

Layered Double Hydroxides (LDH): applicazioni di interesse per la metallurgia

M. Richetta, A. Varone, R. Pizzoferrato

I Layered Double Hydroxides (LDH) sono nano-materiali lamellari ionici bidimensionali, appartenenti alla classe delle argille anioniche. La loro struttura consiste in strati tipo – brucite, carichi positivamente, intercalati con anioni che garantiscono la neutralità del materiale. La morfologia a strati, unita alla flessibilità d'intercalare specie anioniche differenti (sia inorganiche che organiche) e in composizioni variabili, ha suscitato, e suscita, un crescente interesse in campi di ricerca molto distanti fra loro, dalla medicina all'ingegneria. Con lo scopo di soddisfare le specifiche esigenze, tra loro molto distanti, sono stati compiuti notevoli sforzi per progettare LDH ingegnerizzati e adattarne le proprietà chimico/fisiche alle differenti applicazioni. Tra queste, di particolare rilevanza, sono quelle concernenti i processi e i prodotti della metallurgia. Questo documento presenta le caratteristiche, alcuni percorsi di preparazione e rivede le applicazioni degli LDH alla metallurgia con esempi tratti dalla ricerca sperimentale degli autori.

PAROLE CHIAVE: LDH – NANOMATERIALI – RAFFINAZIONE DELL'ALLUMINA – RIVESTIMENTI ANTICORROSIONE – FUNZIONALIZZAZIONE DI SUPERFICI – CATALISI – BONIFICA DI COMPOSTI VOLATILI ORGANICI – RIMOZIONE DI METALLI PESANTI

INTRODUZIONE

I Layered Double Hydroxide (LDH) sono materiali lamellari ionici 2D appartenenti al gruppo delle argille anioniche. La struttura degli LDH si basa su strati di tipo-brucite contenenti cationi, sia divalenti che trivalenti, coordinati a sei gruppi idrossilici OH [1,2]. La sostituzione di cationi M^{2+} con M^{3+} , a causa dello squilibrio di carica, dà luogo alla ripetizione infinita di strati positivamente carichi (lamelle) alternati ad anioni (vedi Figura 1) necessari a bilanciare la carica positiva degli strati d'idrossido. Il rapporto molare $x = M^{3+} / (M^{3+} + M^{2+})$ varia generalmente da 0,2 a 0,4.

Recentemente la specificità di tale struttura ha suscitato un crescente interesse e molti lavori in letteratura riguardano svariati campi e applicazioni. Innanzitutto, vi è una grande varietà di scelta per i due metalli cationici, con una conseguente ampia gamma di proprietà strutturali, fisiche e chimiche; in secondo luogo, la ripetizione di domini inter-lamellari consente di progettare solidi con un enorme rapporto superficie/volume; terzo, gli LDH possono ospitare e scambiare ioni metallici di valenza mista, molecole d'acqua e anche molecole organiche relativamente complesse, intercalate nello spazio inter-lamellare. Queste precipe proprietà fisicochimiche sono state sfruttate

per applicazioni in campi molto distanti, dall'ingegneria alla medicina e tra queste di particolare interesse sono quelle riguardanti la metallurgia. Il numero di applicazioni è molto elevato e rende impossibile una trattazione esaustiva, pertanto la presente trattazione sarà focalizzata su quelle di maggiore rilevanza. Precisamente: i) processo Bayer, ii) bonifica di composti organici volatili (VOC) in gas di scarico da impianti industriali, iii) cattura di metalli pesanti in rifiuti liquidi di impianti industriali, iv) rivestimenti anticorrosivi.

M. Richetta, A. Varone, R. Pizzoferrato

Dipartimento di Ingegneria Industriale,
Università di Roma "Tor Vergata", Roma, Italia

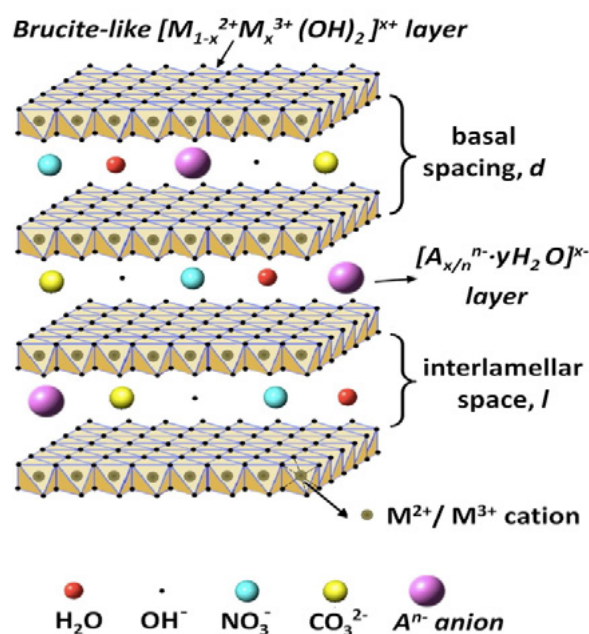


Fig. 1 – Struttura schematica di LDH / General structure of LDHs.

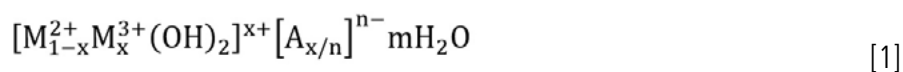
In questo lavoro saranno descritte brevemente le caratteristiche di LDH, alcune procedure di sintesi e presentate specifiche applicazioni metallurgiche. Saranno inoltre riportati risultati sperimentali ottenuti dagli autori.

CARATTERISTICHE

La struttura di un LDH ideale è basata su unità $M(OH)_6$ ottaedriche con bordo condiviso che formano strati complanari tipo brucite, impilati gli uni sugli altri a formare strutture 3D [3-7],

come mostrato nella Figura 1.

