

# MODIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ALUMINIO EN ÁCIDO OXÁLICO COMO UNA HERRAMIENTA PARA EL DISEÑO DE MICROREACTORES BASADOS EN Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

F. J. Méndez<sup>a,b,c\*</sup>, O. Sanz<sup>b,\*</sup>, M. Montes<sup>b</sup>, J. L. Brito<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Centro de Química, Laboratorio de Físicoquímica de Superficies. Apartado Postal 21827. Caracas 1020-A, Venezuela

<sup>b</sup> Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea, Departamento de Química Aplicada UFI 11/56, Grupo de Sistemas Catalíticos Estructurados para Aplicaciones Energéticas y Ambientales. San Sebastián, España

<sup>c</sup> *Dirección Actual*: Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Laboratorio de Nanocatálisis, Ciudad de México, México.

\*Autor de Correspondencia: frankmendez.mz@gmail.com (F.J. Méndez), oihane.sanz@ehu.es (O. Sanz)

Recibido: Julio 2017. Aprobado: Febrero 2018.

Publicado: Julio 2018.

## RESUMEN

Se estudió la modificación del aluminio por medio de una oxidación electroquímica en ácido oxálico (1,6 M), variando algunas condiciones, como: densidad de corriente ( $I_a = 1-3 \text{ A/dm}^2$ ), temperatura del baño electrolítico ( $T_a = 40-50 \text{ }^\circ\text{C}$ ), tiempo de anodizado ( $t_a = 40-100 \text{ min}$ ) y un tratamiento de post-anodizado (PA) a diferentes densidades de corriente ( $I_a = 1-3 \text{ A/dm}^2$ ) para un tiempo de post-anodizado constante ( $t_{PA} = 40 \text{ min}$ ) y, variando el tiempo de tratamiento ( $t_{PA} = 0-120 \text{ min}$ ) a densidad de corriente fija ( $I_a = 2 \text{ A/dm}^2$ ). La variación de estas condiciones permitió demostrar que la formación de esta Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depende de dos procesos fundamentales. El primero, es la generación de una capa de óxido anódico seguido de su disolución dentro de los poros y en la superficie externa. La influencia de cada variable en estas dos etapas provoca la generación de capas con características específicas de textura y rugosidad. Asimismo, se observó que independientemente de la forma geométrica del sustrato de aluminio se obtiene una equivalencia morfológica de esta Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, además, de una tendencia en su caída de presión:  $MA_{CL}^{1100} > MA_E^{40} > MA_E^{20} > MA_E^{10} > MA_{CL}^{350}$ , que depende de su distribución espacial y el número de celdas.

**Palabras claves:** Ácido oxálico; Anodización; Aluminio; Microreactores; Sustratos estructurados.

## ELECTROCHEMICAL MODIFICATION OF ALUMINIUM IN OXALIC ACID AS A TOOL FOR THE DESIGN OF MICROREACTORS BASED ON Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### ABSTRACT

Electrochemical oxidation was studied using oxalic acid (1.6 M), varying some conditions, as: current density ( $I_a = 1-3 \text{ A/dm}^2$ ), electrolytic bath temperature ( $T_a = 40-50 \text{ }^\circ\text{C}$ ), anodizing time ( $t_a = 40-100 \text{ min}$ ) and a post-anodizing treatment (PA) at different current densities ( $I_a = 1-3 \text{ A/dm}^2$ ) with a constant post-anodizing time ( $t_{PA} = 40 \text{ min}$ ) and increasing the treatment time ( $t_{PA} = 0-120 \text{ min}$ ) at constant current density ( $I_a = 2 \text{ A/dm}^2$ ). The variation of these conditions showed that the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formation depends on two fundamental processes. First, it is the generation of an anodic oxide layer followed by its dissolution on internal and external surface of the pore. The influence of each variable on these two stages causes the generation of layers with texture and roughness specific characteristics. Similarly, it was demonstrated that independently of the geometric shape, a morphological equivalence of the anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the aluminum substrates was obtained. Furthermore, a trend in the pressure drops:  $MA_{CL}^{1100} > MA_E^{40} > MA_E^{20} > MA_E^{10} > MA_{CL}^{350}$  was observed; this performance depends of the spatial distribution and cells number.

**Keywords:** Oxalic acid; Anodization; Aluminium; Microreactor; Structured substrates.

## INTRODUCCIÓN

Al contacto con el aire, la superficie del aluminio se recubre de forma espontánea con una capa de óxido muy fina de grosor aproximado de entre 20-100 Å. Dicha capa

protege al material de ulterior oxidación y de agentes externos a pesar de ser fina y de baja resistencia mecánica. Sin embargo, la capa de alúmina puede ser fácilmente atacada por ácidos y bases fuertes debido a su

carácter anfótero. Aunque, si las condiciones no son muy agresivas y se eliminan del entorno del metal, la capa protectora no tarda en regenerarse nuevamente en presencia del oxígeno atmosférico. A la formación de esta capa protectora se denomina pasivado, y se puede producir por diversos métodos para lograr que el grosor sea mucho mayor, aumentando así su protección. Las formas para conseguir estas capas más gruesas son: (a) calentamiento del metal en presencia de oxígeno que produce capas delgadas y frágiles, (b) tratamiento con agentes oxidantes que producen capas que no incrementan la resistencia a la corrosión o (c) mediante tratamiento electroquímico (proceso de anodizado) que, además de producir películas de mayor espesor, influye favorablemente sobre ciertas propiedades mecánicas, eléctricas y fisicoquímicas del metal [1].

En la literatura existen diversas teorías que describen la formación de  $Al_2O_3$  por anodizado, por lo que, se ha propuesto un modelo global que tiene en cuenta la mayoría de las observaciones experimentales [2-5]. Este modelo parte de una superficie de aluminio recubierto de una capa compacta y no porosa de  $Al_2O_3$ , formada previamente por oxidación espontánea al aire. Así, bajo la acción de un campo eléctrico, y a pesar del carácter aislante de la  $Al_2O_3$ , los iones  $Al^{3+}$  migran hacia la superficie para estar en contacto con el electrolito, mientras que los iones  $O^{2-}$  migran hacia la interface de  $Al-Al_2O_3$ . A partir de este punto, el proceso puede evolucionar de dos maneras. Si el medio no es capaz de disolver parcialmente la capa de óxido, el aumento de la capa aislante llega a detener el proceso. Por el contrario, si la naturaleza del electrolito, concentración, pH y temperatura son adecuadas, se empieza a producir un fenómeno de redisolución-precipitación que produce el crecimiento de los poros [3-6].

