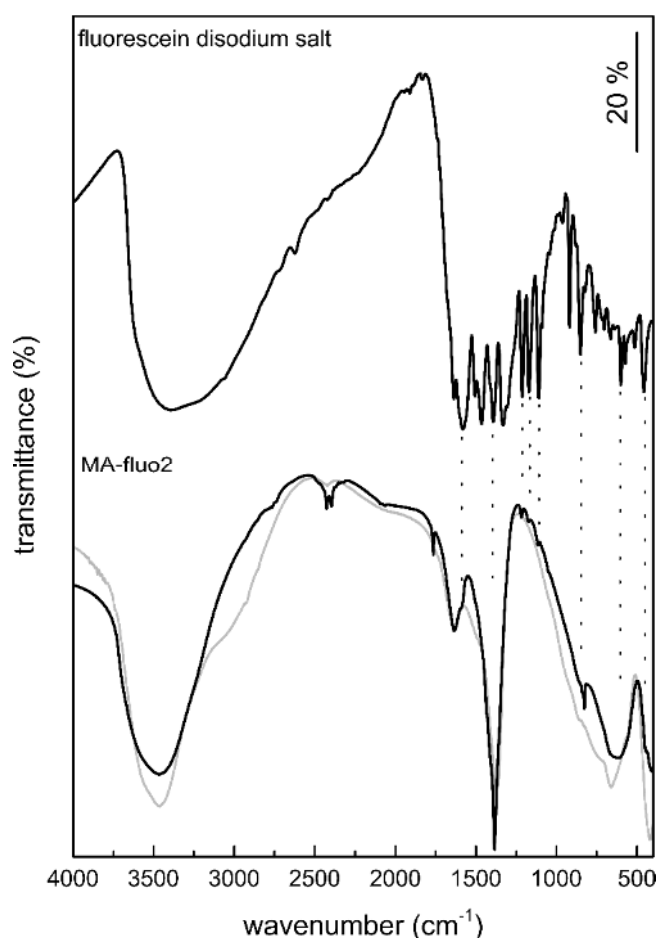


Figure 3. FTIR spectra of the fluorescein disodium salt (top) and sample MA-fluo2. The spectrum of a MA-CO₃ reference sample is included as a grey line. Dotted lines indicate absorption bands caused by vibrations in the divalent fluorescein anion.

For the Mg,Al-sample a rather broad absorption band was recorded between 3630–3380 cm⁻¹, due to the stretching vibrations of the hydroxyl groups, both in the interlayer and the main layers, of the studied LDH and the water molecules. The broadening of the band is due to hydrogen bonds

between these species [58]. Vibrations of the hydroxyl groups in the main layer corresponded to the first band at 3640 cm^{-1} and those of the interlayer water resulted in the second, broader, band between $3500\text{--}3425\text{ cm}^{-1}$. All spectra showed intense absorption bands at 1380 cm^{-1} which were most likely caused by the vibrations of intercalated nitrate species [57,60–63]. Absorption bands below 750 cm^{-1} could be assigned to bending vibrations of the metal hydroxyl groups in the main layers [57,59,61–63]. Metal-hydroxyl translation modes in the crystal lattice of the studied LDHs were recorded as absorption modes below 700 cm^{-1} [57,58].

All FTIR spectra of the studied samples were compared to that of the unintercalated fluorescein disodium salt, showing a variety of absorption bands ranging from 1600 to 500 cm^{-1} , in order to easily detect absorption bands caused by the fluorescent dye. The spectra of the studied fluo-LDHs showed only very weak absorption bands doubtlessly caused by a divalent fluorescein anion, as expected due to the very low fluorescein content of the samples. The most intense peak in this region at 1380 cm^{-1} is due to a ν_3 stretching vibration mode of intercalated nitrate [63]. The spectra closely resemble those of the reference samples, Mg,Al- as well as Ca,Al-LDHs, with intercalated carbonate (grey lines). The doublet recorded in some of the spectra around $2300\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$ resulted from a miscancellation of the atmospheric CO_2 band.

3.1.5. Fluorescent Dye Stability Tests

Stability tests were carried out on the fluo-LDH samples to evaluate the stability of the externally adsorbed fluorescein-LDH compounds: if the fluorescein is easily released in aqueous suspension, the potential use as a novel tracer material has to be reassessed. To determine the stability of the synthesised fluo-LDHs, a portion of the dried sample material was transferred into small sample bottles filled with de-carbonated and de-ionised water (measured pH value of 7). After 24 h, the solution was replaced by fresh water, the UV-vis spectrum of the liquid was recorded, and the samples were left in suspension for several months. The UV-vis spectrum of the supernatant liquid was periodically recorded to reveal changes in the fluorescent dye concentration in solution. Tests revealed that the fluorescent dye concentration in solution remained constantly low (close to the detection limit) even after six months, confirming a somewhat strong bond between the fluorescent dye and the LDH.

3.1.6. Fluorescing Ability

Based on these findings, all samples were examined under ultraviolet A light ($400\text{--}315\text{ nm}$) to confirm their fluorescing ability. Figure 4 exemplarily shows the results of this test carried out on sample CA-fluo0.2, the sample with the lowest amount of intercalated fluorescent dye.

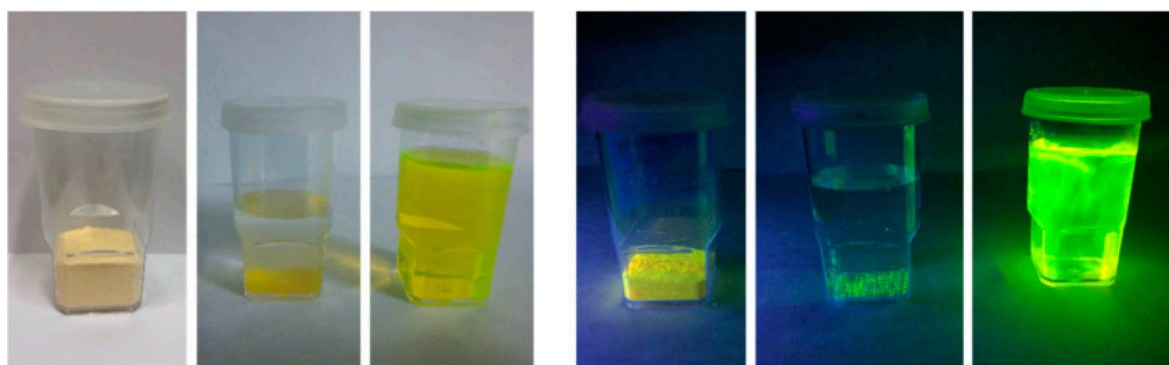


Figure 4. Study of the fluorescing ability of sample CA-fluo0.2: (from left to right within each panel) solid CA-fluo0.2, CA-fluo0.2 in suspension, and fluorescein disodium salt in solution, under (**left panel**) visible light, and (**right panel**) under ultraviolet A light ($400\text{--}315\text{ nm}$).

Under visible light the fluorescent LDHs did not show any sign of fluorescence; the dried LDH powder appeared orange, the lighter the less fluorescent dye was used during the synthesis.

Under ultraviolet A light the dried powder showed a yellowish fluorescence. In suspension, the single LDH particles could easily be distinguished due to their strong yellowish–greenish fluorescence. No fluorescence was observed in the supernatant liquid. Additionally, a very small amount, some grains, of the fluorescein disodium salt, were dispersed in distilled water to compare the fluorescing potential of the studied LDHs with that of the commonly used fluorescent dye. Under visible light the solution appeared dark yellowish showing a visible greenish fluorescence on the water surface. Under ultraviolet A light the fluorescein solution showed the yellowish–greenish fluorescence typical for low concentrations of dye in water. Fluorescent streaks were visible due to the quick dissolution of the fluorescein disodium salt. As both the fluorescent LDHs and the fluorescein solution showed similar fluorescence upon excitation with ultraviolet A light, it can be proposed that the adsorption or incorporation of the fluorescent dye onto into the LDHs had no influence on the fluorescing ability of the fluorescent dye.

3.1.7. BET Measurements

To determine the specific surface areas of the synthesised samples, adsorption–desorption studies of N₂ adsorption at −196 °C were carried out. The isotherms are included in the Supplementary Material Section (Figures S10–S13) and the values determined for the BET specific surface areas are given in Table 5.

Table 5. Brunauer–Emmett–Teller (BET) specific surface area (m²/g) of the synthesised samples.

Sample	BET Area (m ² /g)
MA-fluo2	<1 ¹
CA-fluo2	18
CA-fluo1	19
CA-fluo0.2	17

¹ mean value of six measurements.

All studied samples showed isotherms corresponding to type II in the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) classification [64] indicating adsorption on non-porous or macroporous surfaces, with unrestricted monolayer–multilayer adsorption [65]. The isotherm of sample MA-fluo2 exhibited a rather broad shaped hysteresis loop type H2, which is commonly found for disordered materials with an ill-defined distribution of pore size and shape [64,65]. The specific surface area shown by this sample is surprisingly small, bearing in mind the rather soft ageing treatment to which the sample has been submitted. Such a small specific surface area has not been found even for samples submitted to hydrothermal treatment for several days after synthesis [58].

Isotherms of the Ca,Al-samples showed very narrow, nearly absent, hysteresis loops of H3 type, which is typical for the N₂ adsorption on non-porous or microporous materials formed by non-rigid aggregates of plate-like particles with slit-shaped pores [64,65]. The specific surface areas calculated for these three samples are in the expected range for this sort of material. Probably the ageing treatment of six days has favoured an Ostwald ripening [66,67], removing the very small, tiny particles and thus avoiding blocking of the pores of the large particles.

It can be assumed that the surface texture of the samples was most likely a result of the different aging times and slight alterations in the drying process, which can result in a stronger aggregation of the particles. Overall, there are no significant differences among the values determined for the Ca,Al-LDH samples, suggesting that the fluorescein content has no significant effect on the surface texture of the samples studied here. The observed changes are probably caused by minor variations during the drying process.

3.1.8. Particle Size Distribution

The particle size distribution was evaluated for samples MA-fluo2, CA-fluo2, and CA-fluo0.2 using dried sample material (subsequently labelled with the suffix dry) as well as the freshly prepared and still wet LDH slurry (subsequently labelled with the suffix wet) to determine the influence of the drying process as well as the amount of fluorescent dye on the resulting particle size distribution. Single curves are included in the Supplementary Materials section (Figures S14–S19).

Measurements of the sample MA-fluo2-dry, Figure 5, revealed a maximum at ca. 340 μm with a sharp decrease in the curve progression for values above this maximum. For values below this maximum the curve progression was somewhat more steady, even revealing small shoulders at ca. 35 and 3 μm . Upon increasing times of ultrasound treatment, a new maximum was developed at around 40 μm with a shoulder at 6 μm , while the intensity of the first maximum was strongly decreased. The curves of the measurements on sample MA-fluo2-wet differed significantly from those of the dry material. For the untreated sample, a maximum at about 7 μm was revealed with a sharp decrease in the curve progression for values above and below this maximum. Additional rather weak maxima were revealed at 60, 340, and 1180 μm . Application of up to 15 min ultrasound treatment resulted in the decrease in the first maximum (7 μm) accompanied by the formation of a shoulder at ca. 3 μm . The second maximum was shifted to ca. 85 μm , while the third and fourth merged forming a new maximum at ca. 510 μm ; a small shoulder was formed at 1350 μm .

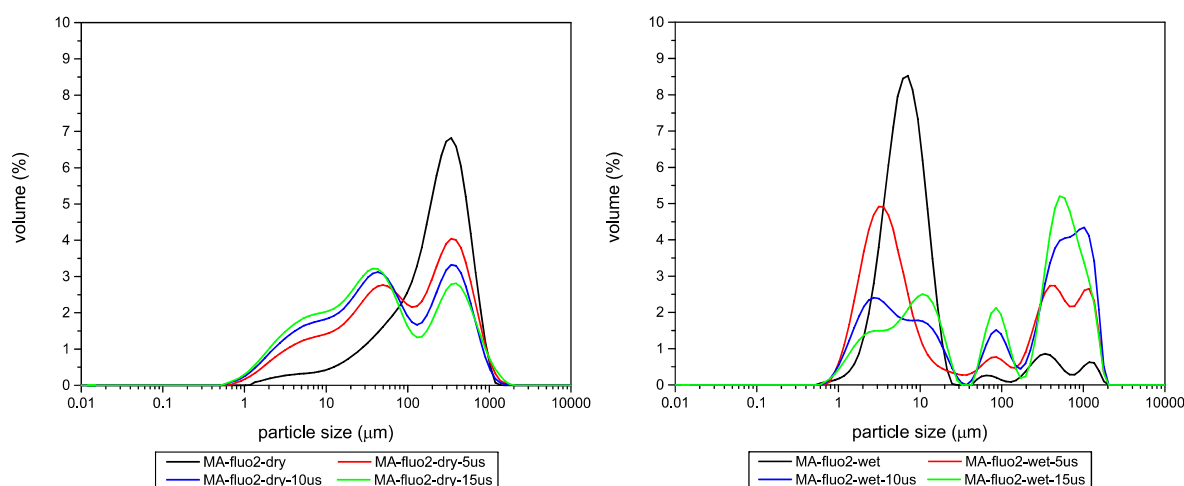


Figure 5. Comparative study of the particle size distribution using dried and wet sample material of sample MA-fluo2.