A differenza della brucite, formata solo da idrossido di magnesio neutro, i fogli di LDH acquisiscono una carica positiva netta dovuta alla sostituzione di una certa frazione "x" di cationi M^{2+} con M^{3+} . Queste cariche positive sono bilanciate da una varietà di anioni ospiti, intercalabili tra gli strati, insieme a molecole d'acqua. Di conseguenza, si forma una struttura stratificata, simile all'idrotalcite, che può essere rappresentata con la formula generale seguente:



Vi sono alcuni vincoli sul rapporto molare "x" poiché la stabilità del reticolo richiede $0.2 < x < 0.4$. Il limite superiore è essenzialmente dovuto alla repulsione elettrostatica tra cationi trivalenti vicini e alle regole di Pauling. Mentre è necessaria una concentrazione minima di M^{3+} poiché il conseguente squilibrio di carica fa sì che le forze elettrostatiche mantengano tanto la suddivisione in strati che l'intera struttura 3D.

Sono stati sintetizzati LDH contenenti vari cationi metallici (divalenti: Zn, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Ca; trivalenti: Al, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, La) e anche preparati con più di due diversi, con la possibilità di ulteriori variazioni delle proprietà fisicochimiche. I due cationi metallici si ritengono distribuiti casualmente negli strati su una struttura esagonale e la costante reticolare "a" è una combinazione lineare dei raggi ionici e della frazione di sostituzione "x". Anche se ci sono alcune prove di ordinamento locale dei cationi, si hanno ancora risultati controversi per l'or-

dine a lungo raggio delle sovrastrutture [4,10]. Pertanto, l'uso di formule stechiometriche rappresenta solo una formalizzazione semplificata giacché gli LDH studiati sono essenzialmente non stechiometrici anche a livello microscopico. I domini interlamellari contengono anioni, molecole d'acqua e, in alcuni casi, altre specie organiche/inorganiche neutre o cariche. Queste frazioni sono in genere debolmente legate alle lamelle ospiti e possono quindi essere localizzate durante la formazione della struttura 3D o inserite mediante scambio anionico. Gli anioni possono essere i più disparati, quali, ad esempio: alogenuri, ossoanioni non metallici, anioni ossometallati, anioni organici, biomolecole anioniche, ecc. Sono state intercalate anche molecole neutre, possibilmente con successiva dissociazione nell'acqua interlamellare come nel caso dei liquidi ionici [11]. Tecniche di caratterizzazione strutturale, come XRD ed EXAFS, e alcune caratteristiche fisiche degli LDH, (conduttività elettrica,

proprietà di idratazione) confermano che i domini interlamellari sono in uno stato disordinato, considerato da alcuni quasi-liquido [12]. Ciò è anche dovuto alla significativa presenza di acqua. In effetti, l'acqua negli LDH è generalmente distinta in due tipi [13]: quella legata ai domini degli strati intermedi e alla superficie esterna degli LDH anche in condizioni asciutte: acqua cristallizzata; quella adsorbita/desorbita a varie temperature, a seconda delle condizioni di umidità e di pressione di vapore: acqua adsorbita. Questo contenuto variabile d'acqua favorisce una delle caratteristiche più peculiari degli LDH: lo scambio anionico. È, infatti, facile scambiare un gran numero di anioni interlamellari con una varietà di altri semplicemente immergendo lo LDH sintetizzato con i "vecchi" anioni in una soluzione con un eccesso di "nuovi" preparando così nuovi LDH. La reazione di scambio anionico è rivelata dalle variazioni della distanza tra due fogli successivi d'idrossido, che è correlata alla forma e alla densità di carica degli anioni intercalati. Come risultato di quest'adattabilità, gli LDH possono ospitare anche molecole relativamente grandi e complesse. Questa spaziatura interstrato "d", definita come lo spessore di un foglio d'idrossido più uno spazio interstrato, è comunemente determinata dalla diffrazione dei raggi X (XRD).

TECNICHE DI SINTESI

Gli LDH possono essere sintetizzati attraverso un ampio numero di tecniche. La scelta dipende da: i cationi che formano gli

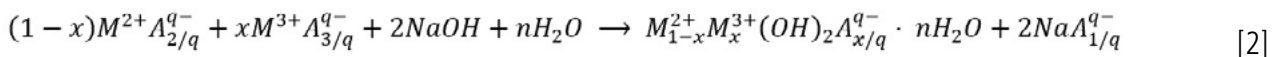
strati idrossido, gli anioni intercalati e le proprietà desiderate per il materiale finale (cristallinità, porosità, morfologia, ecc.) [3-7].

I vari metodi possono essere schematicamente raggruppati in due classi principali: metodi diretti e metodi indiretti. I metodi diretti comprendono: co-precipitazione, metodo "salt-oxide", sintesi sol-gel, sintesi elettrochimica, crescita "in situ". Quelli indiretti, che sono piuttosto trattamenti aggiuntivi e modifiche di LDH pre-sintetizzati, comprendono: scambio anionico, ricostruzione e delaminazione.

In quanto segue ci limiteremo a riportare una breve descrizione della sintesi per co-precipitazione e della crescita del film "in situ".