Aunque la temperatura de fusión del aluminio ( $T_{F-Al} \sim 660$  °C) limita su uso como reactores para aplicaciones

de mayor requerimiento térmico, las características especiales de la  $Al_2O_3$  obtenidas por anodizado (porosidad y rugosidad) ofrecen perspectivas interesantes para la preparación de catalizadores estructurados [7].

Los catalizadores estructurados son arreglos tridimensionales con canales o poros que aseguran el paso de los fluidos con bajas pérdidas de carga y exponen una gran superficie sobre la que se puede adherir una delgada capa de catalizador [6]. Este tipo de materiales poseen estructuras compactas, de fácil manejo que reducen los problemas de fricción, aumentan la resistencia mecánica, incrementan la actividad catalítica y disminuyen las limitaciones difusionales [8, 9]. Los catalizadores estructurados más utilizados son los monolitos de canales paralelos y los materiales celulares de poros abiertos o esponjas, diferenciándose principalmente por el tipo de patrón de flujo desarrollado en su interior.

En la preparación de catalizadores estructurados basado en aluminio, la capa de  $Al_2O_3$  que se forma durante el proceso de anodizado puede actuar como soporte poroso para la incorporación directa de los componentes activos [6, 10, 11] o puede ser la capa intermedia suficientemente rugosa que promueva la adherencia de un catalizador [9, 12-16]. Debido a esto, el objetivo principal de este trabajo fue estudiar el efecto de algunas variables, como la densidad de corriente, temperatura, tiempo y tratamiento de post-anodizado, sobre la oxidación electroquímica de superficies de aluminio en ácido oxálico, para el diseño de microreactores de  $Al-Al_2O_3$  monolíticos de canales longitudinales o esponjas metálicas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Las láminas de aluminio (120  $\mu m$  de espesor de una aleación 1050) usadas para la preparación de los monolitos de 350 y 1100 cpsi fueron suministradas por

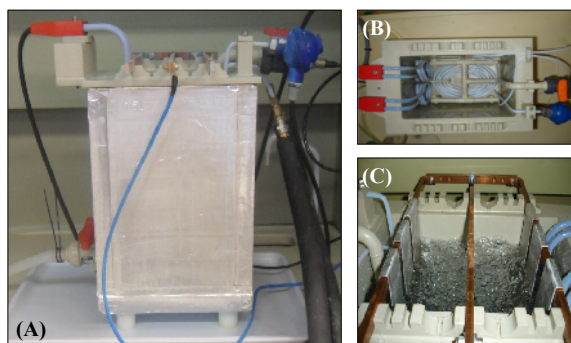
INDUSTRIA NAVARRA DEL ALUMINIO, S.A. Mientras que los bloques de esponjas de aluminio con diferentes densidades de celda (10, 20 y 40 ppsi de una aleación 6101-T6) fabricadas por el método DUOCEL® fueron suministradas por ERG AEROSPACE CORPORATION.

#### *Pretratamiento de la superficie de aluminio*

Una vez cortadas al tamaño deseado para la construcción de sustratos estructurados de 6 cm<sup>3</sup> ( $\phi= 1,6$  cm y L= 3 cm), las láminas y esponjas de aluminio son pretratadas, para eliminar las impurezas inorgánicas y orgánicas propias de estas superficies para la protección del aluminio. En primer lugar se lavan con una solución jabonosa y suficiente agua, seguidamente con acetona y, finalmente, son secadas con un flujo de aire comprimido. Adicionalmente, en el caso de los monolitos metálicos, una de las láminas metálicas se ondula mediante una rizador de diseño propio con ruedas dentadas. Estas dentaciones son intercambiables, lo que permite obtener las dos densidades de celda deseadas.

#### *Descripción del sistema experimental*

El proceso de anodizado, tanto en láminas como en esponjas de aluminio, se realizó utilizando el dispositivo mostrado en la Fig. 1:



**Fig. 1.** Sistema de anodizado empleado

Este sistema de anodizado consta de una cuba electrolítica de 7,5 L de volumen interno fabricada con

planchas de polipropileno (Fig. 1A). En este sistema, la temperatura del baño electrolítico se mantiene prácticamente constante ( $\pm 0,1$  °C) con un controlador de temperaturas E5CN/E5GN-OMRON, (dispositivo observado en la pared derecha de la Fig. 1B) que sirven para calentar el baño electrolítico. De igual manera, se dispone de un serpentín de enfriamiento PTFE en el fondo de la cuba electrolítica (Fig. 1B) conectado a un recirculador criostático que utiliza etilenglicol como refrigerante. En este montaje experimental, la composición del baño electrolítico y la temperatura son homogenizadas por un sistema de agitación en forma de H (en el fondo de la cuba, Fig. 1B) mediante burbujeo de aire a un caudal de 12 L/min (Fig. 1C).

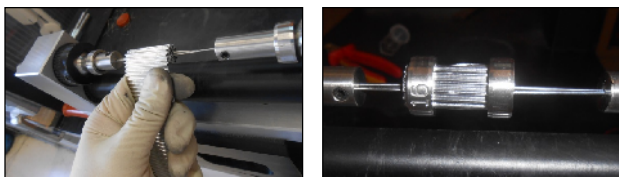
La corriente pasa desde la fuente de alimentación AGILENT HP 6692A a través de las barras de cobre al electrodo y contraelectrodo (Fig. 1C). En este sistema, dos barras de cobre conectadas entre sí sujetan los cátodos de aluminio y, la barra central, que actúa como ánodo, soporta las piezas a tratar (Fig. 1C). Las láminas fueron sujetadas con una mordaza de aluminio a la barra de cobre central, mientras que para el caso de las esponjas de aluminio, fue necesario construir unas mordazas especiales de titanio que permiten fijar el material celular manteniendo solamente una pequeña región de 10 mm de longitud fuera del baño electrolítico.

#### *Anodizado de sustratos de aluminio*

A fin de optimizar el proceso de anodizado, fueron variadas las condiciones más importantes involucradas en dicho proceso manteniendo constante la concentración del electrolito (ácido oxálico, 1,6 M) y el caudal de aire (12 L/min) durante el proceso:

- Densidad de corriente ( $I_a$ ): 1-3 A/dm<sup>2</sup>
- Temperatura del baño electrolítico ( $T_a$ ): 40 y 50 °C
- Tiempo de anodizado ( $t_a$ ): 40-100 min
- Tiempo de post-anodizado ( $t_{pA}$ ): 40-120 min

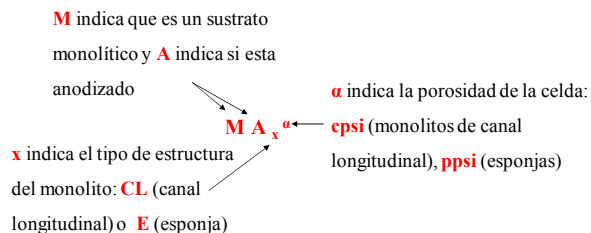
Llevado a cabo el anodizado de las láminas o esponjas de aluminio se retiraron del baño electrolítico y se lavaron a fondo con abundante agua para eliminar cualquier residuo de ácido oxálico y se secaron en una estufa de vacío a 60 °C por 1 h. En el caso de los monolitos de aluminio, se ensamblaron por medio de enrollado alternado de láminas lisas y rizadas (Fig. 2) y, posterior se sujetaron con alambre KANTHAL<sup>®</sup>, para evitar su desarme y el efecto telescopio. Por lo contrario, las esponjas de aluminio son cortadas con las dimensiones deseadas. Finalmente, los diferentes sustratos estructurados, se calcinaron a 500 °C por 2 h, utilizando aire estático y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.