These results suggest that the primary crystallites aggregated during drying and that their separation by ultrasound treatment might be tricky. Even after 15 min of ultrasound treatment, two new maxima developed at ca. 6 and 40 μm , but that formed at 340 μm still remained with a large intensity. However, if the sample is kept wet in a slurry and the particle size distribution straightforwardly studied with no drying step, a monomodal size of 7 μm could be found. Application of ultrasounds resulted in the development of many peaks, indicating a rather random distribution of particle sizes. Particles with sizes above 7 μm increased their contribution, while those with an original size of 7 μm split showing a new contribution by particles of ca. 3 μm .

The curve of the untreated sample CA-fluo2-dry, Figure 6, showed two maxima at ca. 65 and 290 μm with a rather sharp decrease in the curve progression for values above the maximum. The curve progression for values below this maximum was slightly steadier. After 5 min under ultrasound treatment the maximum at 65 μm disappeared and the maximum at 290 μm was shifted to ca. 440 μm , with a small shoulder at 1170 μm . A large peak developed at ca. 37 μm with weak shoulders at 5 and 0.5 μm . Upon increasing times of ultrasound treatment, the maxima above 100 μm disappeared and the maximum at 37 μm shifted to ca. 30 μm , still showing the aforementioned shoulders. The curve of

the particle size distribution of the undried LDH slurry of sample CA-fluo2-wet differed significantly from that of the dried sample material. It showed a unimodal particle size distribution with a maximum at ca. 7 μm , which is shifted towards smaller values (ca. 6 μm) upon increasing times of ultrasound treatment, but without development of new maxima. These data again support the importance of the drying step to form larger particles, hardly disaggregated under ultrasound treatment.

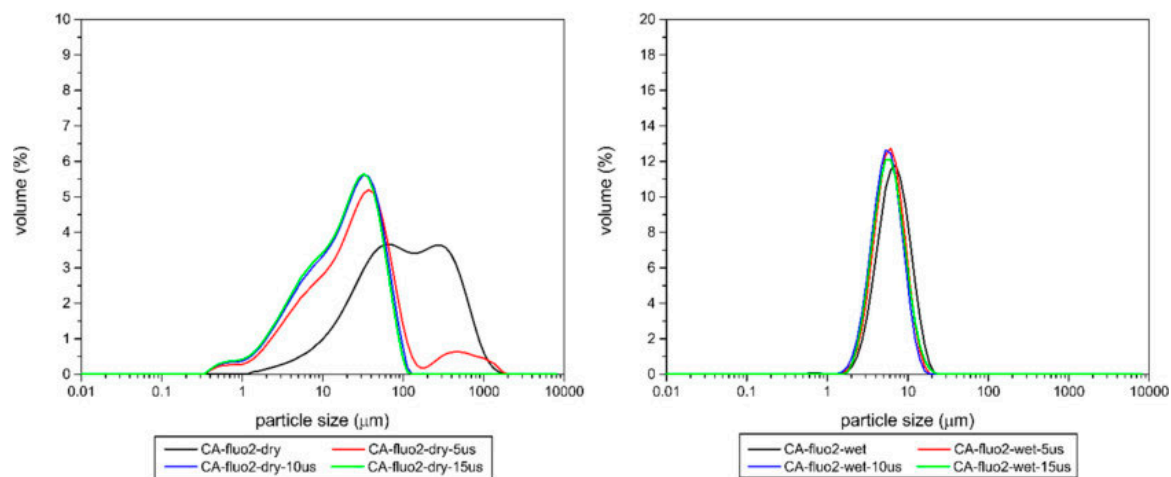


Figure 6. Comparative study of the particle size distribution using dried and wet sample material of sample CA-fluo2.

Finally, the curves for sample CA-fluo0.2-dry, Figure 7, showed a somewhat different behaviour. The curve of the untreated sample showed a rather broad maximum at around 200 μm with steady decrease in the curve for values above and below the maximum. A shoulder was revealed at ca. 8 μm . Upon extending ultrasound treatment until 15 min the first maximum is shifted towards a smaller particle size (85 μm) decreasing very sharply its intensity, the shoulder evolved into a second maximum at ca. 10 μm , this now being the most intense peak in the diagram, and a third was formed at about 1 μm , with a medium intensity. The curves of the particle size distribution of the undried LDH slurry of sample CA-fluo0.2-wet resembled closely those for sample CA-fluo2-wet. Once again, the curves expressed a unimodal particle size distribution with a maximum at ca. 5 μm , but now with a very small shoulder at 28 μm . Upon increasing times of ultrasound treatment, the shoulder disappeared resulting in an increase in the absolute maximum, showing a rather good monomodal particle size distribution.

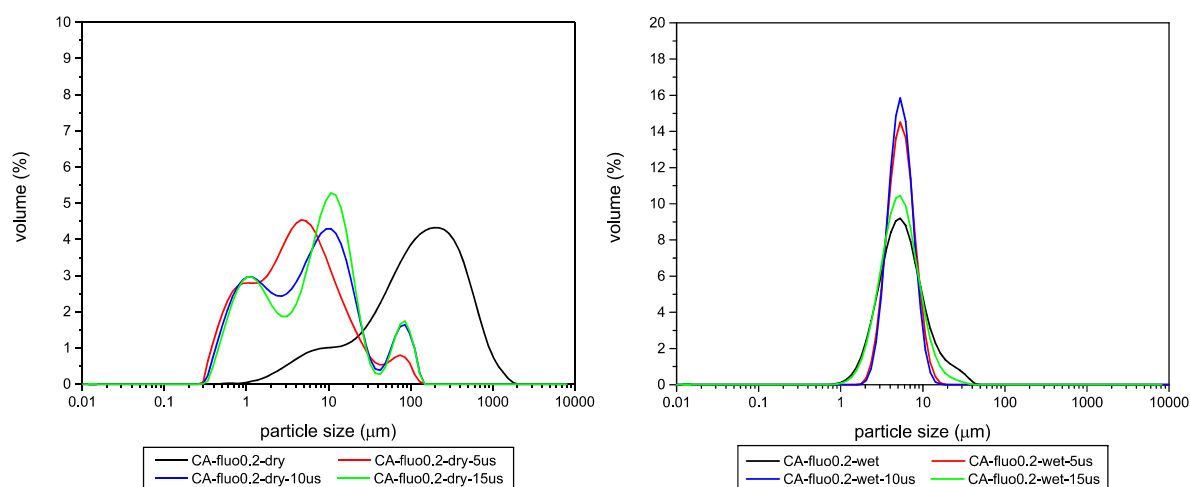


Figure 7. Comparative study of the particle size distribution using dried and wet sample material of sample CA-fluo02.

Table 6 includes the $d(0.5)$ values, which are defined as the median particle size in μm and divide the population exactly into two equal halves, of the particle size distribution of the samples with 2% and the sample with 0.2% fluorescent dye. On comparing the three samples submitted to this study, we can see that sample Mg,Al-LDH has a contribution by rather large particles, but also a contribution by very small particles, which might be blocking the pores of the large ones, thus accounting for the abnormally small specific surface area of this sample. However, for the Ca,Al-LDH samples studied, the peak corresponding to the larger particles is broader, while the contribution by very small particles is rather small, and in any case lower than for the Mg,Al-LDH sample. Consequently, blocking of the pores in the Ca,Al-LDH samples is avoided (or at least lowered), these samples showing a larger specific surface area than sample Mg,Al-LDH, where a contribution by very small pores is not negligible. As mentioned above, this might be a consequence of Ostwald ripening [65,66].

Table 6. $d(0.5)$ ¹ values (μm) of the particle size distribution of the aggregated (untreated) and de-aggregated samples (after 15 min ultrasound treatment).

Sample	Particle Size (μm)			
	Dry		Wet	
	$d(0.5)$ Aggregated	$d(0.5)$ De-Aggregated	$d(0.5)$ Aggregated	$d(0.5)$ De-Aggregated
MA-fluo2	269	47	8	190
CA-fluo2	113	21	8	7
CA-fluo0.2	149	8	6	6

¹ median particle size.

Table 6 reveals that the particle size distribution of a sample is heavily influenced by the drying procedure, leading to the formation of large agglomerates. Upon ultrasound treatment those express significantly smaller median particle sizes for the dried sample materials, although disaggregation never reaches the values for the undried samples. This is in good agreement with data previously published by the authors, in which the impact of the drying time on the particle size distribution was discussed [8].

For Ca,Al-LDH samples the measurements on the freshly prepared wet sample material revealed no differences in the median particle size on un-treated and treated material. An exception must be made for sample MA-fluo2, which revealed a significantly larger median particle size after ultrasound treatment compared to that of the untreated, freshly prepared sample. This was most likely possible as ultrasound energy can, in some sort of way, help to re-agglomerate very small particles which were previously released during the ultrasound treatment. It is worth mentioning that the median particle sizes of the dried and wet Ca,Al-LDH samples are significantly smaller than that of the Mg,Al-LDH sample. This finding is in very good agreement with previously published results [14], which confirmed that the median particle size also depends on the nature of the main layers of the studied material.

The finding that drying of the samples gave rise to the agglomeration of the particles and that such an agglomeration is less intense (or is even absent) if the samples are kept in a slurry, is very important regarding the potential use of the samples studied here as tracer particles in injection strategies. Using undried sample material is more cost effective and easier to apply, although storing of the slurry is more spacious and therefore more expensive than storing dried solids. Particles can directly be synthesised and applied without prior treatment.

Based on the overall goal of the study, to develop traceable particles that are able to mimic co-injected reactive particles, thus showing similar mobility in the subsurface after injection, comparative studies regarding their particle sizes, one of the most important features of particles when it comes to injections, were carried out to compare the fluorescent LDHs presented here with recently studied reactive LDHs. These reactive LDHs proved to be the best candidates in studies previously carried out and published by the authors [8,14], addressing the removal of chlorinated organic solvents. These potential remediation particles were intercalated with different interlayer anions to cover

different reaction pathways of the LDHs with the target contaminants, including long-chain organic anions with various functional groups for an easy retention of the chlorinated organic solvents [8] as well as oxidising agents [14] for their chemical decomposition.

Figure 8 compares the samples studied here, MA-fluo2 and CA-fluo2, to Mg,Al-LDHs intercalated with octadecanoate (MA-17COO), octadecane sulfonate (MA-18SO₃), used to adsorb chlorinated organic solvents, and permanganate (MA-MnO₄), as well as a synthesised peroxydisulphate intercalated Ca,Al-LDH (CA-S₂O₈), used for oxidation in previous studies [8,14].

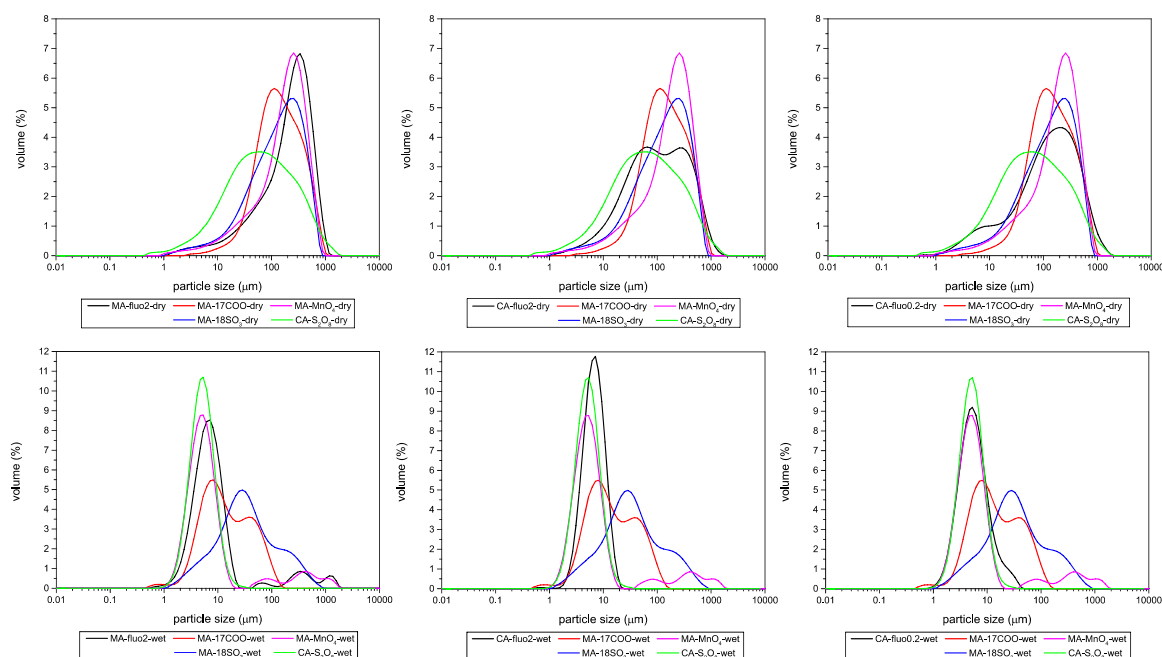


Figure 8. Comparative study of the particle size distribution of the dried sample material (**upper panel**) and wet sample material (**lower panel**) of previously studied Layered Double Hydroxides (LDHs) with fluorescent particles (left panel: MA-fluo2; middle panel: CA-fluo2, right panel: CA-fluo0.2).