CO-PRECIPIAZIONE

La co-precipitazione è stata il primo approccio per la preparazione di LDH misti [14]. Spesso è abbinata a un trattamento idrotermale per migliorare cristallinità e dimensioni [15-17]. Fondamentalmente, si tratta di una reazione chimica a bassa temperatura che avviene all'interno di una soluzione mista di sali metallici bivalenti e trivalenti, in proporzioni appropriate, in presenza di una base metallica alcalina, a temperatura controllata, valore di pH selezionato e sotto vigorosa agitazione. La presenza della base provoca la contemporanea precipitazione dei cationi metallici nella forma d'idrossido:



dove A rappresenta l'anione selezionato. Il precipitato è raccolto per filtrazione, lavato ed essiccato in forno. Il trattamento termico o idrotermale può quindi essere eseguito per migliorare la cristallinità. Il metodo di co-precipitazione può essere effettuato a pH variabile o costante, corrispondente a condizioni di sovraturazione alta e bassa. In generale, la co-precipitazione fornisce un percorso diretto per preparare un LDH con composizione definita. Offre altresì un elevato controllo dei parametri di sintesi come temperatura, pH, rapporto cationico, concentrazione e tempo d'invecchiamento. In questo modo è possibile ottenere fasi ben cristallizzate e una buona sintonizzazione del rapporto M²⁺/M³⁺. Inoltre l'intercalazione di diverse specie anioniche negli spazi interlamellari può essere facilmente ottenuta utilizzando il corretto controllo nei sali metallici e/o dissolvendo le specifiche specie, inorganiche o organiche, nella stessa soluzione acquosa della sintesi [4].

CRESCITA "IN-SITU"

Si tratta di un altro metodo one-step per la deposizione diretta di film LDH con buona adesione e morfologia controllabile [18-20]. Potrebbe essere considerato una sorta di metodo di

co-precipitazione modificato giacché uno dei due metalli non è fornito dal corrispondente sale disciolto ma dal substrato stesso. Infatti, il substrato agisce sia come fonte di reazione del metallo sia come substrato parzialmente sacrificale per la crescita del film. Questo approccio è più semplice della deposizione elettrochimica poiché richiede solo l'immersione del substrato nella soluzione acquosa dell'altro sale metallico e una base per controllare il pH. Inoltre, in linea di principio, consente di depositare film di LDH su qualsiasi superficie, a condizione che un sottile strato del metallo reagente copra la superficie. Aspetto estremamente importante è che il layer metallico può essere modellato in modo da formare circuiti stampati con tracce e/o placche che supportano la crescita di LDH. Ciò potrebbe ovviamente essere molto utile per la realizzazione sia di sensori che di dispositivi integrati [21]. D'altra parte, finora è ancora da dimostrare un controllo adeguato del film depositato sia in termini di composizione sia di morfologia [22,23].

ANALISI MORFOLOGICA

In un precedente lavoro (Richetta et al. [22]) le nanostrutture di (Zn-Al) LDH sono state cresciute su fogli di alluminio. Una

soluzione, in rapporto 1:1, di cloruro di zinco $ZnCl_2$ ed esametilentetrammina ($C_6H_{12}N_4$), alla concentrazione di 5mM, è stata impiegata per la crescita idrotermale di LDH, con anioni intercalati Cl^- . La stessa concentrazione di $Zn(NO_3)_2$ è stata utilizzata per campioni intercalati con anioni NO_3^- . L'esametilentetrammina ha agito come regolatore del pH per la basicità della soluzione, attraverso l'idrolizzazione e il rilascio di ammoniaca.

Lo spettro XRD, visualizzato in Figura 2 (A), ha evidenziato la struttura cristallina esagonale dello (Zn, Al) LDH. Per tutti i campioni (intercalati con Cl^- e NO_3^-) il parametro reticolare "a" (distanza tra due cationi metallici) è risultato $a = 3.065 \text{ \AA}$, mentre il parametro reticolare "c" (spaziatura tra i piani basali di celle esagonali) ha mostrato alcune differenze a seconda degli anioni intercalati variando da 7,55 a 7,57 \AA , rispettivamente.

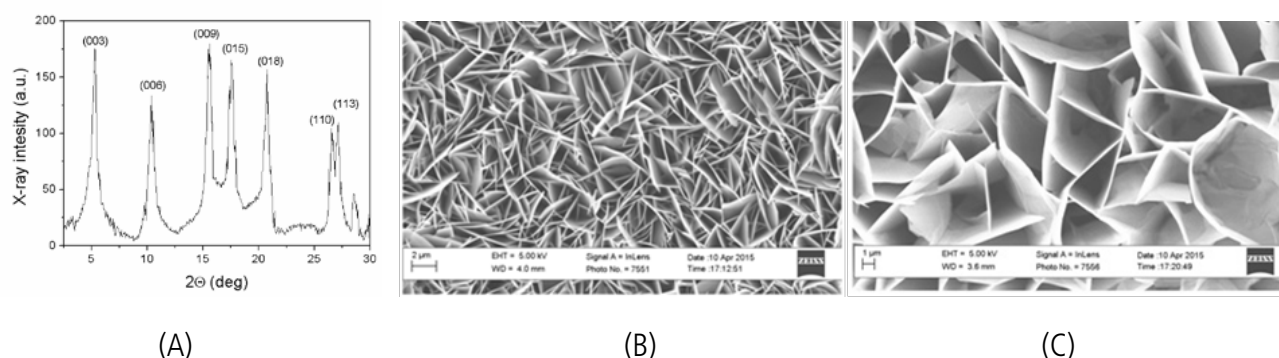


Fig. 2 – Spettro XRD di (Zn-Al) LDH, intercalato con anioni Cl^- (A). Micrografie SEM di (Zn-Al) LDHs cresciuti su substrati di Al con anioni Cl^- (B) e NO_3^- (C) intercalati / XRD spectrum of (Zn-Al) intercalated with Cl^- anions (A). SEM micrographs of (Zn-Al) LDHs grown on an Al substrate with Cl^- (B) and NO_3^- (C) intercalated anions.

Le Figura 2 (B) e 2 (C) mostrano le strutture ottenute operando a $T=80^\circ C$ con tempi di crescita diversi. I campioni mostrano una morfologia petal-like e si è osservato che un tempo di crescita più lungo dà origine a una struttura più grossolana. La spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) e la spettroscopia con fotoemissione ultravioletta (UPS) hanno dimostrato una correlazione tra il contenuto di Al e la morfologia degli LDH. In particolare, un alto contenuto disponibile di Al è collegato a una piccola dimensione di petali, in quanto esso potrebbe favorire la nucleazione aumentando il numero di siti di nucleazione [22].