**Fig. 2.** Sistema utilizado para la construcción de monolitos cilíndricos de canales longitudinales

### Nomenclatura de los sustratos estructurados

La simbología que representa a un sustrato estructurado, en cuanto al tipo y densidad de poros o canales, es mostrada en la Fig. 3. Así, por ejemplo, un sustrato descrito como MA<sub>CL</sub><sup>1100</sup> nos indica un monolito anodizado de canal longitudinal de 1100 cpsi.



**Fig. 3.** Nomenclatura de los sustratos estructurados

### Caracterización fisicoquímica

**Fisisorción de nitrógeno:** Las propiedades texturales fueron medidas con un analizador automático MICROMERITICS-ASAP 2020 a la temperatura del nitrógeno líquido. En este caso el área específica fue calculada usando el método de Brunauer-Emmett-Teller ( $S_{BET}$ ), el volumen de poros ( $V_p$ ) fue determinado por la cantidad adsorbida a una presión relativa de 0,98 y el diámetro de poros ( $D_p$ ) fue determinado a partir del máximo en la distribución de tamaño de poros. Mientras que la porosidad de la  $Al_2O_3$  ( $P$ ) fue obtenida a partir de los datos de volumen de poros ( $cm^3/m^2Al$ ) y la cantidad de  $Al_2O_3$  generada ( $Al_2O_3/m^2Al$ ).

El espesor de la capa de  $Al_2O_3$  electrogenerada ( $L$ ) se estimó a partir de la Ecuación 1, tomando en cuenta que durante el proceso de anodizado se produce una capa cerámica homogénea sobre la superficie geométrica del aluminio:

$$L = \left( \frac{V_T}{S_g} \right) = \left[ \frac{V_p + \left( \frac{m}{\rho} \right)_{Al_2O_3}}{S_g} \right] \quad 1$$

Donde

$V_T$ : volumen total de poros

$V_p$ : volumen de poros medido por fisisorción de  $N_2$

$m$ : masa de la  $Al_2O_3$  electrogenerada

$\rho$ : densidad de la  $Al_2O_3$  (3,42 g- $Al_2O_3/cm^3$ )

$S_g$ : superficie geométrica del sustrato estructurado

La densidad superficial de poros ( $\rho_p$ ) en el aluminio anodizado se estimó a partir de la Ecuación 2. De igual manera que en el caso descrito anteriormente, además, que estos poros son totalmente cilíndricos y están distribuidos bidimensionalmente.

$$\rho_p = \left[ \frac{4 V_p}{\pi D_p^2 L S_g} \right] \quad 2$$

*Microscopia electrónica de barrido:* Antes de realizar estas observaciones de la superficie, los microreactores fueron cortados y fijados con cinta conductora en tabloncillos de aluminio. Después, fueron pretratadas con un rocío de oro en un BIORAD SD 500 SPUTTER COATER para aumentar la conductividad de las muestras. Finalmente, las imágenes de superficies de los materiales anodizados se observaron utilizando un microscopio HITACHI modelo S-2700.

*Microscopia óptica:* Las imágenes de la macroestructura de los microreactores fueron obtenidas con un microscopio óptico de objetivo común LEICA-MICROSYSTEMS modelo M165C acoplado a un sistema computarizado de colección de imágenes.

*Caída de presión:* Estas medidas se realizaron a distintas velocidades espaciales de aire comprimido. En este caso, los materiales estructurados se ajustaron en el interior de un tubo a través del cual se hace pasar gas a distintos caudales. Las medidas de presión en cada uno de estos caudales fueron obtenidas mediante un manómetro electrónico SIFAM INSTRUMENTS LIMITED modelo DIGITRON 2080.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

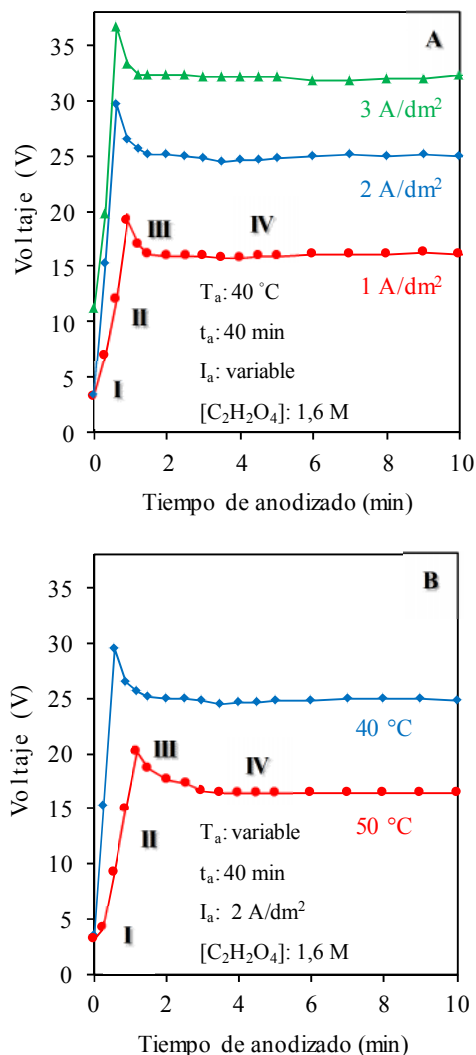
### *Crecimiento de la alúmina por anodizado*

El crecimiento de la capa anódica se divide en 4 etapas. Como se ha descrito en estudios teóricos [2] y experimentales llevados a cabo en  $H_3PO_4$  [17],  $H_2SO_4$  [4] y  $H_2C_2O_4$  [4, 5, 18], el seguimiento del potencial eléctrico o voltaje como una función del tiempo de anodizado permite distinguir las etapas de crecimiento de la película de óxido en la superficie del aluminio.