For the dried samples, the maxima of the fluorescent particles in the particle size distribution curve are in quite good agreement with that of previously studied reactive particles, only those for samples MA-17COO-dry and CA-S₂O₈-dry differ, the latter showing the highest deviation. Maxima of the fluorescent particles, generated using wet sample material, resemble quite nicely those of previously studied reactive LDHs. Here, sample MA-18SO₃ revealed the largest deviation leading to the assumption that none of the fluorescent particles studied here would be suitable for this kind of reactant. Nevertheless, several pre-tests proved that the particle size of all studied LDHs can easily be tuned by adjusting the synthesis parameters and the aging time to match those of the fluorescent particles with that of the target reactants.

Table 7 summarizes the median particle sizes of the previously studied reactive samples used here for the comparative studies. It can be seen that the aggregated mean particle sizes of the wet samples are in good agreement with the fluorescent LDHs studied here; sample MA-18SO₃ needs to be excluded from this statement as further research is required to better match the particle size of this sample with that of the fluorescent LDHs studied here.

It can be proposed that the fluorescent LDHs studied here could be used as tracer particles in situ remediation strategies. As the particle sizes of both the fluorescent LDH as well as the studied potential reactants are rather similar, it can be assumed that all those particles might show a similar behaviour after injection. If reactants were co-injected with the fluorescent particles presented here, potential movement of the reactants, most likely caused by groundwater flow, away from the target

point of reaction could be traced and a spreading rate of these could clearly be estimated due to the presence of the fluorescent particles.

Table 7. $d(0.5)^1$ values (μm) of the median particle size of the wet and dried aggregated reactive samples [8,14].

Sample	Particle Size (μm)	
	d(0.5) Aggregated	
	Dry	Wet
MA-17COO	156	14
MA-18SO ₃	161	35
MA-MnO ₄	218	6
CA-S ₂ O ₈	70	6

¹ median particle size.

3.2. Detectability of Fluorescent LDHs Using an Optical Image Profiler

Tests were carried out to investigate the traceability of the studied fluorescent LDHs in the subsurface with an OIP-G system (Geoprobe Systems®) and to estimate the minimum amount of fluorescent dye that is required to trace the particles. Tests were carried out on all synthesised samples in synthetic groundwater, composition given in Section 2.3, and in a quartz sand–synthetic groundwater mixture using samples CA-fluo2 and CA-fluo0.2 exclusively. As an example, Figure 9 shows the results of a test in synthetic groundwater using sample CA-fluo0.2.

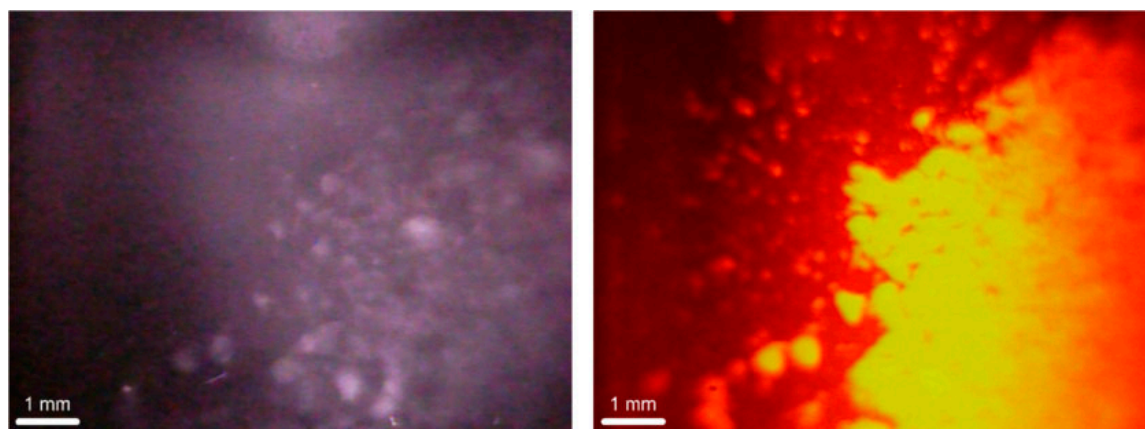


Figure 9. Sample CA-fluo0.2 dispersed in synthetic ground water under infrared light (**left**) and excited at 520 nm (**right**).

Under infrared light, only the largest aggregates of the sample were distinguishable when dispersed in synthetic groundwater. Upon excitation with green light at a wavelength of 520 nm, even the smallest particles were visible and easily distinguishable. Larger aggregates were hard to distinguish and appeared as one coherent particle. Surprisingly, tests revealed that even the sample containing the smallest amount of fluorescent dye, that is, CA-fluo0.2, can doubtlessly be used in combination with the selected Optical Image Profiler.

Subsequently, tests were carried out on samples CA-fluo2 and CA-fluo0.2 to simulate the traceability of the fluorescent particles in the subsurface by adding quartz sand to the LDH–synthetic groundwater mixtures. The samples with the highest and the lowest fluorescent dye concentration were selected to study the minimum required amount of fluorescent dye if embedded in a sand matrix. Figure 10 shows the results of this test using sample CA-fluo0.2.

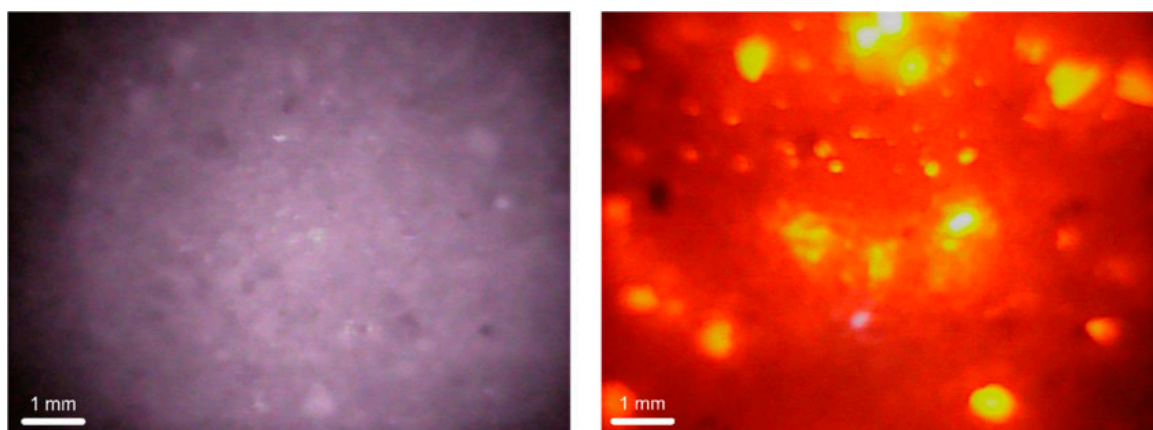


Figure 10. Sample CA-fluo0.2 embedded in a quartz sand matrix under infrared light (**left**) and excited at 520 nm (**right**).

All images showed dark rims possibly due to an uneven illumination, a shadow from the sapphire window, or imperfect mounting of the camera. As can be seen in the left panel of the figure, the quartz sand-LDH-synthetic groundwater mixture appeared to be rather homogenous, particles of the added fluorescent LDH were not distinguishable under IR light. Upon excitation with green light at a wavelength of 520 nm, particles and/or smaller aggregates of the used fluorescent LDH were clearly visible and easily distinguishable from each other.

Based on the results of the carried out tests, it can be proposed that LDHs containing amounts as low as 0.2% of fluorescent dye and potentially lower, can be easily distinguished with the OIP-G system (Geoprobe Systems®) studied here. While the particles were nearly indistinguishable from the matrix under infrared light, single particles and particle aggregates could be identified upon excitation at 520 nm.

4. Conclusions

Successful labelling of nitrate-intercalated Mg,Al- as well as Ca,Al-LDHs with fluorescein, was attained. Further research needs to be carried out to fully explain if the fluorescein is intercalated into the structure of the LDHs, as described by Costantino et al. [27], Tanaka et al. [28], and Lee et al. [29], or if the fluorescein, or just a small fraction, is adsorbed on the external surface of the LDHs, which is also postulated by Tanaka et al. [28]. To date, it cannot be specified if the main layer composition and the structure influence the way the fluorescein is attached to the LDH. The samples showed a somewhat strong bonding between the fluorescent dye and the LDHs, as confirmed by stability tests, which might favour the intercalation theory. Results of the particle size distribution measurements revealed an aggregation of the LDH particles upon synthesis and aging. Tests revealed that the particle size of the fluorescing LDH can easily be tuned by varying the synthesis conditions and aging time to mimic that of potential reactive particles. Considering a potential usage of these fluorescent LDHs as tracer particles for in situ remediation strategies, the use of undried sample materials must be favoured.

The easy and economic synthesis route plus the tuneable particle size anticipate a wide range of applications for the particles studied here. If co-injected with reactive particles showing similar properties, the reactants could easily be detected, thanks to the fluorescent particles, in the subsurface, and their potential movement and spreading rate, caused by groundwater flow, could be tracked.

Tests using an Optical Image Profiler revealed that the fluorescent LDHs can easily be detected with this tool. Even LDHs with the lowest amount of fluorescent dye were easily detectable and distinguishable in a sand matrix allowing the proposal that LDHs containing 0.2% of fluorescent dye might be the optimal tracer particles if used with this highly sensitive device. Together with the use of an OIP, which is capable of exciting the fluorescent material and collecting pictures, this can provide a new approach for tracing injected particles in the subsurface.

Although the results reported here are highly encouraging, it is necessary to further determine the behaviour of these materials under simulated field conditions, e.g., in column experiments, and under real conditions during test injections. Based on the results gathered here further investigations should be focussed on undried sample material of LDHs labelled with 0.2% of the fluorescent dye.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/2305-7084/4/3/53/s1>, Figure S1: Powder X-ray diffraction pattern of the fluorescein samples; Figure S2: Thermogravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis-Mass spectrometry (TG-DTA-MS) analysis of sample MA-fluo2; Figure S3: Thermogravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis-Mass spectrometry (TG-DTA-MS) analysis of sample CA-fluo2; Figure S4: Thermogravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis-Mass spectrometry (TG-DTA-MS) analysis of sample CA-fluo1; Figure S5: Thermogravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis-Mass spectrometry (TG-DTA-MS) analysis of sample CA-fluo0.2; Figure S6: FTIR spectra of the unintercalated fluorescein disodium salt (top) and sample MA-fluo2. Spectrum of a reference sample MA-CO₃ is included as a grey line. Dotted lines indicate absorption bands caused by vibrations in the divalent fluorescein anion; Figure S7: FTIR spectra of the unintercalated fluorescein disodium salt (top) and sample CA-fluo2. Spectrum of a reference sample CA-CO₃ is included as a grey line. Dotted lines indicate absorption bands caused by vibrations in the divalent fluorescein anion; Figure S8: FTIR spectra of the unintercalated fluorescein disodium salt (top) and sample CA-fluo1. Spectrum of a reference sample CA-CO₃ is included as a grey line. Dotted lines indicate absorption bands caused by vibrations in the divalent fluorescein anion; Figure S9: FTIR spectra of the unintercalated fluorescein disodium salt (top) and sample CA-fluo0.2. Spectrum of a reference sample CA-CO₃ is included as a grey line. Dotted lines indicate absorption bands caused by vibrations in the divalent fluorescein anion; Figure S10: N₂ adsorption (filled circles)-desorption (empty circles) isotherm of the sample MA-fluo2; Figure S11: N₂ adsorption (filled circles)-desorption (empty circles) isotherm of the sample CA-fluo2; Figure S12: N₂ adsorption (filled circles)-desorption (empty circles) isotherm of the sample CA-fluo1; Figure S13: N₂ adsorption (filled circles)-desorption (empty circles) isotherm of the sample CA-fluo0.2; Figure S14: Particle size distribution of sample MA-fluo2 after different times (min) of ultrasound treatment using dried sample material; Figure S15: Particle size distribution of sample MA-fluo2 after different times (min) of ultrasound treatment using undried LDH slurry; Figure S16: Particle size distribution of sample CA-fluo2 after different times (min) of ultrasound treatment using dried sample material; Figure S17: Particle size distribution of sample CA-fluo2 after different times (min) of ultrasound treatment using undried LDH slurry; Figure S18: Particle size distribution of sample CA-fluo0.2 after different times (min) of ultrasound treatment using dried sample material; Figure S19: Particle size distribution of sample CA-fluo0.2 after different times (min) of ultrasound treatment using undried LDH slurry; Table S1: List of chemicals used within this study.

Author Contributions: Conceptualization, K.M.D. and V.R.; methodology, K.M.D. and V.R.; formal analysis, K.M.D., T.L. and M.R.; investigation, K.M.D.; resources, V.R.; data curation, K.M.D. and V.R.; writing—original draft preparation, K.M.D.; writing—review and editing, T.L., M.R. and V.R.; visualization, K.M.D.; supervision, V.R.; project administration, V.R.; funding acquisition, V.R. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This study is part of the project Metal-Aid, which has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No. 675219. For more information, see <http://metal-aid.eu/>.