La cinetica di crescita è stata studiata misurando lo spessore del petalo in funzione di temperatura e tempo di trattamento. Partendo dal presupposto che la diffusione degli atomi di Al controlli la velocità del processo, abbiamo calcolato un'energia di attivazione $Q = 0,73 eV$. Tale valore è molto più basso dell'energia di auto-diffusione di Al ($Q_{sd} = 1,31 eV$ [24]), quindi sembra che la crescita dipenda fortemente dalle specifiche caratteristiche microstrutturali del substrato di alluminio. Per questi motivi, il valore Q calcolato è stato confrontato con l'energia di attivazione della diffusione lungo le dislocazioni ($Q_p = 0,85 eV$ [25]), e l'energia di attivazione della diffusione lungo i bordi di grano ($Q_{gb} = 0,55 eV$ [26]). Poiché $Q_{gb} < Q < Q_p$ il valore di $0,73 eV$ è un'energia di attivazione apparente, non dipendendo da un singolo fenomeno fisico ma dalla diffusione

lungo entrambi i tipi di difetti: bordi di grano e dislocazioni. In altre parole, la crescita sarebbe controllata dai difetti reticolari presenti nel substrato di Al. Conclusioni simili sono state tratte da Forticaux et al. [27] che hanno evidenziato come la morfologia osservata dei "nanoflower" potrebbe essere il risultato di una crescita incontrollata di nanopetali dislocati in modo discreto e/o di un parziale distacco di strati a spirale ancorati al core della dislocazione. E' stato inoltre suggerito che la crescita delle nanostrutture di LDHs possa essere guidata dalle dislocazioni. Naturalmente, una crescita controllata dei cristalli può portare grandi benefici alla preparazione di LDH con nanostrutture definite e proprietà potenzialmente migliorate. Sono in corso ulteriori lavori per valutare i risultati ottenuti e controllare la cinetica di crescita LDH cambiando la microstruttura del substrato di alluminio attraverso trattamenti meccanici e termici.

APPLICAZIONI METALLURGICHE

Il numero di applicazioni degli LDH è molto elevato e rende impossibile una descrizione completa, pertanto l'attenzione sarà focalizzata su quelle più rilevanti: 1) processo Bayer, 2) bonifica di composti organici volatili (VOC) nei gas di scarico d'impianti industriali, 3) cattura di metalli pesanti in rifiuti liquidi d'impianti industriali, 4) rivestimenti anticorrosione.

1) Processo Bayer - Il processo Bayer è il metodo più impor-

tante ed economico per estrarre Al_2O_3 dalla bauxite. L'estrazione e la lavorazione dell'allumina derivano da una serie di operazioni, per lo più indipendenti, che si svolgono in diversi impianti. I passaggi di tale processo sono ben noti. Ci limiteremo pertanto a considerare le fasi in cui gli LDH possono giocare un ruolo significativo. (A) Gli LDH possono essere utilizzati per rimuovere specie organiche e/o inorganiche nel processo Bayer e sono stati brevettati vari metodi. Il meccanismo di rimozione accoppia l'intercalazione di piccoli anioni con l'adsorbimento di molecole organiche più grandi sulle superfici esterne [28,29]. Tuttavia, l'obiettivo principale del processo è estrarre la quantità massima di allumina dalla bauxite. Molti hanno proposto nuovi processi per il recupero dell'allumina dal liquor [28-30]. La maggior parte si basa su: (i) trattamento del primo liquor con un idrossido di un metallo diverso dall'alluminio per formare un Al-LDH-cuscinetto e produrre un flusso trattato di primo liquor, con una concentrazione finale di ioni alluminati inferiori a quella iniziale; (ii) separazione dell'Al-LDH dal flusso trattato del primo bagno; (iii) restituzione del flusso trattato in una prima ubicazione all'interno di una raffineria. L'Al-LDH separato può essere immagazzinato, venduto o sottoposto ad ulteriore trattamento nella raffineria di allumina per utilizzare i valori di allumina ivi contenuti. Molti tipi di LDH a base di alluminio possono essere adottati come: idrotalcite, idrocalcite, (Li,Al)-LDH, (Mg,Al)-LDH. Un esempio è rappresentato dal processo brevettato da Rosenberg [31]. Un trattamento di acque naturali o di acque reflue contenenti Mg disciolto o Al disciolto è stato sviluppato da Douglas [32].

2) Bonifica di Composti Organici Volatili (VOC) nei Gas di Scarico di Impianti Industriali - Uno dei principali inconvenienti di alcune attività industriali è il rilascio di composti organici volatili (VOC). Questo è il caso di vari solventi, richiesti in una serie di processi tecnologici, che sfuggono e contribuiscono all'inquinamento atmosferico. I VOC più comuni che richiedono un trattamento sono: (i) carbonio alifatico; (ii) idrocarburi

aromatici; (iii) idrocarburi clorurati; (iv) alcoli, eteri e fenoli; (v) chetoni e aldeidi.