Para observar las diferentes etapas se ha registrado la variación del potencial eléctrico como una función del tiempo de anodizado (Fig. 4). De esta manera, se

corroboró que, independientemente de las condiciones de tratamiento, la formación de  $Al_2O_3$  anódica pasa por cuatro etapas bien diferenciadas. Así, a diferentes densidades de corriente (Fig. 4A) o temperaturas del baño electrolítico (Fig. 4B), se observó un incremento rápido del voltaje en los primeros segundos del proceso de anodizado (ETAPA I), lo que indica la formación de una película barrera adicional a la capa protectora que se ha formado espontáneamente por el contacto del aluminio con el medio. Seguidamente, un incremento adicional del voltaje, producido por la resistencia creada por esta capa inicial, sugiere la formación de pequeñas grietas o fracturas en la superficie de la  $Al_2O_3$  (ETAPA II). Éstas se propagan perpendicularmente a la superficie y de forma individual a través de la película barrera (ETAPA III) disminuyendo la resistencia y, por ende, el voltaje de anodizado. Finalmente, se forma la estructura porosa de celdas cilíndricas (ETAPA IV), manteniéndose el voltaje en estado estacionario debido a un proceso de equilibrio entre la formación y la disolución de la  $Al_2O_3$ .

Al aumentar la densidad de corriente (Fig. 4A), se puede observar un incremento apreciable en el voltaje en cualquiera de las etapas de formación que indica un incremento de la resistencia a la difusión de iones en el interior de los poros por la producción de un mayor espesor de óxido anódico, en consistencia con la Ley de Ohm ( $V_a = R \times I_a$ ). En contraste, cuando se aumenta la temperatura del baño electrolítico (Fig. 4B) se produce un incremento de la movilidad y difusión iónica, además de un aumento de la disolución de la  $Al_2O_3$  electrogenerada, lo que causa una disminución de la resistencia eléctrica durante el proceso electroquímico, y por ende, una disminución del voltaje de anodizado.



**Fig. 4.** Variación del voltaje durante el anodizado de aluminio. Efecto de la densidad de corriente (A) y de la temperatura del baño electrolítico (B).

#### Efecto de las variables de anodizado

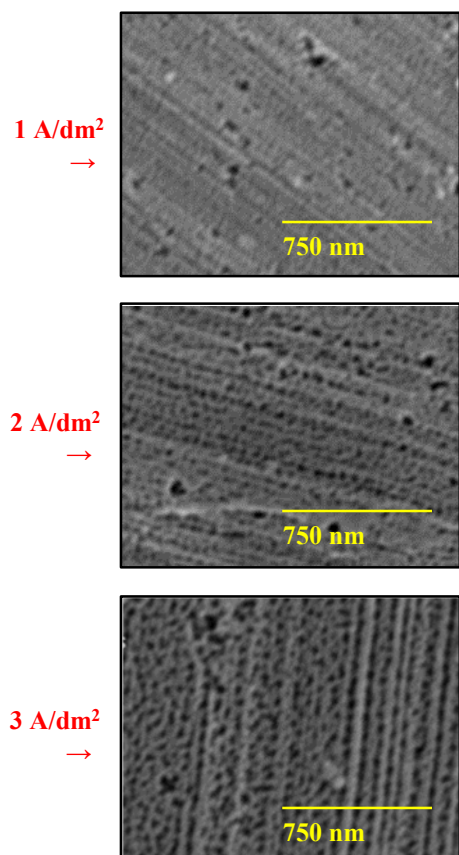
En la Tabla 1 se presenta la influencia de algunas condiciones de anodizado, como densidad de corriente ( $I_a$ ), temperatura ( $T_a$ ) y tiempo ( $t_a$ ) de anodizado, así

como el tiempo de post-anodizado ( $t_{pA}$ ), usando ácido oxálico (1,6 M) en las propiedades de la  $Al_2O_3$  anódica.

Al aumentar  $I_a$  se produce una disminución del número de poros y del área específica. Por otro lado, se pueden observar un incremento del volumen de poros manteniendo relativamente constante la porosidad de la  $Al_2O_3$ . De igual manera, al utilizar mayores  $I_a$  se produce un incremento en la cantidad de  $Al_2O_3$  anódica y, así, el espesor de la capa electrogenerada se hace más pronunciado. Los cambios en las propiedades texturales con el incremento de  $I_a$  se asocian a un aumento en el carácter exotérmico del proceso de oxidación electroquímica y, por ende, un crecimiento de la velocidad de oxidación. De igual manera, estos cambios se pueden relacionar al incremento en la temperatura local causada por un aumento en la resistencia óhmica [1], igualmente, a la resistencia a la difusión que se produce en la entrada del poro y que obstaculiza el paso de electrolito fresco [4, 6, 19, 20]. Esto produce cambios importantes en la velocidad de disolución lo que causa el ensanchamiento de los poros. Este crecimiento de los poros, también puede ser observado en las micrografías obtenidas por MEB, reteniendo una morfología lisa de la superficie (Fig. 5). Resultados similares fueron obtenidos por diversos autores al aumentar el potencial eléctrico a densidad de corriente constante [21, 22] y usando diversos electrolitos [4-6, 23, 24].

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas de la capa de alúmina anódica como una función de las condiciones de oxidación electroquímica en ácido oxálico con una concentración constante de 1,6 M

CONDICIONES				PARÁMETROS TEXTURALES Y SUPERFICIALES								
$T_a$ (°C)	$t_a$ (min)	$I_a$ (A/dm <sup>2</sup> )	$t_{PA}$ (min)	$Al_2O_3$ (g/m <sup>2</sup> <sub>Al</sub> )	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g- $Al_2O_3$ )	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> <sub>Al</sub> )	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g- $Al_2O_3$ )	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> <sub>Al</sub> )	$P$ (cm <sup>3</sup> /g- $Al_2O_3$ )	$D_p$ (nm)	$L$ (μm)	$\rho$ (x 10 <sup>14</sup> N <sub>p</sub> /m <sup>2</sup> <sub>Al</sub> )
40	40	1	---	40,0	12	487	0,06	2,53	0,06	20	14	5,1
40	40	2	---	93,7	7	691	0,06	5,65	0,06	32	33	1,9
40	40	3	---	121,0	8	922	0,07	8,58	0,07	37	44	1,8
50	40	2	---	40,7	19	775	0,16	6,43	0,16	32	18	3,9
40	60	2	---	125,3	10	1224	0,10	12,14	0,10	37	49	2,0
50	60	2	---	43,0	17	740	0,14	6,14	0,14	46	19	3,6
40	100	2	---	117,0	14	1679	0,15	17,46	0,15	48	52	2,5
50	100	2	---	54,0	16	870	0,13	7,19	0,13	57	23	3,5
40	40	1	40	24,5	27	661	0,24	5,96	0,24	31	13	4,3
40	40	2	40	51,5	19	954	0,21	10,73	0,21	50	26	1,6
40	40	3	40	110,5	10	1098	0,12	13,04	0,12	55	45	1,5
40	40	3	80	47,5	23	1072	0,33	15,73	0,33	62	30	1,4
40	40	3	100	14,5	48	693	0,81	11,76	0,81	73	16	1,4
40	40	3	120	5,5	34	185	0,31	1,71	0,31	---	3	---