Acknowledgments: The authors gladly thank Ruben Espinosa at AECOM Perth (formerly AECOM Madrid) for his kind provision of fluorescein disodium salt, which was used for all syntheses of the fluorescent LDHs presented here.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Huling, S.G.; Weaver, W. *Dense Nonaqueous Phase Liquids Ground Water Issue*; EPA/540/4-91/002; U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 1991.
2. Sobsey, M.D.; Bartram, S. Water quality and health in the new millennium: The role of the World Health Organization Guidelines for Drinking-Water Quality. *Forum Nutr.* **2003**, *56*, 396–405. [[PubMed](#)]
3. Chuang, Y.H.; Tzou, Y.M.; Wang, M.K.; Liu, C.H.; Chiang, P.N. Removal of 2-Chlorophenol from Aqueous Solution by Mg/Al Layered Double Hydroxide (LDH) and Modified LDH. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 3813–3819. [[CrossRef](#)]
4. Kameda, T.; Yamazaki, T.; Yoshioka, T. Effect of intercalated aromatic sulfonates on uptake of aromatic compounds from aqueous solutions by modified Mg–Al layered double hydroxide. *Mater. Res. Bull.* **2010**, *45*, 751–753. [[CrossRef](#)]
5. Chacara, D.; Bruna, F.; Ulibarri, M.A.; Draoui, K.; Barriga, C.; Pavlovic, I. Organo/layered double hydroxide nanohybrids used to remove non ionic pesticides. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *196*, 350–359. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

6. Gao, Z.; Du, B.; Zhang, G.; Gao, Y.; Zejiang, L.; Zhang, H.; Duan, X. Adsorption of Pentachlorophenol from Aqueous Solution on Dodecylbenzenesulfonate Modified Nickel–Titanium Layered Double Hydroxide Nanocomposites. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 5334–5345. [CrossRef]
7. Omonmhenle, S.L.; Shannon, I.J. Synthesis and characterisation of surfactant enhanced Mg–Al hydrotalcite-like compounds as potential 2-chlorophenol scavengers. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *127–128*, 88–94. [CrossRef]
8. Dietmann, K.M.; Linke, T.; Trujillano, R.; Rives, V. Effect of Chain Length and Functional Group of Organic Anions on the Retention Ability of MgAl-Layered Double Hydroxides for Chlorinated Organic Solvents. *ChemEngineering* **2019**, *3*, 89. [CrossRef]
9. Alonso-De-Linaje, V.; Mangayayam, M.C.; Tobler, D.J.; Dietmann, K.M.; Espinosa, R.; Rives, V.; Dalby, K.N. Sorption of chlorinated hydrocarbons from synthetic and natural groundwater by organo-hydrotalcites: Towards their applications as remediation nanoparticles. *Chemosphere* **2019**, *236*, 124369. [CrossRef]
10. Semkiw, S.E.; Barcelona, M.J. Field Study of Enhanced TCE Reductive Dechlorination by a Full-Scale Whey PRB. *Ground Water Monit. Remediat.* **2011**, *31*, 68–78. [CrossRef]
11. Bhattacharjee, S.; Ghoshal, S. Sulfidation of nanoscale zerovalent iron in the presence of two organic macromolecules and its effects on trichloroethene degradation. *Environ. Sci. Nano* **2018**, *5*, 782–791. [CrossRef]
12. O'Connor, D.; Hou, D.; Ok, Y.S.; Song, Y.; Sarmah, A.K.; Li, X.; Tack, F. Sustainable in Situ Remediation of Recalcitrant Organic Pollutants in Groundwater with Controlled Release Materials: A Review. *J. Control. Release* **2018**, *283*, 200–213. [CrossRef] [PubMed]
13. Mangayayam, M.C.; Perez, J.P.H.; Dideriksen, K.; Freeman, H.M.; Bovet, N.; Benning, L.G.; Tobler, D.J. Structural transformation of sulfidized zerovalent iron and its impact on long-term reactivity. *Environ. Sci. Nano* **2019**, *6*, 3422–3430. [CrossRef]
14. Dietmann, K.M.; Linke, T.; del Nogal Sánchez, M.; Pérez Pavón, J.L. Layered Double Hydroxides with Intercalated Permanganate and Peroxydisulphate Anions for Oxidative Removal of Chlorinated Organic Solvents Contaminated Water. *Minerals* **2020**, *10*, 462. [CrossRef]
15. Liu, B.; Li, G.; Mumford, K.G.; Keuper, B.H.; Zhang, F. Low permeability zone remediation of trichloroethene via coupling electrokinetic migration with in situ electrochemical hydrodechlorination. *Chemosphere* **2020**, *250*, 126209. [CrossRef] [PubMed]
16. He, F.; Gong, L.; Fan, D.; Tratnyek, P.G.; Lowry, G.V. Quantifying the efficiency and selectivity of organohalide dechlorination by zerovalent iron. *Environ. Sci. Processes Impacts* **2020**, *22*, 528–542. [CrossRef]
17. Nunez Garcia, A.; Bopari, H.K.; Chowdhury, A.I.A.; de Boer, C.V.; Kocur, C.M.D.; Passeport, E.; Sheerwood Lollar, B.; Austrins, L.M.; Herrera, J.; O'Carroll, D.M. Sulfidated Nano Zerovalent Iron (S-nZVI) for in Situ Treatment of Chlorinated Solvents: A Field Study. *Water Res.* **2020**, *174*, 115594. [CrossRef]
18. Sun, Y.; Gu, M.; Lyu, S.; Brusseau, M.L.; Li, M.; Lyu, Y.; Xue, Y.; Qiu, Z.; Sui, Q. Efficient removal of trichloroethene in oxidative environment by anchoring nano FeS on reduced graphene oxide supported nZVI catalyst: The role of FeS on oxidant decomposition and iron leakage. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *392*, 112328. [CrossRef]
19. Bonelli, B.; Freyria, F.S.; Rossetti, I.; Sethi, R. *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2020; ISBN 9780128184905.
20. Gillies, G.; Mackenzie, K.; Kopinke, F.-D.; Georgi, A. Fluorescence Labelling as Tool for Zeolite Particle Tracking in Nanoremediation Approaches. *Sci. Total Environ.* **2016**, *550*, 820–826. [CrossRef]
21. Dakota Technologies UVOST® Brochure. Available online: <http://www.dakotatechnologies.com/docs/default-source/Downloads/uvost-brochure.pdf?sfvrsn=2> (accessed on 10 July 2020).
22. Dakota Technologies TarGOST® Brochure. Available online: <http://www.dakotatechnologies.com/docs/default-source/Downloads/targost-brochure.pdf?sfvrsn=2> (accessed on 10 July 2020).
23. Fugro Geosciences, Inc. Rapid Optical Screening Tool (ROST™) Brochure. Available online: http://14.76.79.134/related/english/flyers/environmental_geology/rapid_optical_screening_tool.pdf (accessed on 10 July 2020).
24. Bujewski, G.; Rutherford, B. *Rapid Optical Screening Tool (ROST™) Laser-Induced Fluorescence (LIF) System for Screening of Petroleum Hydrocarbons in Subsurface Soils—Innovative Technology Verification Report*; EPA/600/R-97/020; U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 1991.
25. Geoprobe® Direct Image® OIP-UV and OIP-G. Available online: <https://geoprobe.com/oip-optical-image-p-rofiler> (accessed on 10 July 2020).

26. McCall, W.; Christy, T.M.; Pipp, D.A.; Jaster, B.; White, J.; Goodrich, J.; Fontana, J.; Doxtader, S. Evaluation and application of the optical image profiler (OIP) a direct push probe for photo-logging UV-induced fluorescence of petroleum hydrocarbons. *Environ. Earth Sci.* **2018**, *77*, 374. [CrossRef]
27. Costantino, U.; Coletti, N.; Nocchetti, M.; Aloisi, G.G.; Elisei, F.; Latterini, L. Surface Uptake and Intercalation of Fluorescein Anions into Zn–Al–Hydrotalcite. Photophysical Characterization of Materials Obtained. *Langmuir* **2000**, *16*, 10351–10358. [CrossRef]
28. Tanaka, M.; Aisawa, S.; Hidetoshi, H.; Narita, E.; Dong, Q.; Yin, S.; Sato, T. Intracellular release of fluorescein anion from layered double hydroxide nanoparticles indicating endosomal escape. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2013**, *47*, 012006. [CrossRef]
29. Lee, J.H.; Jung, D.-Y.; Kim, E.; Ahn, T.K. Fluorescein Dye Intercalated Layered Double Hydroxides for Chemically Stabilized Photoluminescent Indicators on Inorganic Surfaces. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8543–8548. [CrossRef] [PubMed]
30. Saliba, D.; Al-Ghoul, M. Kinetics of intercalation of fluorescent probes in magnesium-aluminium layered double hydroxide within a multiscale reaction-diffusion framework. *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2016**, *374*, 20160138. [CrossRef] [PubMed]
31. Miyata, S. Synthesis of Hydrotalcite-Like Compounds and their Physico-Chemical Properties—The Systems $Mg^{2+}-Al^{3+}-SO_4^{2-}$ and $Mg^{2+}-Al^{3+}-CrO_4^{2-}$. *Clays Clay Miner.* **1977**, *25*, 14–18. [CrossRef]
32. Reichle, W. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ion.* **1986**, *22*, 135–141. [CrossRef]
33. Constantino, V.R.; Pinnavaia, T.J. Basic Properties of $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x$ Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 883–892. [CrossRef]
34. Rousselot, I.; Taviot-Gueho, C.; Leroux, F.; Leone, P.; Palvadeau, P.; Besse, J.-P. Insights on the Structural Chemistry of Hydrocalumite and Hydrotalcite-like Materials: Investigation of the Series $Ca_2M^{3+}(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$ (M^{3+} : Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , and Sc^{3+}) by X-Ray Powder Diffraction. *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 137–144. [CrossRef]
35. Chebout, R.; Tichit, D.; Layrac, G.; Barama, A.; Coq, B.; Cota, I.; Rangel, E.R.; Medina, F. New basic catalysts obtained from layered double hydroxides nanocomposites. *Solid State Sci.* **2010**, *12*, 1013–1017. [CrossRef]
36. Cota, I.; Ramírez, E.; Medina, F.; Sueiras, J.E.; Layrac, G.; Tichit, D. New synthesis route of hydrocalumite-type materials and their application as basic catalysts for aldol condensation. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *50*, 498–502. [CrossRef]
37. Linke, T. Synthese lamellarer Calciumaluminhydrat im System $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O - C_3A \cdot CaCl_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ Mischkristallsystem $C_3A \cdot (1-x)CaSO_4 \cdot (x/2)CaCl_2 \cdot (x/2)Ca(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ $0 \leq x \leq 1$. Bachelor's Thesis, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Halle/Saale, Germany, October 2013.
38. Linke, T. Synthese und kristallchemische Untersuchungen ausgewählter Mischkristalle der Hydrotalcit-Supergruppe im System $[Me^{II}_{1-x}Al_x(OH)_2] (CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$ mit $Me^{II}: Al$ 2:1 und 3:1 und $Me^{II} = Co, Cu, Mn, Ni$. Master's Thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle-Saale, Germany, September 2016.
39. Dietmann, K.M. Untersuchungen zur Möglichkeit der Fixierung von Kaliumpermanganat in die Zwischenschicht des Tetracalciumaluminhydrats—Synthese und Charakterisierung des Phasenbestandes ausgewählter Systeme. Master's Thesis, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Halle/Saale, Germany, October 2016.
40. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319. [CrossRef]
41. Xu, R. *Particle Characterization: Light Scattering Method (Particle Technology Series)*; Springer: Haarlem, The Netherlands, 2002; Volume 13, pp. 11–181. [CrossRef]
42. Rawle, A.; Kippax, P. Setting New Standards for Laser Diffraction Particle Size Analysis (Technical Article). 2010. Available online: http://www.analyticjournal.de/downloads_fachreport/malvern_iso13320_laser_rawle_%20kippax.pdf (accessed on 10 July 2020).
43. Reischer, M.; Christensen, A.G.; De Weirdt, F.; Bruns, S.; Dideriksen, K. Capabilities of an optical direct push probe for 2D-subsurface imaging. *J. Contam. Hydrol.* **2020**, *232*, 103636. [CrossRef] [PubMed]
44. De Roy, A.; Forano, C.; Besse, J.P. Layered Double Hydroxides: Synthesis and Post-Synthesis Modification. In *Layered Double Hydroxides: Present and Future*; Rives, V., Ed.; Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2001; pp. 1–39. ISBN 978-61209-289-8.