Una tecnologia efficace per il controllo dei VOC è l'ossidazione, sia termica sia catalitica. Le unità di ossidazione possono distruggere quasi il 75% di VOC e di emissioni tossiche. Se un VOC è riscaldato a una temperatura sufficientemente alta in presenza di ossigeno, si convertirà in un prodotto finale innocuo. Durante l'ossidazione termica, l'aria inquinata da VOC è catturata da un sistema di ventilazione, preriscaldato e bruciato ad alta temperatura per formare anidride carbonica e acqua. L'ossidazione catalitica, simile a quella termica, combina uno scambiatore di calore convenzionale con un catalizzatore: un letto di materiali attivi che facilita la reazione di combustione complessiva. Il catalizzatore all'interno dell'unità di combustione abbassa l'energia di attivazione per la combustione, che avviene a temperature inferiori (320-540°C) evitando la formazione di sottoprodotti NO_x [33]. Tipici materiali per catalizzatori sono: platino, palladio e ossidi metallici come cromo-allumina, ossido di cobalto, ossido di rame e ossido di manganese. Spinti dalla necessità di ridurre i costi di produzione e aumentare la resistenza all'avvelenamento dei catalizzatori commerciali, ci si è sforzati di trovarne di nuovi che presentassero un'attività simile o superiore rispetto a quella dei catalizzatori di metalli nobili [34]. Gli LDH mostrano potenzialità promettenti per la generazione di ossidi misti ben dispersi, attivi e stabili [35], inoltre presentano un'elevata attività e una stabilità robusta per la combustione dei VOC. Il metodo di sintesi, la temperatura di calcinazione, i precursori e i promotori influenzano l'attività e le proprietà fisico-chimiche dei catalizzatori. Strutture nano-dimensionate mostrano un'attività più elevata a causa della superficie specifica più alta, anche grazie all'ossigeno in superficie. Di conseguenza, molte attività di ricerca sono ora focalizzate sullo sviluppo di nuove vie di sintesi che portano a campioni termicamente stabili con una dimensione cristallina ancora inferiore (<10 nm).

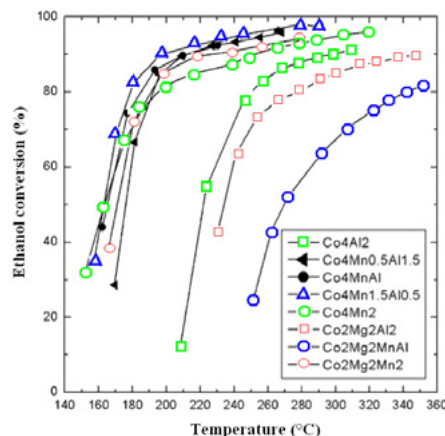


Fig. 3 – Ossidazione di etanolo su catalizzatori ottenuti mediante calcinazione di Co: Mn: Al - LDHs (ridisegnato da Kovanda et al. [36]) / Oxidation of ethanol over catalysts obtained by calcinations of Co:Mn:Al - LDHs (redrawn from Kovanda et al. [36]).

3) Cattura di metalli pesanti in rifiuti liquidi d'impianti industriali - La presenza di vari inquinanti ambientali nell'acqua ha sollevato preoccupazioni a livello mondiale. I contaminanti tossici includono composti organici e inorganici. La maggior parte di questi sottoprodotti, in particolare i metalli pesanti, non sono biodegradabili, si accumulano negli organismi viventi e costituiscono una seria minaccia per l'ambiente e la salute [37]. Oltre all'ampia area superficiale e all'elevata capacità di scambio anionico, gli LDH hanno una regione di interstrato flessibile e accessibile a varie specie anioniche e molecolari polari, ciò garantisce un'elevata efficienza di rimozione dei contaminanti. Sono stati proposti tre diversi meccanismi per controllare la rimozione dal mezzo acquoso mediante LDH: (i) adsorbimento superficiale, (ii) scambio di anioni interstrato, (iii) ricostruzione, per effetto memoria, di precursori LDH calcinati [38]. Negli ultimi anni sono state pubblicate molti lavori sull'assorbimento di contaminanti da LDH. I contaminanti includono ossoanioni [39], anioni monoatomici [40] cationi [41], sostanze organiche [42] e gas [43]. Ad esempio, Kovanda et al. [44] hanno dimostrato le capacità di Co: Mn: Al LDH (calcinato a 500 °C) nell'ossidazione totale di etanolo (vedi Figura 3). Un certo numero di studi ha anche dimostrato che gli LDH caricati con ossoanioni potrebbero essere rigenerati [93-98]. La capacità di adsorbimento degli LDH si riduce gradualmente dopo alcuni cicli di rigenerazione. Inoltre, alcuni lavori di ricerca sono apparsi sul possibile recupero di adsorbati, come As (V), PO₄³⁻ e Cr (VI) dagli LDH esausti [45].

4) Rivestimenti anticorrosivi - I progressi nell'ingegneria delle superfici, nei nanomateriali e nelle nanotecnologie consentono la manipolazione del materiale fino alla scala molecolare. I rivestimenti funzionali sono stati studiati per varie applicazioni, comprese quelle che richiedono protezione dalla corrosione. In quest'ultimo caso, i rivestimenti devono comportarsi come una barriera fisica contro l'attacco di specie aggressive verso l'interfaccia metallica. Inoltre, il rivestimento deve essere anche in grado di inibire il processo di corrosione se la barriera protettiva è interrotta. Pertanto, la protezione dalla corrosione richiede pigmenti anticorrosione o inibitori di corrosione per proteggere il metallo sottostante. Lo spessore del sistema di rivestimento e il numero di strati dipendono dall'applicazione finale del materiale rivestito e può variare da poche fino a diverse centinaia di micron. Per molto tempo, i sistemi di protezione si basavano sull'uso di trattamenti superficiali ricchi di cromato e/o di primer e pigmenti basati su cromati. Tuttavia, l'uso del cromo esavalente in quasi tutti i settori è attualmente vietato. Molte alternative sono state esplorate. In particolare, sono state perseguite due strategie principali: i) incapsulamento/caricamento di specie attive funzionali nei trasportatori ospiti; ii) manipolazione della composizione della matrice di rivestimento per l'inclusione di gruppi funzionali bulk e/o di superficie. Gli LDH sono stati utilizzati per immagazzinare inibitori di corrosione inorganici, rilasciandoli mediante meccanismi di scambio ionico [46]. Recentemente, è stata data attenzione alla composizione di LDH, alla capacità di immagazzinare differenti specie funzionali e all'impatto sulle proprietà barriera dei rivestimenti ibridi e organici. Ad esempio,

ioni diversi come vanadati e inibitori organici sono stati intercalati in LDH, con un'efficace capacità di guarigione studiata in dettaglio [47].