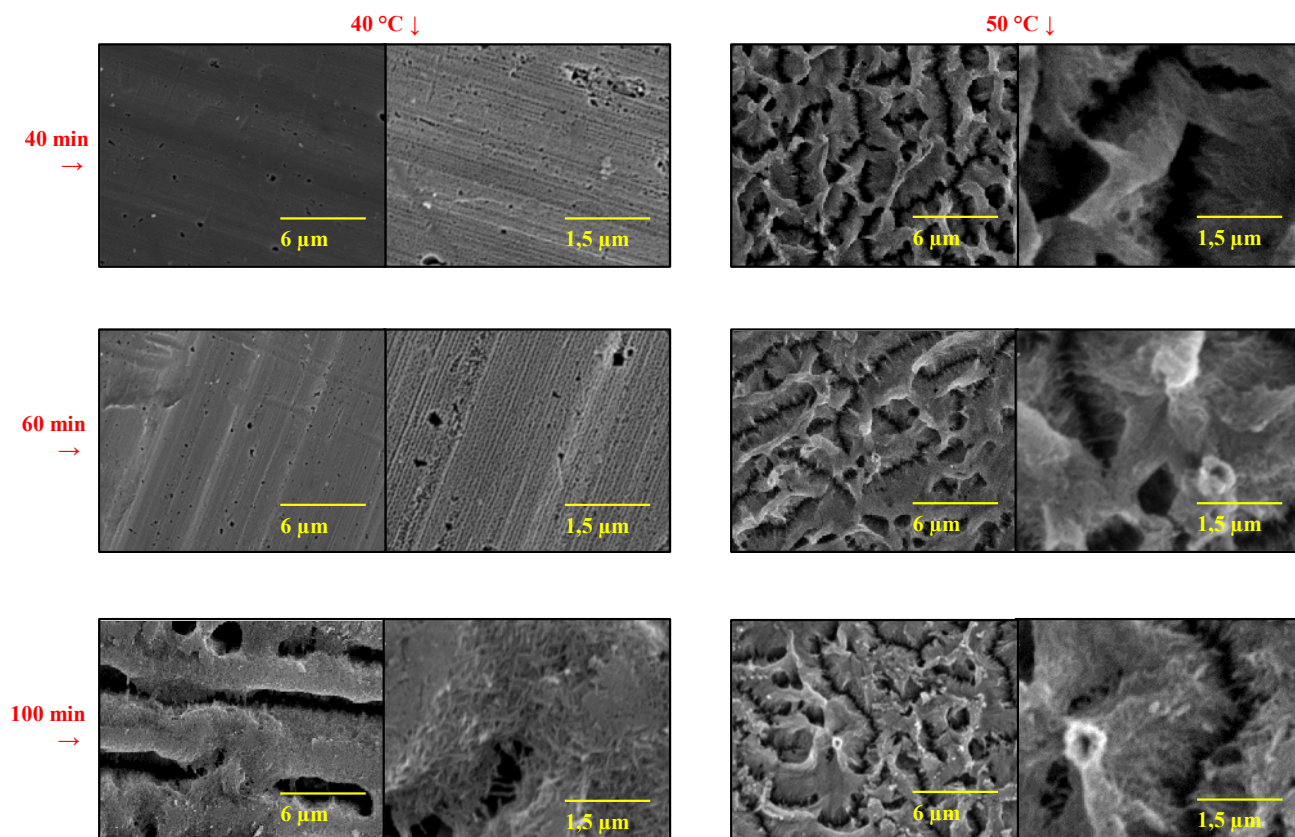
**Fig. 5.** Efecto de la densidad de corriente en la morfología superficial de poros. *Condiciones de anodizado:*  $T_a = 40$  °C,  $t_a = 40$  min,  $I_a =$  variable,  $[C_2H_2O_4]$ : 1,6 M

Independientemente de la  $T_a$  (40 o 50 °C), cuando se incrementa el  $t_a$  se observa un crecimiento progresivo en el espesor de la capa de  $Al_2O_3$  asociado a un aumento de la cantidad de  $Al_2O_3$  en la superficie del aluminio, este efecto es más pronunciado a menor  $T_a$  debido a que el proceso de precipitación se hace más rápido e importante que el de disolución. Por otro lado, en ambos casos, se produce un incremento en el diámetro promedio de poros debido a la disolución de la  $Al_2O_3$ , siendo más importante esta expansión de los poros a mayor  $T_a$ . Asimismo, al aumentar el  $t_a$ , a 40 °C, se produce un aumento del área específica, la porosidad y la densidad superficial de poros. En contraste, a 50 °C, estos parámetros disminuyen producto de un aumento en la solubilidad de la  $Al_2O_3$  bajo ésta  $T_a$ . Del mismo modo, al aumentar el  $t_a$  (para ambas  $T_a$ ) se puede apreciar un incremento en el volumen de poros, este tipo de tendencias ha sido observado en trabajos previos [3, 20, 23, 25-31]. Por otro lado, cuando se incrementa  $T_a$ , a diferentes  $t_a$ , se produce un descenso del espesor de la capa de  $Al_2O_3$ , como una consecuencia de la disminución de la cantidad de  $Al_2O_3$  (siendo más pronunciado a mayores  $t_a$ ). La declinación en

estos valores está asociada a la relación que existe entre la temperatura y la solubilidad: al aumentar la temperatura los compuestos tienden a disolverse con más facilidad, por lo que, un incremento de la  $T_a$  aumenta la velocidad de disolución de la  $Al_2O_3$  electrogenerada [4-6]. La disminución en estos parámetros, se ve compensada por un ligero incremento del área específica, la porosidad, el número de poros por unidad de área y el diámetro promedio de poros.