45. Mills, S.J.; Christy, A.G.; Génin, J.-M.R.; Kameda, T.; Colombo, F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: Natural layered double hydroxides. *Mineral. Mag.* **2012**, *76*, 1289–1336. [[CrossRef](#)]
46. Macala, G.S.; Robertson, A.W.; Johnson, C.L.; Day, Z.B.; Lewis, R.S.; White, M.G.; Iretskii, A.V.; Ford, P.C. Transesterification Catalysts from Iron Doped Hydrotalcite-like Precursors: Solid Bases for Biodiesel Production. *Catal. Lett.* **2008**, *122*, 205–209. [[CrossRef](#)]
47. Perotti, G.F.; Barud, H.S.; Ribeiro, S.J.L.; Constantino, V.R.L. Bacterial cellulose as a template for preparation of hydrotalcite-like compounds. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 9. [[CrossRef](#)]
48. Komarala, E.P.; Doshi, S.; Mohammed, A.; Bahadur, D. Efficient antibacterial activity via protein degradation of a 3D layered double hydroxide–reduced graphene oxide nanohybrid. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 40389–40398. [[CrossRef](#)]
49. Kopka, H.; Beneke, K.; Lagaly, G. Anionic surfactants between double metal hydroxide layers. *Colloid Interface Sci.* **1988**, *123*, 427–436. [[CrossRef](#)]
50. Meyn, M.; Beneke, K.; Lagaly, G. Anion-exchange reactions of layered double hydroxides. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5201–5207. [[CrossRef](#)]
51. Bookin, A.S.; Drits, V.A. Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals—I. Possible polytypes and their diffraction features. *Clays Clay Min.* **1993**, *41*, 551–557. [[CrossRef](#)]
52. Rapin, J.-P.; Renaudin, G.; Elkaïm, E.; François, M. Structural transition of Friedel’s salt $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ studied by synchrotron powder diffraction. *Cem. Concr. Res.* **2002**, *32*, 513–519. [[CrossRef](#)]
53. Evans, D.G.; Slade, R.C.T. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. In *Layered Double Hydroxides (Structure and Bonding)*; Duan, X., Evans, D.G., Eds.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2005; Volume 119, pp. 1–87, ISBN 978-3-540-28279-2.
54. Scherrer, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Math. Phys. Kl.* **1918**, *26*, 98–100.
55. Rives, V. Study of Layered Double Hydroxides by Thermal Methods. In *Layered Double Hydroxides: Present and Future*; Rives, V., Ed.; Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2002; pp. 127–152, ISBN 978-1-61209-289-8.
56. Hibino, T.; Yamashita, Y.; Kosuge, K.; Tsunashima, A. Decarbonation Behavior of Mg-Al- CO_3 Hydrotalcite-like Compounds during Heat Treatment. *Clays Clay Miner.* **1995**, *43*, 427–432. [[CrossRef](#)]
57. Hernandez-Moreno, M.J.; Ulibarri, M.A.; Rendon, J.L.; Serna, C.J. IR Characteristics of Hydrotalcite-like Compounds. *Phys. Chem. Miner.* **1985**, *12*, 34–38. [[CrossRef](#)]
58. Labajos, F.M.; Rives, V.; Ulibarri, M.A. Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials. *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 1546–1552. [[CrossRef](#)]
59. Klopogge, J.T.; Frost, R.L. Infrared and Raman Spectroscopic Studies of Layered Double Hydroxides (LDHs). In *Layered Double Hydroxides: Present and Future*; Rives, V., Ed.; Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2001; pp. 127–151. ISBN 978-61209-289-8.
60. Klopogge, T.; Hickey, L.; Frost, R.L. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35*, 967–974. [[CrossRef](#)]
61. Richardson, M.C.; Braterman, P.S. Infrared Spectra of Oriented and Nonoriented Layered Double Hydroxides in the Range from 4000 to 250 cm^{-1} , with Evidence for Regular Short-Range Order in a Synthetic Magnesium–Aluminum LDH with Mg:Al = 2:1 but Not with Mg:Al = 3:1. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4209–4215. [[CrossRef](#)]
62. Villegas, J.C.; Giraldo, O.H.; Laubernds, K.; Suib, S.L. New Layered Double Hydroxides Containing Intercalated Manganese Oxide Species: Synthesis and Characterization. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5621–5631. [[CrossRef](#)]
63. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds—Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, 6th ed.; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2009; ISBN 978-0-471-74339-2.
64. Thommes, M.; Keneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of Gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069. [[CrossRef](#)]
65. Lowell, S.; Shields, J.E.; Thomas, M.A.; Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*; Springer: Haarlem, The Netherlands, 2004.

66. Ostwald, W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. *Z. Phys. Chem.* **1897**, *22*, 289–330. [[CrossRef](#)]
67. Alemán, J.V.; Chadwick, A.V.; He, J.; Hess, M.; Horie, K.; Jones, R.G.; Kratochvíl, P.; Meisel, I.; Mita, I.; Moad, G.; et al. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*. [[CrossRef](#)]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Supplementary Material

Fluorescing Layered Double Hydroxides as Tracer Materials for Particle Injection during Subsurface Water Remediation

Karen Maria Dietmann¹, **Tobias Linke**², **Markus Reischer**^{3,4} and **Vicente Rives**^{1,*}

¹ Grupo de Investigación Reconocido-Química del Estado Sólido, Materiales y Catálisis Heterogénea (GIR-QUESCAT), Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca; kdietman@usal.es

² Institute of Earth Sciences, Háskoli Íslands, Sturlugata 7, Reykjavík 101, Iceland; tol5@hi.is

³ Nirás, Sortemosevej 19, 3450 Allrød, Denmark; rei@niras.dk

⁴ Nano-Science Center, Department of Chemistry, University of Copenhagen, Universtitetsparken 5, 2100 Copenhagen, Denmark

* Correspondence: vrives@usal.es

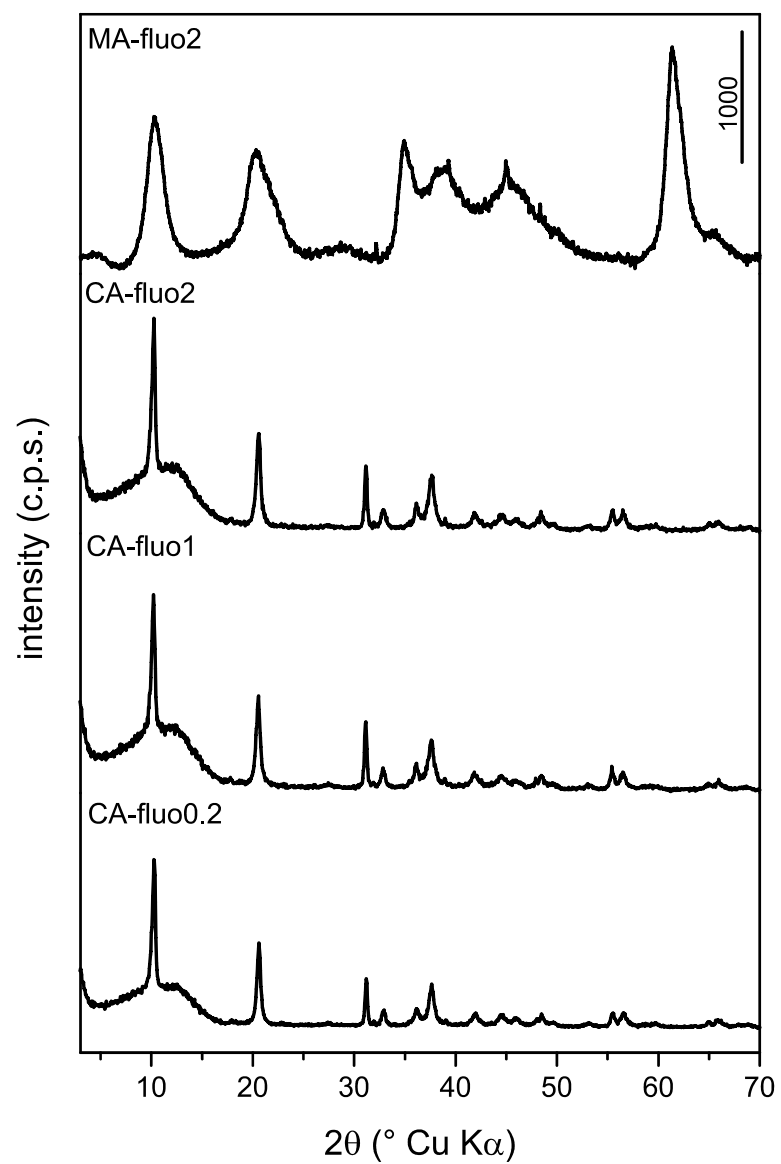


Figure S1. Powder X-Ray diffraction patterns of the fluorescein samples.

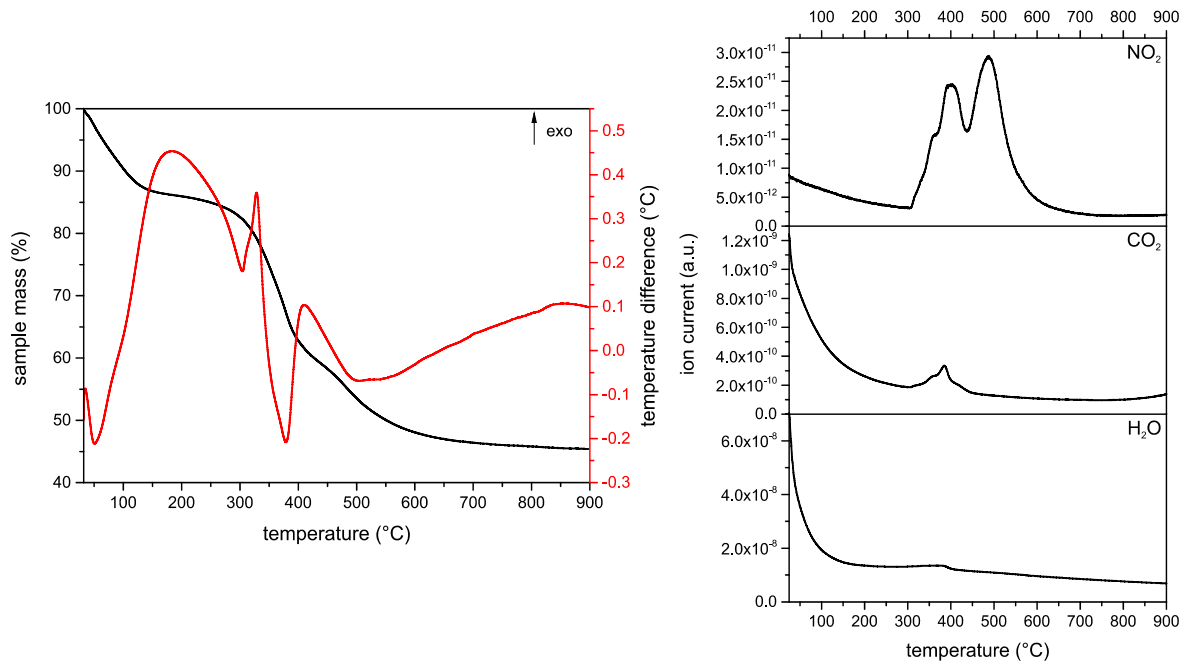


Figure S2. Thermogravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis-Mass spectrometry (TG-DTA-MS) analysis of sample MA-fluo2.

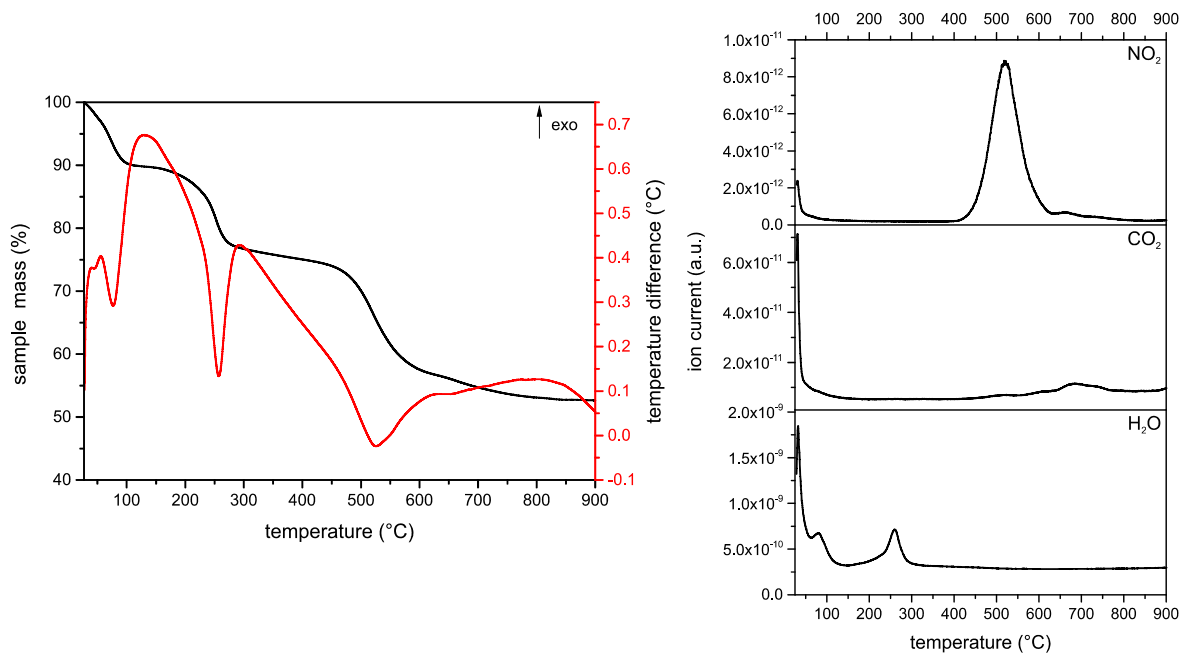


Figure S3. Thermogravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis-Mass spectrometry (TG-DTA-MS) analysis of sample CA-fluo2.