L'effetto inibitore di LDH caricato con mercaptobenzotiazolo e aggiunto ai rivestimenti epossidici applicati su AA2024 è stato rivelato mediante spettroscopia di impedenza localizzata. L'efficienza d'inibizione della corrosione è stata testata in difetti artificiali formati nel rivestimento AA2024. Snihirova et al. [48] hanno dimostrato che i contenitori di LDH forniscono un'inibizione efficace della corrosione nella fase iniziale. Gli LDH hanno evidenziato una proprietà interessante, cioè agiscono come cacciatori di ioni cloruro. Tedim et al. [49] evidenzia la capacità dell'LDH contenente nitrato di intrappolare gli ioni cloruro che si diffondono attraverso un rivestimento, un processo che può contribuire ad aumentare la protezione dalla corrosione dei rivestimenti organici. Si prevede che l'LDH invii l'inibitore di corrosione alle aree corrosive quando la matrice di rivestimento è danneggiata. Le dispersioni di LDH in matrici polimeriche possono anche determinare migliori proprietà meccaniche e capacità di dissipazione dello stress. Un altro vantaggio è che non danneggiano le proprietà barriera delle matrici organiche come dimostrato in studi recenti [50]. Gli LDH caricati con inibitori di corrosione efficaci sembrano essere una potente opzione per progettare nuovi rivestimenti organici intelligenti e presentare un potenziale di scala. Un'applicazione molto importante è quella delle leghe di magnesio. Hanno proprietà meccaniche eccellenti, quindi dovrebbero essere applicate nell'industria automobilistica, aerospaziale e elettronica, tuttavia sono vulnerabili all'aggressione degli ioni di cloro in un ambiente neutro o acido a causa dei loro potenziali inferiori. La corrosione delle leghe di magnesio è un problema critico per le loro applicazioni industriali su larga scala. Zeng et al. [51] hanno preparato un rivestimento Zn-Al LDH (ZnAl-LDH) di dimensioni nano mediante co-precipitazione e metodo di trattamento idrotermale su lega AZ31 Mg e al fine di prolungare la durata del rivestimento ZnAl-LDH, un acido polilattico (PLA) il rivestimento è stato sigillato sullo strato superiore del rivestimento usando un metodo di liofilizzazione sotto vuoto.

CONCLUSIONI

Ad oggi molti articoli evidenziano diversi aspetti della sintesi e/o delle applicazioni degli LDH in numerosi e svariati campi. Il presente documento ha fornito una panoramica delle caratteristiche e dei principali percorsi di preparazione degli LDH. Inoltre, rivede le loro applicazioni a processi e prodotti metallurgici. Dal 1960 sono stati utilizzati nel processo Bayer di raffinazione di allumina, come dimostrato dall'ampio numero di brevetti industriali. Altre domande più recenti riguardano: i) bonifica di composti organici volatili (COV) nei fumi di scarico; ii) cattura di metalli pesanti in rifiuti liquidi d'impianti industriali; iii) rivestimenti anticorrosione.

Alcuni esempi sono stati presi dalla ricerca sperimentale degli autori. Inoltre, quando gli LDH vengono cresciuti su substrato metallico, è importante conoscere le caratteristiche microstrutturali del substrato. Sulla base dei precedenti risultati dell'auto-

re e dei collaboratori, il documento mostra come la densità di dislocazione e la dimensione dei grani del substrato di alluminio possano influenzare il tasso di crescita degli LDH. Pertanto, in alcuni percorsi di preparazione la metallurgia diventa di fondamentale importanza per controllare il processo di crescita di LDH e le caratteristiche finali. Infine, è interessante osservare

che l'alta frequenza con cui appaiono le applicazioni innovative è stimolata dall'elevata versatilità e dal basso costo degli LDH e suggerisce che questi nanomateriali potrebbero svolgere un ruolo sempre più importante nella metallurgia nel prossimo futuro.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Chen, H.; Zhang, F.; Fu, S.; Duan, X. In situ microstructure control of oriented layered double hydroxide monolayer films with curved hexagonal crystals as superhydrophobic materials. *Advanced Materials* 2006, 18, 3089-3093.
- [2] Shao, M.; Zhang, R.; Li, Z.; Wei, M.; Evans, D.G.; Duan, X. Layered double hydroxides toward electrochemical energy storage and conversion: design, synthesis and applications. *Chemical Communications* 2015, 51, 15880-15893.
- [3] Bergaya, F.; Lagaly, G. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. *Developments in clay science* 2006, 1, 1-18.
- [4] Ferrell, R. "Handbook of Clay Science." (book review). *Clays and Clay minerals* 2007, 55, 116-117.
- [5] De Roy, A.; Forano, C.; El Malki, K.; Besse, J.P. Anionic clays: trends in pillaring chemistry. In *Expanded Clays and other microporous solids*; Ocelli, M.L., Robson, H.E.; Springer: Boston, MA, USA, 1992; pp. 108-169, ISBN 978-1-4684-8868-5.
- [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.; Nova Science Publishers, Inc.: New York, USA, 2001; pp. 1-39, ISBN 1-59033-060-9.
- [7] Kai, Y.; Wu, G.; Jin, W. Recent Advances in the Synthesis of Layered, Double-Hydroxide-Based Materials and Their Applications in Hydrogen and Oxygen Evolution. *Energy Technology* 2016, 4, 354-368.
- [8] Jung, H.; Ohashi, H.; Anilkumar, G.M.; Zhang, P.; Yamaguchi, T. Zn²⁺ substitution effects in layered double hydroxide (Mg(1-x)Zn_x)₂Al: textural properties, water content and ionic conductivity. *Journal of Materials Chemistry A* 2013, 1, 13348-13356.
- [9] Long, X.; Wang, Z.; Xiao, S.; An, Y.; Yang, S. Transition metal based layered double hydroxides tailored for energy conversion and storage. *Materials today* 2016, 19, 213-226.
- [10] Marappa, S.; Kamath, P.V. Structure of the Carbonate-Intercalated Layered Double Hydroxides: A Reappraisal. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2015, 54, 11075-11079.
- [11] Zheng, S.; Lu, J.; Yan, D.; Qin, Y.; Li, H.; Evans, D.G.; Duan, X. An Inexpensive Co-Intercalated Layered Double Hydroxide Composite with Electron Donor-Acceptor Character for Photoelectrochemical Water Splitting. *Scientific Reports* 2015, 5:12170. <https://www.nature.com/articles/srep12170.pdf>
- [12] Lal, M.; Howe, A.T. High proton conductivity in pressed pellets of zinc-chromium hydroxide. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1980, 0, 737-738.