Los cambios bruscos de las propiedades texturales con  $T_a$  y  $t_a$ , puede ser indicativo de cambios morfológicos de la capa anódica. De esta manera, se puede observar que la superficie de la capa de la  $Al_2O_3$  electrogenerada es dependiente de ambas condiciones de anodizado, por un lado la  $t_a$  (comparación vertical: Fig. 6) y  $T_a$  (comparación horizontal: Fig. 6). En este sentido, se

puede observar que a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  y bajo tiempo de anodizado ( $t_a$ : 40 y 60 min, comparación vertical de la Fig. 6) se forman superficies lisas o suavizadas de poros cilíndricos, mientras que al aumentar el  $t_a$  a 100 min aparece un craquelado (formación de surcos o canales superficiales) responsable del aumento significativo en el tamaño promedio de poros (Tabla 1). Por el contrario, a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  se producen superficies craqueladas en todo el rango de  $t_a$ . Por otro lado, al comparar el efecto de la  $T_a$  (comparación horizontal: Fig. 6) se observan cambios importantes en la morfología, produciéndose fracturas de la capa anódica independientemente del  $t_a$ , corroborado por el aumento del tamaño promedio de poro (Tabla 1). Lo que nos indica que el fenómeno de craquelado superficial se obtiene, bien sea: (a)  $T_a$  bajas con altos  $t_a$  o (b)  $T_a$  altas desde bajos  $t_a$ .



**Fig. 6.** Efecto del tiempo de anodizado y de la temperatura del baño electrolítico en la morfología superficial de poros.  
 Condiciones de anodizado:  $T_a$  = variable,  $t_a$  = variable,  $I_a = 2\text{ A/dm}^2$ ,  $[C_2H_2O_4]$ : 1,6 M.



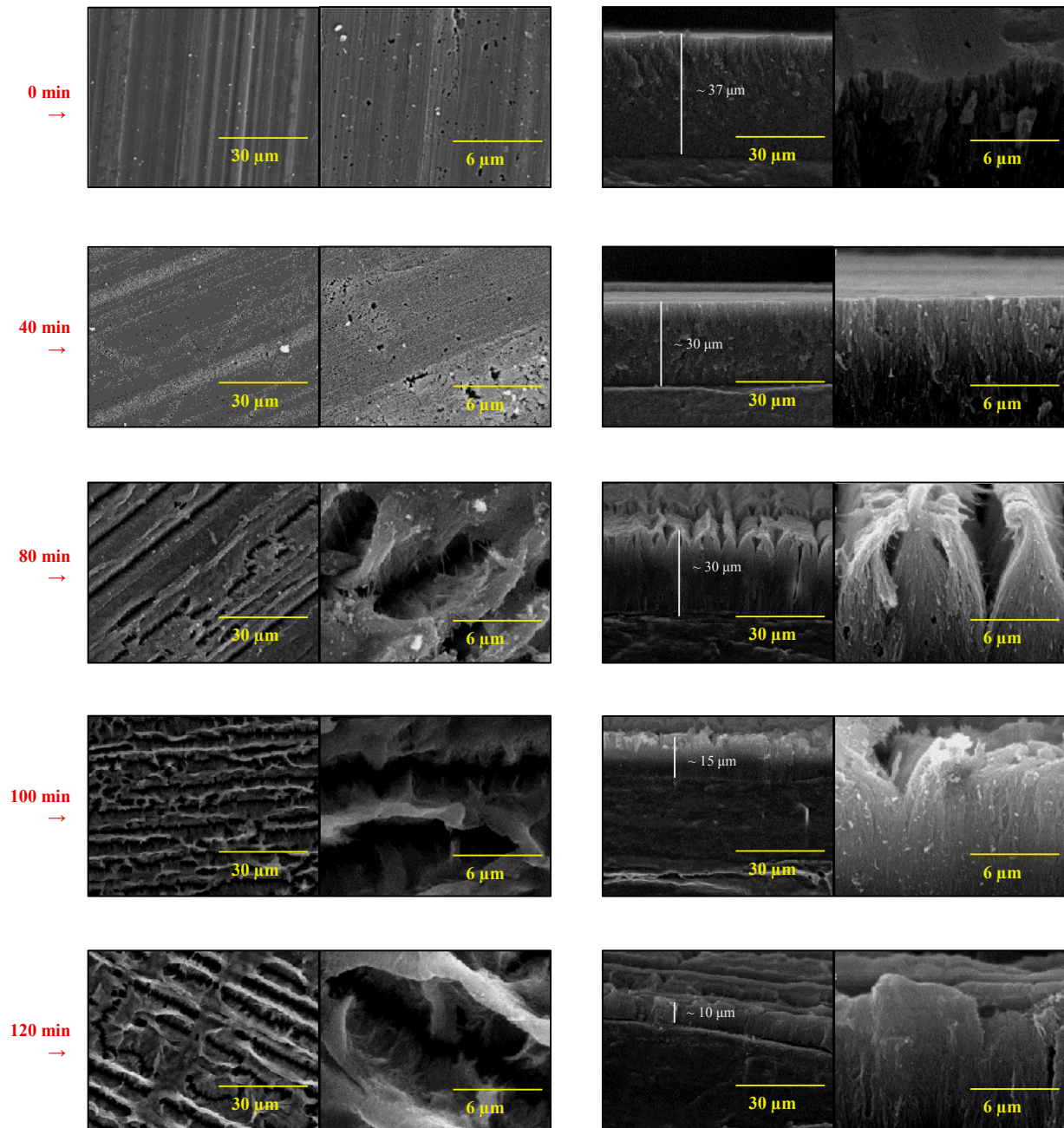
El voltaje del proceso de anodizado es directamente proporcional al diámetro e inversamente proporcional a la densidad de poros [21, 32]. De este modo, el voltaje del proceso disminuye con el aumento de la  $T_a$  (Fig. 4B), mientras que la densidad de poros aumenta con la formación de poros más pequeños. Sin embargo, la capacidad del ácido oxálico (electrolito utilizado en este caso) para disolver los aumentos progresivos de  $Al_2O_3$  conduce a la formación de poros más grandes. Esto sugiere que con el aumento de la  $T_a$  aparece un nuevo fenómeno que modifica la tendencia observada a  $T_a$  más baja.

#### *Proceso de post-anodizado*

En la búsqueda de superficies más rugosas y porosas en el diseño de sustratos estructurados, se realizó un tratamiento de post-anodizado (PA). En este trabajo de investigación, se modificó la superficie variando la densidad de corriente durante el anodizado para un tiempo de post-anodizado constante (Tabla 1) y, variando el tiempo de post-anodizado luego de realizar el anodizado a una densidad fija (Tabla 1 y Fig. 7).