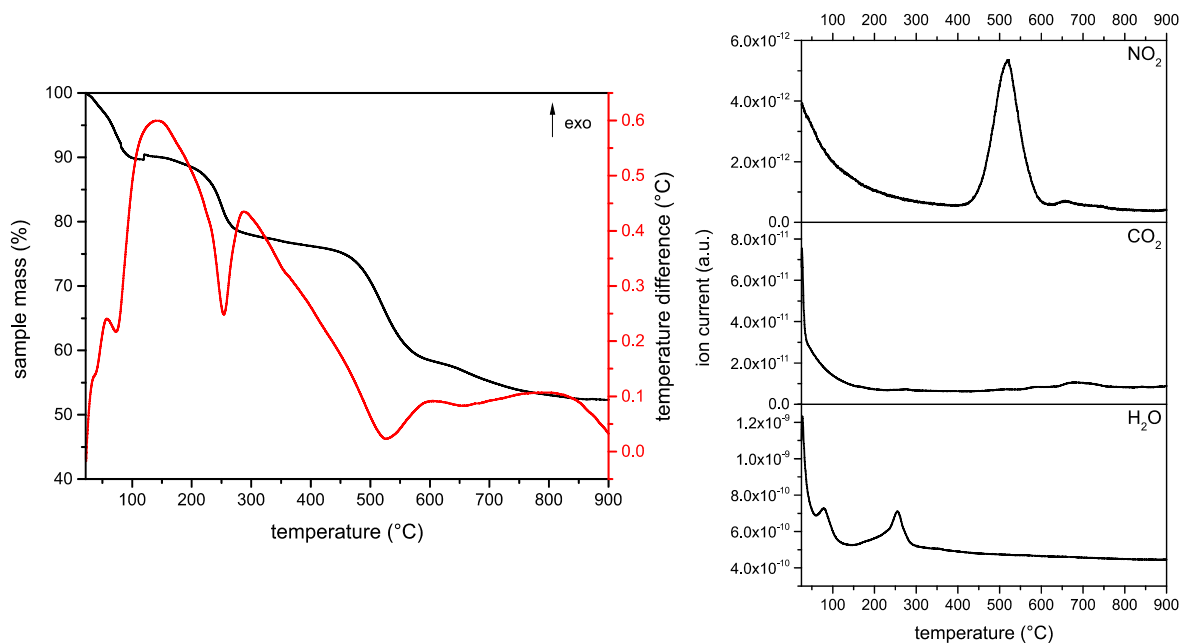


Figure S4. Thermogravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis-Mass spectrometry (TG-DTA-MS) analysis of sample CA-fluo1.

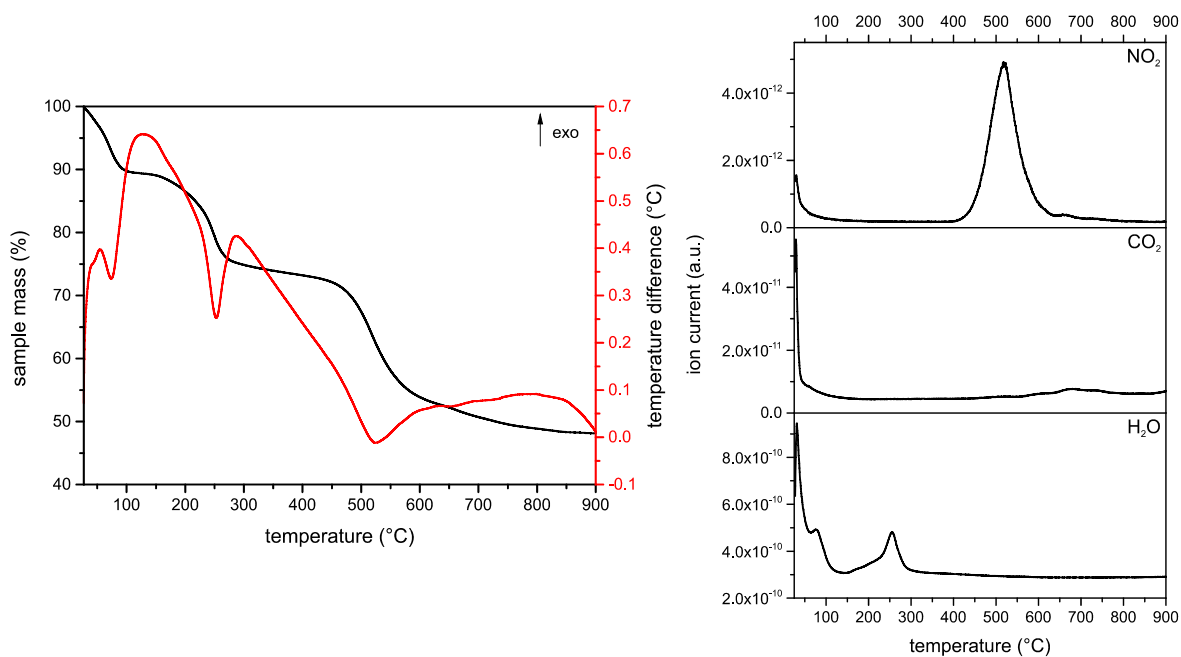


Figure S5. Thermogravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis-Mass spectrometry (TG-DTA-MS) analysis of sample CA-fluo0.2.

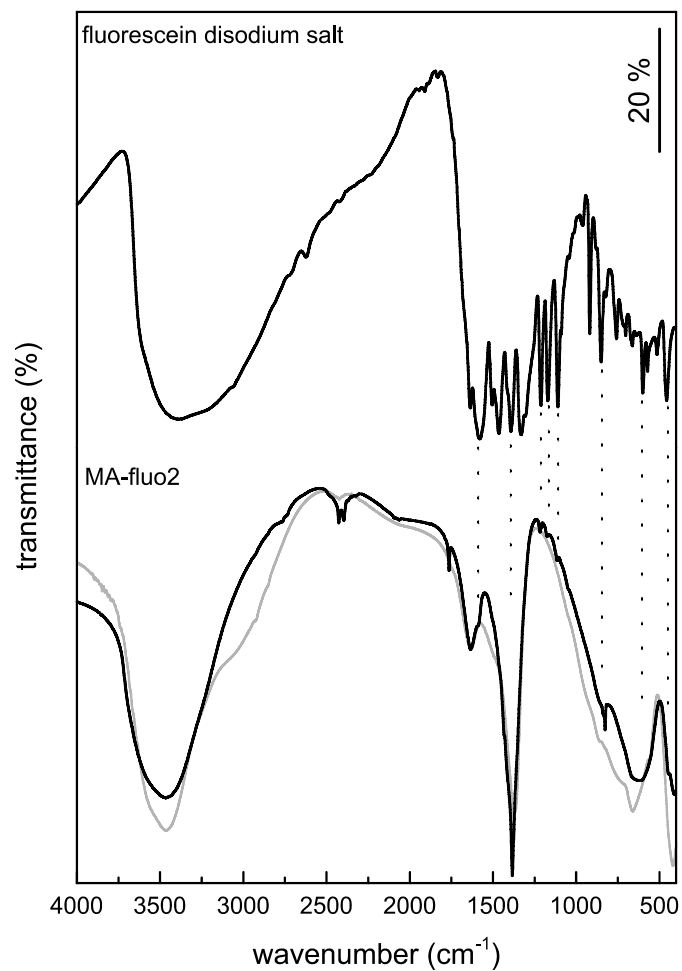


Figure S6. FTIR spectra of the unintercalated fluorescein disodium salt (top) and sample MA-fluo2 (bottom). Spectrum of the reference sample MA-CO₃ is included as grey line. Dotted lines indicate absorption bands caused by vibrations in the divalent fluorescein anion.

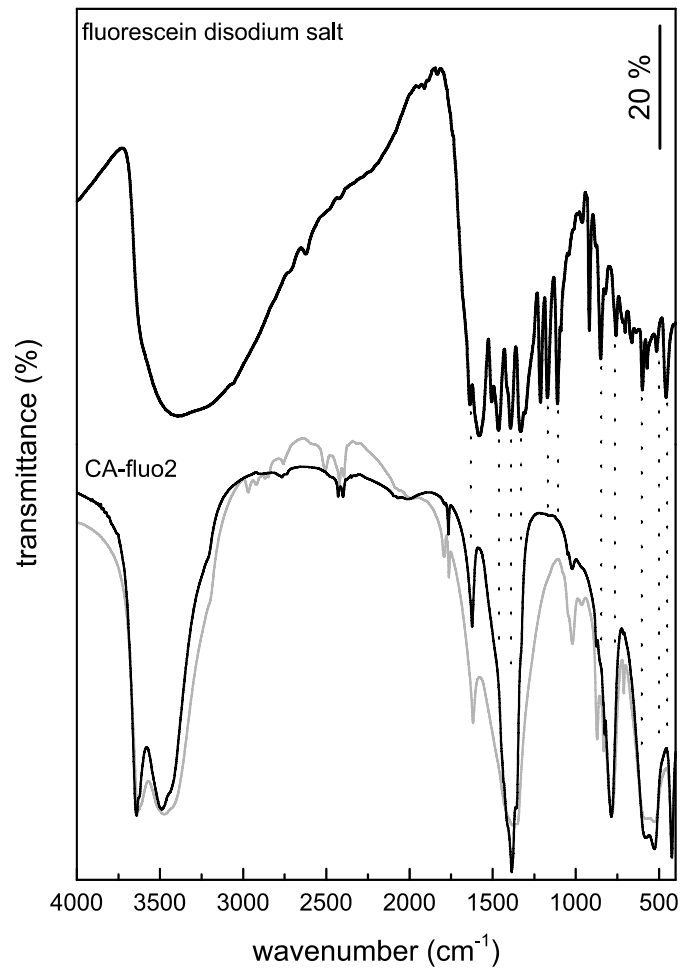


Figure 7. FTIR spectra of the unintercalated fluorescein disodium salt (top) and sample CA-fluo2 (bottom). Spectrum of the reference sample CA-CO₃ is included as grey line. Dotted lines indicate absorption bands caused by vibrations in the divalent fluorescein anion.

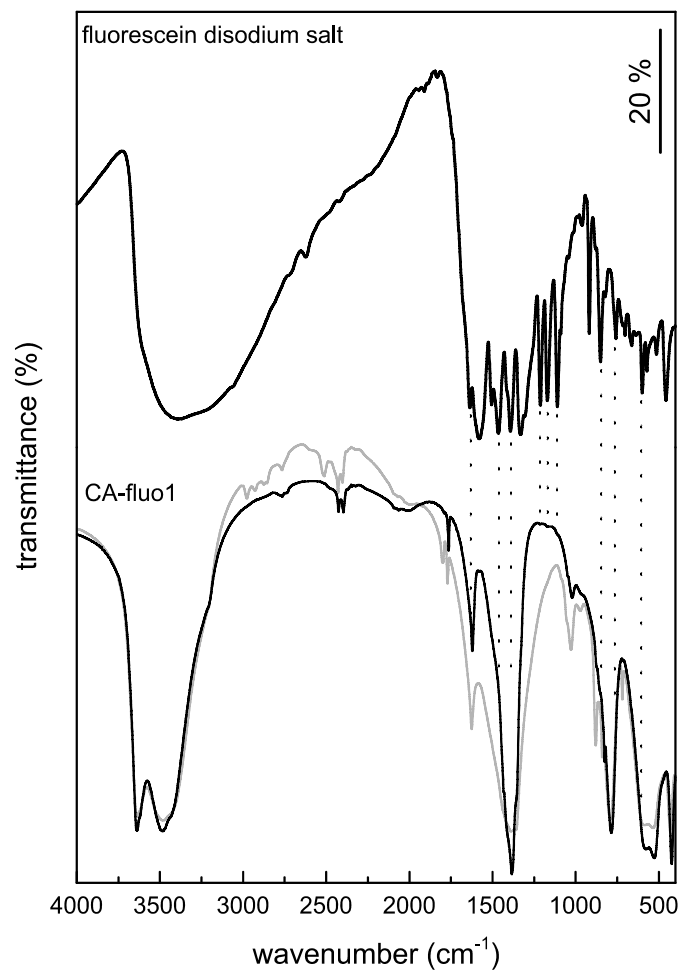


Figure S8. FTIR spectra of the unintercalated fluorescein disodium salt (top) and sample CA-fluo1 (bottom). Spectrum of the reference sample CA-CO₃ is included as grey line. Dotted lines indicate absorption bands caused by vibrations in the divalent fluorescein anion.

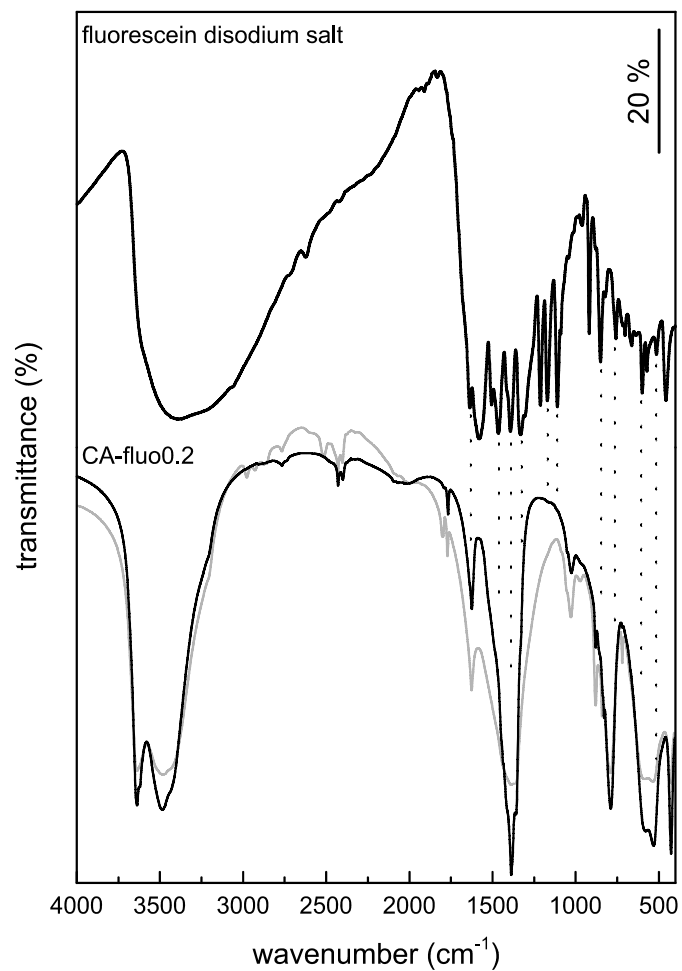


Figure S9. FTIR spectra of the unintercalated fluorescein disodium salt (top) and sample CA-fluo0.2 (bottom). Spectrum of the reference sample CA-CO₃ is included as grey line. Dotted lines indicate absorption bands caused by vibrations in the divalent fluorescein anion.