- [13] Yun, S.K.; Pinnavaia, T.J. Water content and particle texture of synthetic hydroxalite-like layered double hydroxides. *Chemistry of Materials* 1995, 7, 348-354.
- [14] Feitknecht, W. Über die Bildung von Doppelhydroxyden zwischen zwei- und dreiwertigen Metallen. *Helv. Chim. Acta* 1942, 25, 555-569.
- [15] Reichle, W.T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydroxalite). *Solid State Ionics* 1986, 22, 135-141.
- [16] Reichle W.T. Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals. *Journal of Catalysis* 1985, 94, 547-557.
- [17] Miyata, S. Anion-Exchange Properties of Hydroxalite-Like Compounds. *Clays and Clay Minerals* 1983, 31, 305-311.
- [18] Liu, J.; Huang, X.; Li, Y.; Sulieman, K.M.; He, X.; Sun, F. Facile and large-scale production of ZnO/Zn–Al layered double hydroxide hierarchical heterostructures. *The Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110, 21865-21872.
- [19] Guo, X.; Xu, S.; Zhao, L.; Lu, W.; Zhang, F.; Evans, D.G.; Duan, X. One-step hydrothermal crystallization of a layered double hydroxide/alumina bilayer film on aluminum and its corrosion resistance properties. *Langmuir* 2009, 25, 9894-9897.
- [20] Guo, X.; Zhang, F.; Evans, D.G.; Duan, X. Layered double hydroxide films: synthesis, properties and applications. *Chemical Communications* 2010, 46, 5197-5210.
- [21] Scarpellini, D.; Leonardi, C.; Mattocchia, A.; Di Giamberardino, L.; Medaglia, P.G.; Mantini, G.; Gatta, F.; Giovine, E.; Foglietti, V.; Falconi, C.; Orsini, A.; Pizzoferrato, R. Solution-Grown Zn/Al layered double hydroxide nanoplatelets onto Al thin films: fine control of position and lateral thickness. *Journal of Nanomaterials* 2015, 2015, Article ID 809486, 8 pages.
- [22] Richetta, M.; Digiamberardino, I.; Mattocchia, A.; Medaglia, P.G.; Montanari, R.; Pizzoferrato, R.; Scarpellini, D.; Varone, A.; Falconi, C.; Orsini, A.; Kaciulis, S.; Mezzi, A.; Soltani, P. Surface spectroscopy and structural analysis of nanostructured multifunctional (Zn,Al) Layered Double Hydroxides. *Surface and Interface Analysis* 2016, 48, 514-518.
- [23] Mattocchia, A.; Bernardone, E.; Digiamberardino, I.; Gaudio, P.; Malizia, A.; Orsini, R.; Pizzoferrato, R.; Richetta, M.; Scarpellini, D.; Medaglia, P.G.; Studio morfologico di nanostrutture di layered double hydroxides (LDH) depositate su film sottili di alluminio. *La Metallurgia Italiana*, 2015, 107, 15-22.
- [24] Robinson, S.L.; Sherby, O.D. Activation energy for lattice self-diffusion in Aluminium, *Physica Status Solidi* (a) 1970, 1, K119-K122.
- [25] No, M.L.; Esnouf, C.; San Juan, J.; Fantozzi, G. Dislocation motion in pure aluminium at 0.5 Tf: analysis from internal friction measurements, *J. de Phys.* 1985, 46, 347-350.
- [26] L.L. Levenson, L.L. Grain boundary diffusion activation energy derived from surface roughness measurements of Aluminium thin films, *Applied Physics Letters* 1989, 55, 2617-2619.
- [27] Forticaux, A.; Dang, L.; Liang, H.; Jin, S. Controlled Synthesis of Layered Double Hydroxide Nanoplates Driven by Screw Dislocations, *Nano Lett.* 2015, 15, 3403–3409.
- [28] Nigro, W.A.; O'Neil, G.A. Method for reducing the amount of colorants in a caustic liquor. US Patent 5068095 A, 1991.
- [29] Phillips, R.B.; Fitzgerald, N.M.; McCormick, B.L. Method for improving the brightness of aluminium hydroxide. US Patent 5624646, 1997.
- [30] Perrotta, A.J.; Williams, F. Hydrocalumite formation in Bayer liquor and its promotional effect on oxalate precipitation. *Light Metals* 1995, 1995, 77-87.
- [31] Rosenberg, S.P. Alumina recovery using aluminum containing layered double hydroxide, US Patent US7666373 B2, 2010.
- [32] Douglas, G.B. Treatment or remediation of natural or waste-water, US Patent CA 2755868 A1 (2010).
- [33] Salari, D.; Niaei, A.; Hosseini, S. A.; Aleshzadeh, R.; Afshary, H. Remediation of various naturally oxygenated volatile organic compounds (O-VOCs) by Mn- and Cr-supported γ -Al₂O₃ nanocatalysts, *Turk. J. Chem.* 2010, 35, 1-10.
- [34] Ma, X. D.; Zheng, M. H.; Liu, W. B.; Qian, Y.; Zhang, B.; Liu, W. X. Dechlorination of hexachlorobenzene using ultrafine Ca-Fe composite oxides. *J. Hazard. Mater.* 2005, 127, 156–162.