En primer lugar, se puede observar que independientemente de la  $I_a$  y el  $t_{PA}$ , el proceso de PA produce una disminución del grosor de capa de  $Al_2O_3$  electrogenerada y, por ende, de la cantidad de  $Al_2O_3$ . Esto está asociado a que durante el tratamiento de post-

anodización, el proceso de generación de  $Al_2O_3$  es detenido (al no pasar corriente entre los electrodos y, por ende, no haber producción de óxido anódico), mientras que la disolución de este óxido es el proceso predominante. Sin embargo, las disminuciones en estos parámetros son compensadas enormemente por un incremento en el área específica, volumen de poros y porosidad y, además, del ensanchamiento de los poros, manteniendo relativamente invariante el número de poros por unidad de área y la morfología de los poros (Tabla 1). En el lado derecho de la Fig. 7 se muestra la disminución del espesor de la capa de óxido anódico con el incremento del  $t_{PA}$ , este efecto es más marcado al utilizar un  $t_{PA}$  de 120 min donde se produjo una reducción hasta de 3  $\mu m$  partiendo de una capa inicial de 44  $\mu m$  (Tabla 1), lo que resulta en una velocidad de disolución de 0,21  $\mu m/min$ . Estas disminuciones en el grosor de la capa de óxido anódico vienen acompañadas por un incremento en el diámetro de los poros, destacando el crecimiento desde 37 nm hasta 73 nm con un tratamiento de 100 min (Tabla 1), lo que indica una velocidad de crecimiento de 0,34  $nm/min$ . En contraste, cuando fue utilizado un  $t_{PA}$  superior se produjo un colapso total de estos poros, con una disminución drástica de todos estos parámetros. Sin embargo, en los primeros 100 min de tratamiento, el área específica aumenta como resultado de un incremento de la porosidad y del volumen de poros de la  $Al_2O_3$  después del post-anodizado.



**Fig. 7.** Efecto del tiempo de post-anodizado en la morfología superficial de poros. *Condiciones de anodizado:*  $T_a = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_a = 40\text{ min}$ ,  $I_a = 2\text{ A/dm}^2$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]: 1,6\text{ M} \rightarrow t_{PA} = \text{variable}$ .

Las micrografías muestran una superficie lisa en las superficies que no poseen un tratamiento de PA o utilizando bajo tiempo de tratamiento (parte izquierda de la Fig. 7,  $t_{PA}$ : 0 min y 40 min, respectivamente). Sin embargo, al exponerlas a un tratamiento de mayor duración ( $t_{PA}$ : 80 a 120 min) se produce la formación de surcos o craquelados de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , corroborando los resultados de distribución de tamaño de poros. Por otro

lado, un corte transversal permite visualizar la estructura anisotrópica de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  generada durante el proceso (lado derecho, Fig. 7). Adicionalmente, se puede observar, que un  $t_{PA}$  de 80 min permite obtener una mayor rugosidad en la superficie, con formación de estructuras fibrosas con crestas y valles creados en forma de pilares periódicos en dos dimensiones.

### Cambios macroscópicos de la superficie metálica

En el anodizado de superficies de aluminio en presencia de ácido oxálico, adicional a la modificación de la microestructura descrita anteriormente, se observan algunos cambios físicos que puede dar una indicación inicial de algunas propiedades superficiales de los sustratos estructurados de Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como puede ser observados para canales paralelos en la Fig. 8. Así, un incremento de la densidad de corriente produce una tonalidad amarillenta (primera fila de la Fig. 8), cuya intensidad en la tonalidad aumenta con la mayor

producción de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabla 1). Adicionalmente, se puede observar que superficies craqueladas no poseen esta coloración, como por ejemplo, al aumentar la temperatura del proceso de anodizado (comparación horizontal, Fig. 6) se obtienen superficies metalizadas (tercera columna, Fig. 8). Esto de igual manera, se puede notar al comparar el efecto del tratamiento de post-anodizado, donde se observa la relación entre el craquelado de la superficie a partir de 80 min de tratamiento (Fig. 7) y la metalización de las láminas anodizadas (tercera fila: Fig. 8).

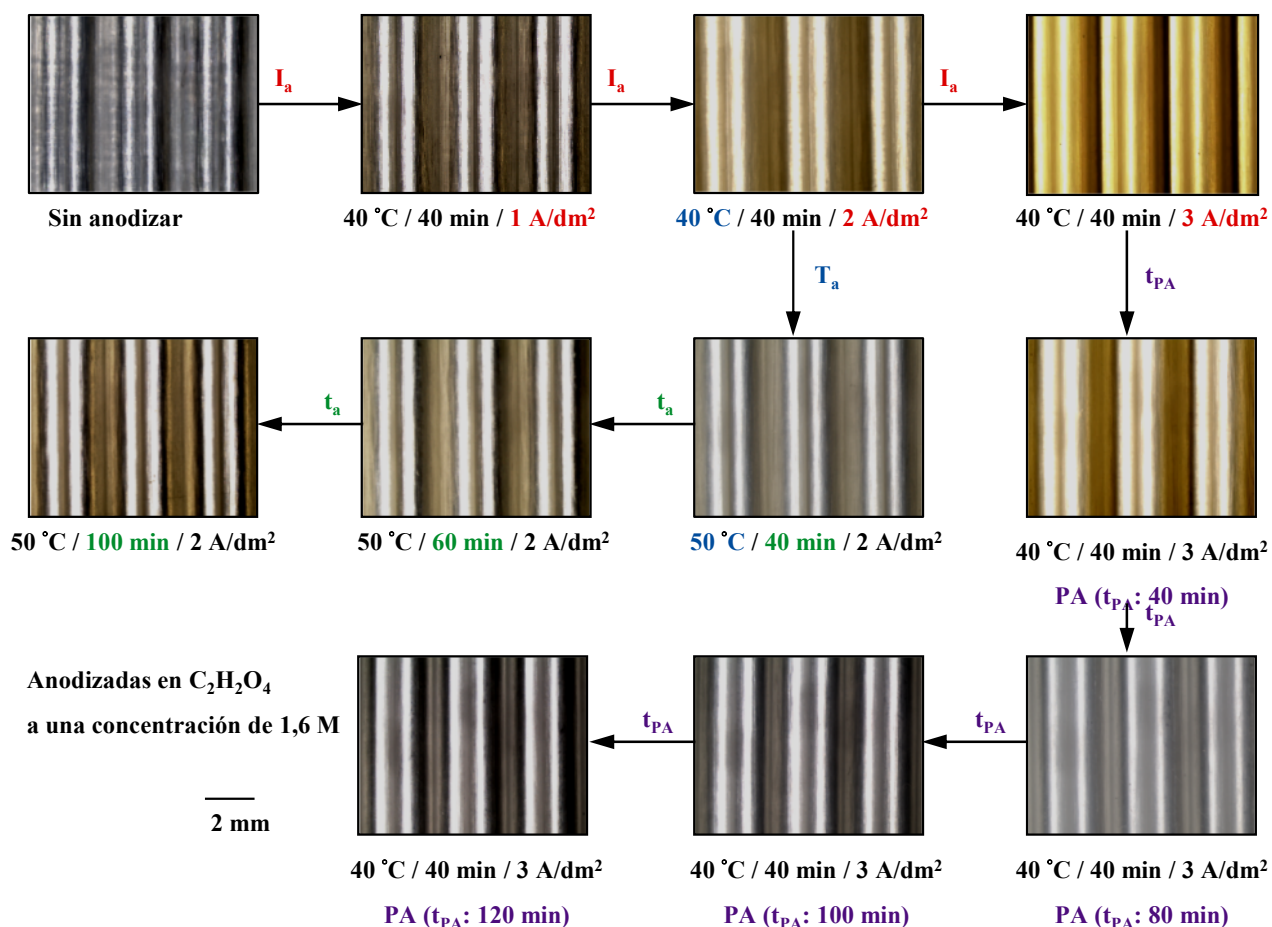
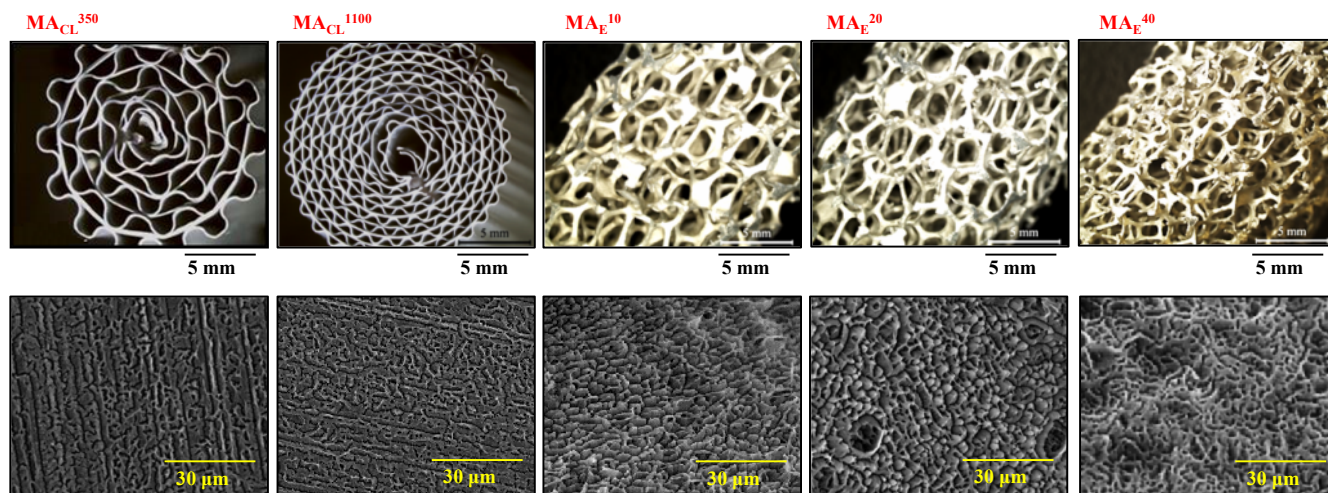