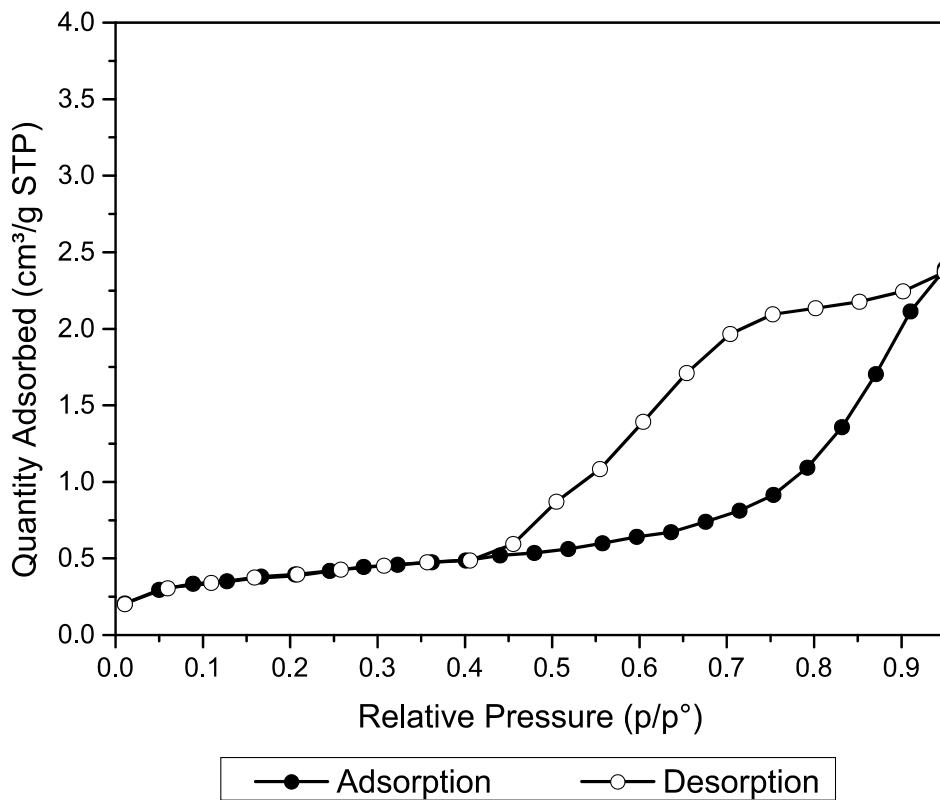


Figure S10. N₂ adsorption (filled circles)-desorption (empty circles) isotherm on sample MA-fluo2.

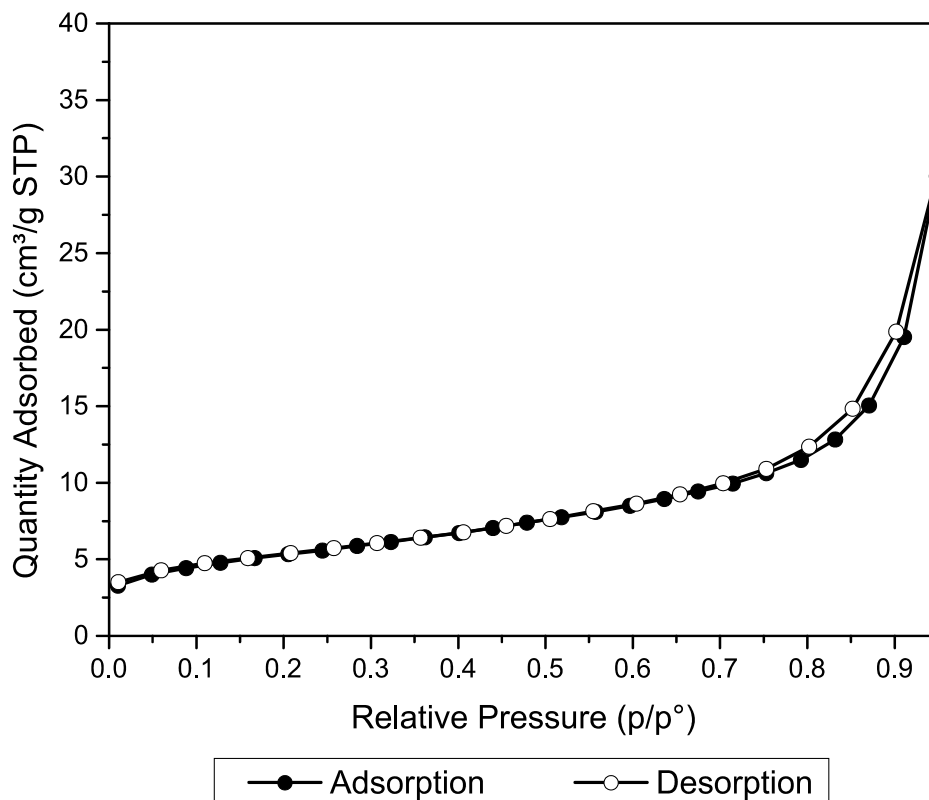


Figure S11. N₂ adsorption (filled circles)-desorption (empty circles) isotherm on sample CA-fluo2.

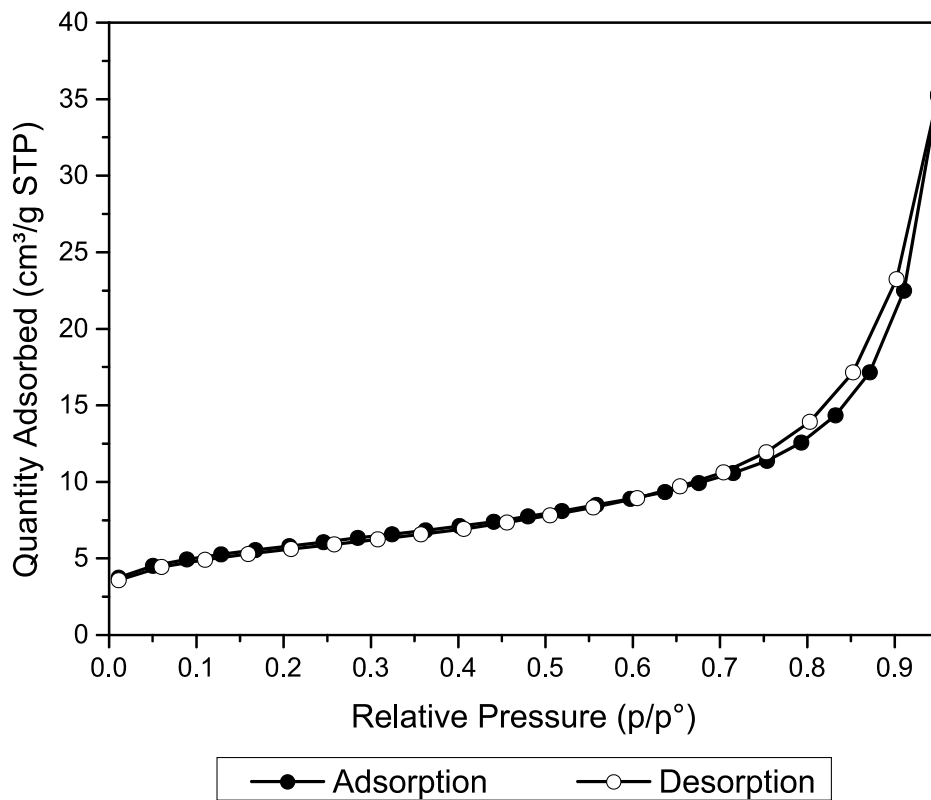


Figure S12. N₂ adsorption (filled circles)-desorption (empty circles) isotherm on sample CA-fluo1.

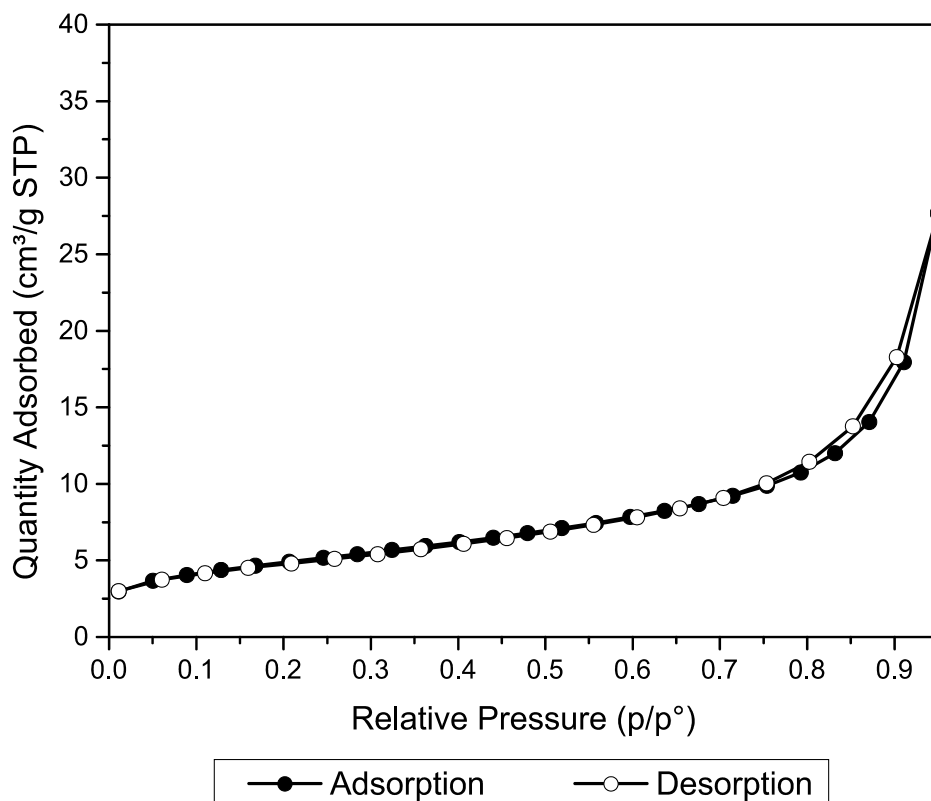


Figure S13. N₂ adsorption (filled circles)-desorption (empty circles) isotherm on sample CA-fluo2.

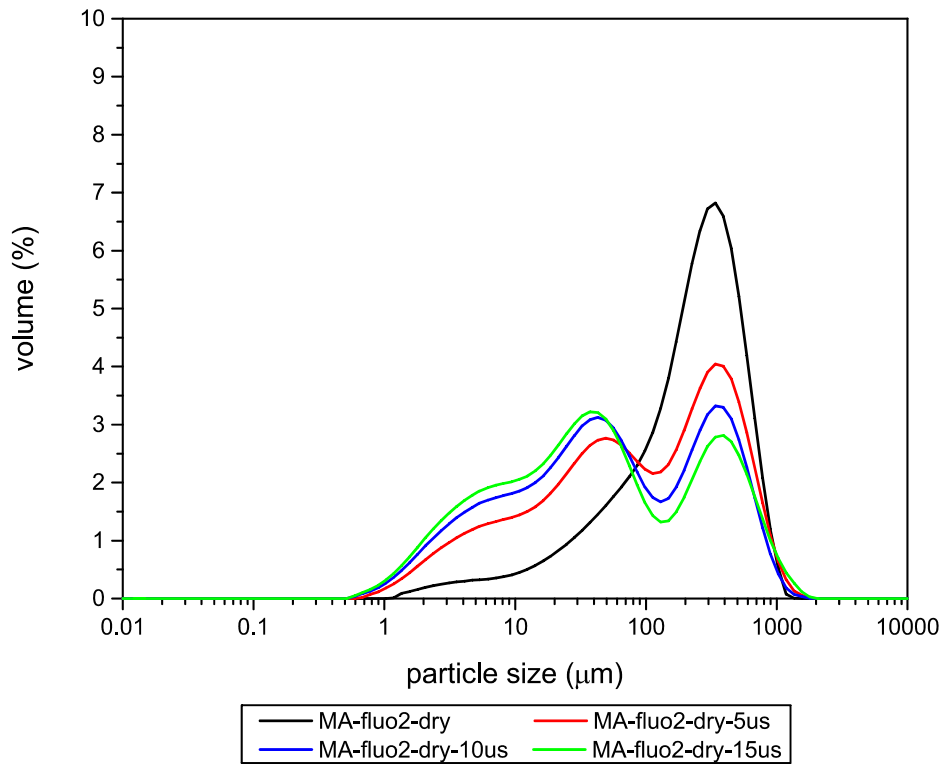


Figure S14. Particle size distribution of sample MA-fluo2 after different times (min) of ultrasound treatment using dried sample material.