- [35] Debecker, D.P.; Gaigneaux, E.M.; Busca, G. Exploring, tuning, and exploiting the basicity of hydrotalcites for applications in heterogeneous catalysis. *Chemistry* 2009, 15, 3920–3935.
- [36] Kovanda, F.; Kovacsova, E.; Kolousek, D. Removal of anions from solution by calcined hydrotalcite and regeneration of used sorbent in repeated calcination–rehydration–anion exchange processes. *Collect. Czech. Chem. C* 1999, 64, 1517–1528.
- [37] Sajid, M., Ilyas, M., Basheer, C., Tariq, M., Daud, M., Baig, N., Shehzad, F. Impact of nanoparticles on human and environment: review of toxicity factors, exposures, control strategies, and future prospects. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015, 22, 4122–4143.
- [38] Li, F.; Duan, X. Applications of layered double hydroxides. *Struct. Bond.* 2005, 119, 193–223.
- [39] Ay, A.N.; Zümreoglu-Karan, B.; Temel, A. Boron removal by hydrotalcite-like, carbonate-free Mg–Al–NO₃-LDH and a ratio- nale on the mechanism. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2007, 98, 1–5.
- [40] Paredes, S.P.; Fetter, G.; Bosch, P.; Bulbulian, S. Iodine sorption by microwave irradiated hydrotalcites. *J. Nucl. Mater.* 2006, 359, 155–161.
- [41] Lazaridis, N.K. Sorption removal of anions and cations in single batch systems by uncalcined and calcined Mg–Al–CO₃ hydro- talcite. *Water Air Soil Pollut.* 2003, 146, 127–139.[4.] Bruna, F.; Pavlovic, I.; Barriga, C.; Cornejo, J.; Ulibarri, M.A. Adsorption of pesticides Carbetamide and Metamitron on organohydrotalcite. *Appl. Clay Sci.* 2006, 33, 116–124.
- [42] Cantu, M.; Lopez-Salinas, E.; Valente, J.S. Sox removal by calcined MgAlFe hydrotalcite-like materials: effect of the chemical composition and the cerium incorporation method. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 9715–9720.
- [43] Kovanda, F.; Kovacsova, E.; Kolousek, D. Removal of anions from solution by calcined hydrotalcite and regeneration of used sorbent in repeated calcination–rehydration–anion exchange processes. *Collect. Czech. Chem. C* 1999, 64, 1517–1528.
- [44] Gillman, G.P. A simple technology for arsenic removal from drinking water using hydrotalcite. *Sci. Total Environ.* 2006, 366, 926–931.
- [45] Zheludkevich, M. L.; Serra, R.; Montemor, M. F.; Ferreira, M. G. S. Oxide nanoparticle reservoirs for storage and prolonged rele- ase of the corrosion inhibitors. *Electrochem. Commun.* 2005, 7, 836–840.
- [46] Zheludkevich, M.L.; Tedim, J.; Ferreira, M.G.S. “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. *Electrochim. Acta* 2012, 82, 314–323.
- [47] Snihirova, D.; Liphardt, L.; Grundmeier, G.; Montemor, F. Electrochemical study of the corrosion inhibition ability of “smart” coatings applied on AA2024. *J. Solid State Electrochem.* 2013, 17, 2183–2192.
- [48] Tedim, J.; Kuznetsova, A.; Salak, A.N.; Montemor, M.F.; Snihirova, D.; Pilz, M.; Zheludkevich, M.L.; Ferreira, M.G.S. Zn–Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings. *Corros. Sci.* 2012, 55, 1–4.
- [49] Zhang, H.; Zhang, H.; Zhou, L.Y.; Eger, C.; Zhang, Z. Abrasive wear of transparent polymer coatings: considered in terms of morphology and surface modification of nanoparticles. *Compos. Sci. Technol.* 2013, 88, 151–157.
- [50] Zeng, R.C.; Li, X.T.; Liu, Z.G.; Zhang, F.; Li, S.Q.; Cui, H.Z. Corrosion resistance of Zn–Al layered double hydroxide/ poly(lactic acid) composite coating on magnesium alloy AZ31, *Front. Mater. Sci.* 2015, 9, 355–365

Layered Double Hydroxides (LDH): applications of interest to metallurgy

Layered Double Hydroxides (LDHs) are 2D ionic lamellar nano-materials belonging to the group of anionic clays. Their structure consists of positively charged brucite-like layers and intercalated anions. The layered structure, together with the flexibility to intercept different anionic species (both inorganic and organic) in variable compositions has attracted increasing interest. In order to meet specific requirements in very distant fields, considerable efforts are made to tailor the physical/chemical properties of LDHs and to design engineered LDH for several applications among which those related to metallurgical processes and products are of particular interest. This paper presents the characteristics, some preparation routes and reviews the applications of LDH to metallurgy with some examples taken from the experimental research of the author.

KEYWORDS: LDH – NANOMATERIALS – ALUMINA REFINEMENT – ANTICORROSION FILM – SURFACE FUNCTIONALIZATION – CATALYSIS – VOCS REMEDIATION – HEAVY METAL REMOVAL