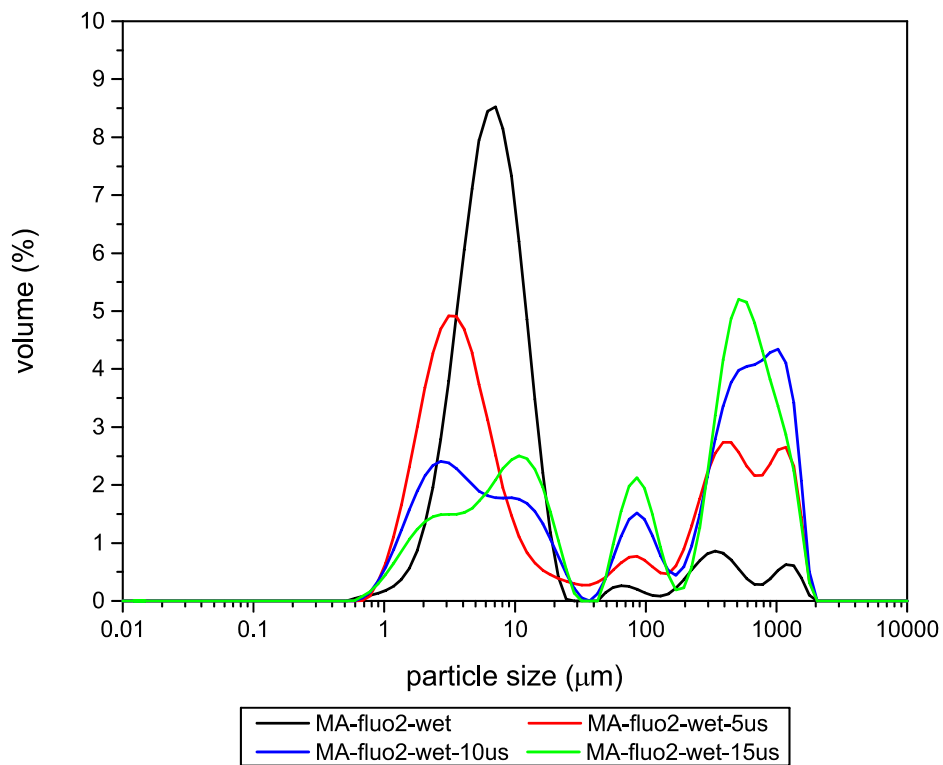


Figure S15. Particle size distribution of sample MA-fluo2 after different times (min) of ultrasound treatment using undried LDH slurry.

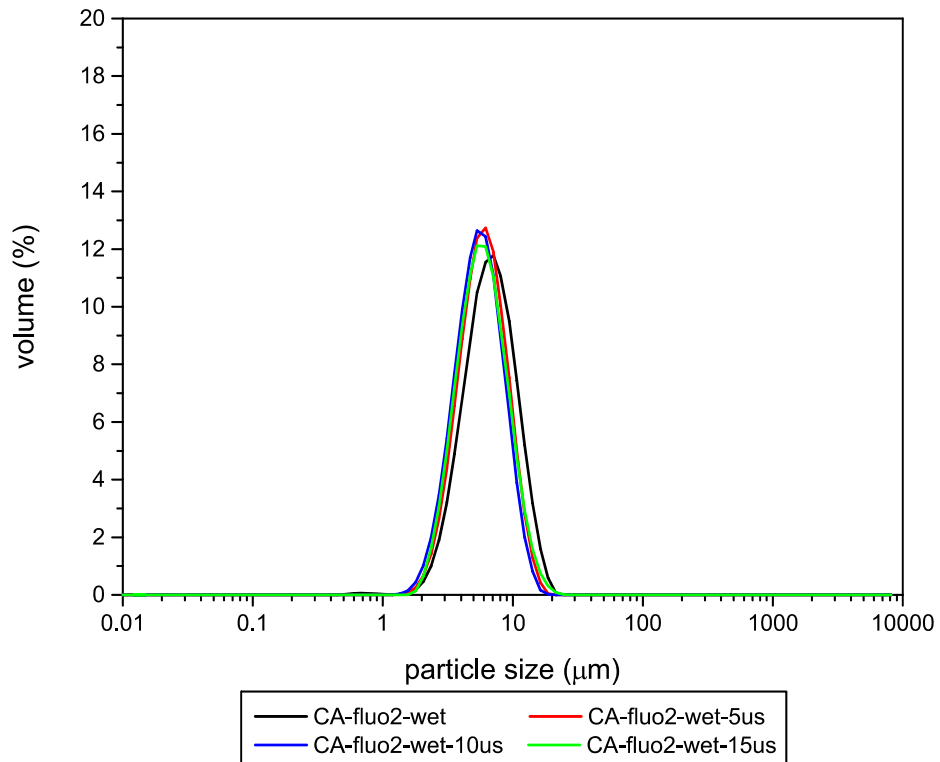


Figure S16. Particle size distribution of sample CA-fluo2 after different times (min) of ultrasound treatment using dried sample material.

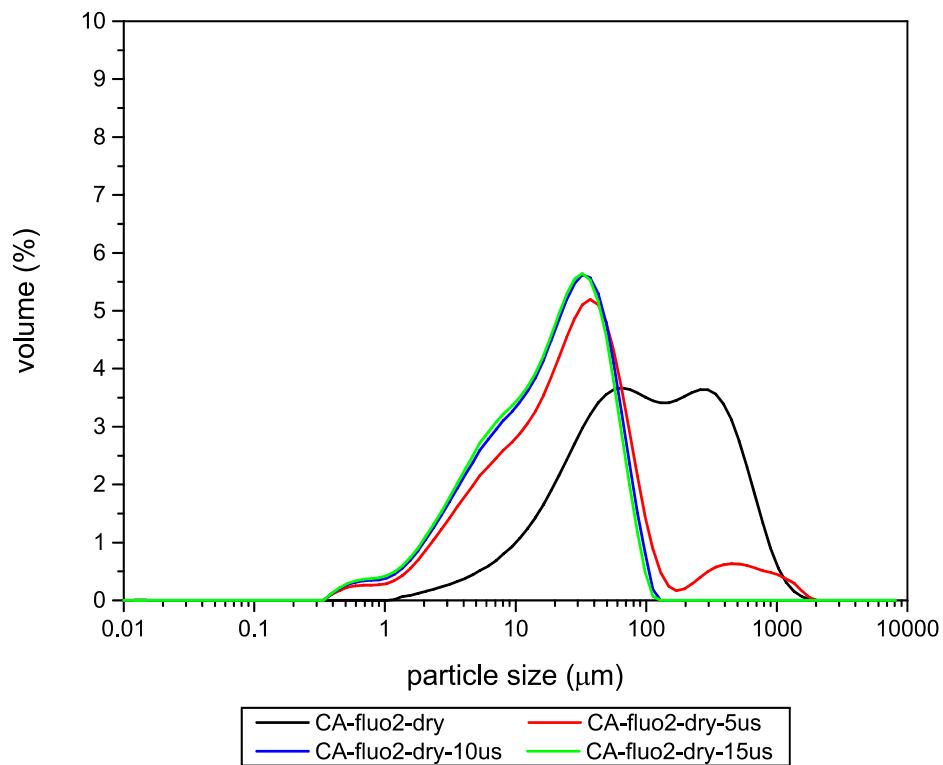


Figure S17. Particle size distribution of sample CA-fluo2 after different times (min) of ultrasound treatment using undried LDH slurry.

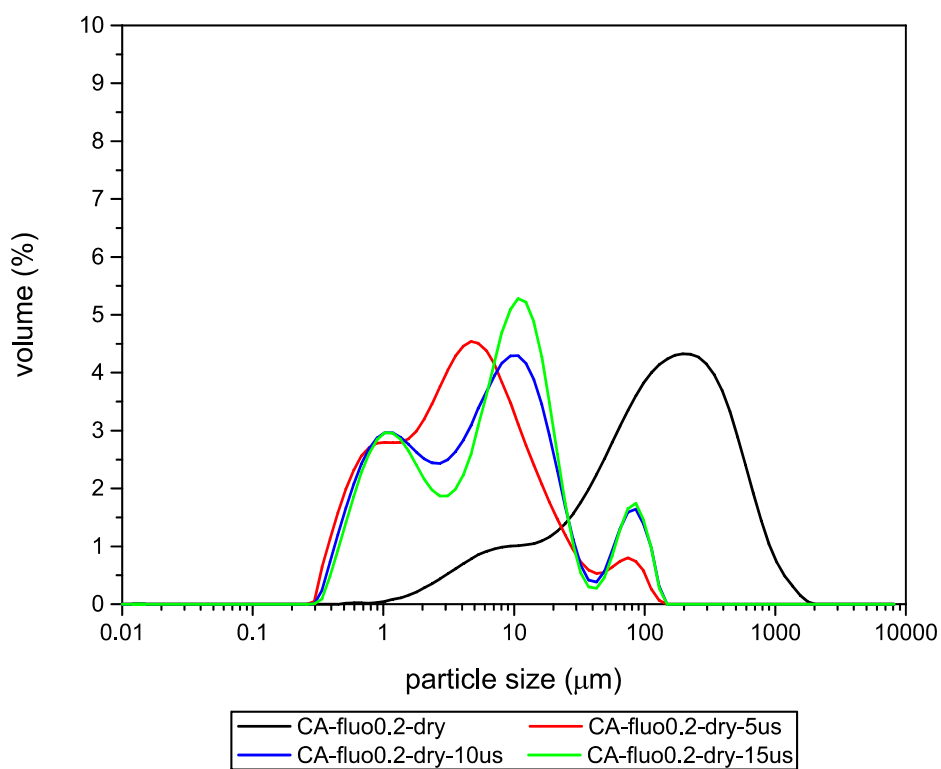


Figure S18. Particle size distribution of sample CA-fluo0.2 after different times (min) of ultrasound treatment using dried sample material.

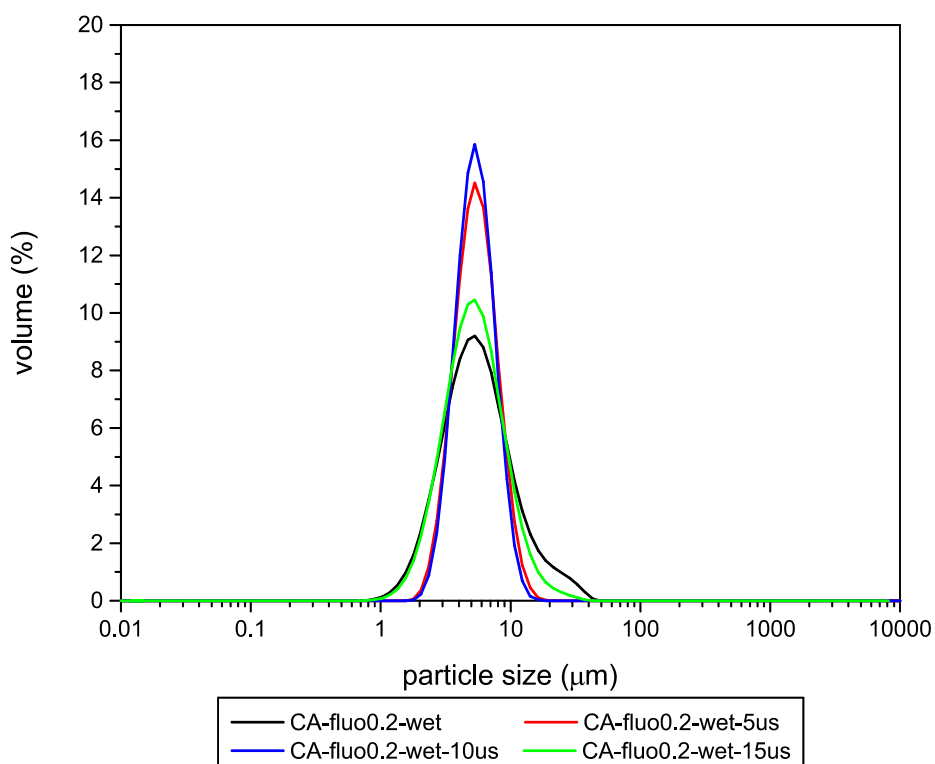


Figure S19. Particle size distribution of sample CA-fluo0.2 after different times (min) of ultrasound treatment using undried LDH slurry.

Table S1. List of chemicals used within this study.

chemicals	chemical formula	producer	purity
Aluminium oxide	Al ₂ O ₃	Fluka	99.99%
Aluminium Nitrate 9-hydrate, pure	Al(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O	PanReac AppliChem ITW Reactants	min. 98%
Calcium Carbonate	CaCO ₃	Sigma Aldrich	>99.995%
Calcium Nitrate tetrahydrate	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Scharlab	99.5%
Carbon dioxide,	CO ₂	Air Liquide	>99.995%
Magnesium Nitrate 6-hydrate, for analysis	Mg(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O	PanReac AppliChem ITW Reactants	min. 98%
Magnesium Sulfate	MgSO ₄	PanReac AppliChem ITW Reactants	>98%
Fluorescein Disodium Salt (Uranine)	C ₂₀ H ₁₀ O ₅ Na ₂	Manuel Riesgo, S.L.	min. 95%
Oxygen, compressed	O ₂	Alphagaz, Air Liquide	>99.995%
Potassium Bromide	KBr	Scharlab	IR spectroscopy grade
Sodium Chloride	NaCl	Sigma Aldrich	>99%
Sodium Hydroxide	NaOH	PanReac AppliChem ITW Reactants	98%
Quartz Sand (0.18-0.71 mm)	SiO ₂	Dansand	>96%