Fig. 8. Efecto de las variables de anodización en la apariencia de la superficie de aluminio



**Fig. 9.** Equivalencia de la superficie de diferentes sustratos anodizados. *Condiciones de anodizado:*  $T_a = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_a = 40\text{ min}$ ,  $I_a = 2\text{ A/dm}^2$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]: 1,6\text{ M}$ .

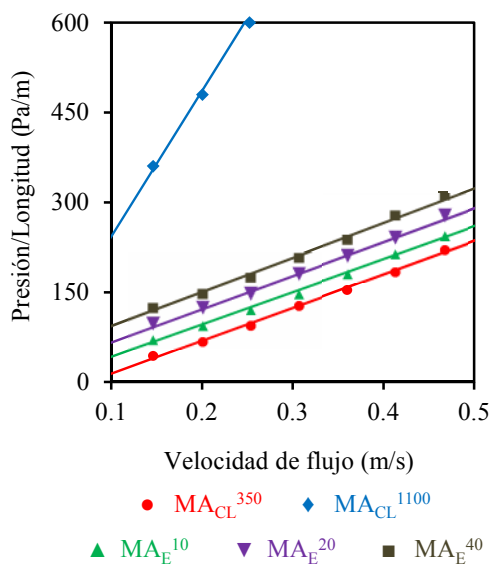
Como se pudo observar en el estudio de las variables de anodizado, el proceso de modificación electroquímica de aluminio en ácido oxálico permite obtener una variedad de morfologías y texturas que son adecuadas para el anclaje de los componentes activos para la preparación de catalizadores estructurados basados en aluminio. De esta manera, al variar las condiciones de oxidación anódica en este rango, se pueden obtener sustratos de aluminio con una amplia gama de propiedades y con características superficiales equivalentes. Entre las más destacadas se tiene: cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 5,5 y 125,3  $\text{g-Al}_2\text{O}_3/\text{m}^2\text{Al}$ , áreas específicas entre 7 y 48  $\text{m}^2/\text{m}^2\text{Al}$ , volúmenes de poros entre 1,71 y 174,6  $\text{cm}^3/\text{m}^2\text{Al}$ , diámetros de poros entre 20 y 73 nm y grosores de la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 3 y 52 nm. La escogencia de una condición u otra dependerá de las características de la reacción, diámetro molecular de los reactantes y posibles productos, así, como la capacidad de la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de adherir los componentes activos. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que las condiciones extremas, como por ejemplo: las muestras que poseen mayor cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pueden producir sustratos estructurados quebradizos.

#### *Algunos sustratos de Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Dependiendo de su configuración, los sustratos o catalizadores estructurados pueden ser clasificados en monolitos de canales paralelos y materiales celulares de poros abiertos o esponjas, diferenciándose principalmente por el tipo de patrón de flujo desarrollado en su interior. En el caso de los monolitos de canales paralelos, el flujo se desarrolla longitudinalmente dando origen a una baja homogeneidad térmica radial. Por otra parte, en los materiales celulares de poro abierto o esponjas el flujo desarrollado es turbulento debido a que las conexiones entre sus cavidades favorecen la mezcla de los fluidos de reacción mejorando la transferencia de masa y aumentando la contribución radial y longitudinal [33]. Además estos materiales, presentan baja caída de presión o pérdida de carga debido a su elevada porosidad. Ésta es una de las grandes ventajas que ofrecen estos tipos de microreactores frente a los catalizadores en polvo o particulados convencionales.

Un anodizado de diferentes sustratos de aluminio utilizando ( $T_a$ : 50  $^\circ\text{C}$ ,  $t_a$ : 40 min,  $I_a$ : 2  $\text{A/dm}^2$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}]: 1,6\text{ M}$ ) permite mostrar la equivalencia morfológica entre la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  electrogenerada sobre

monolitos de canales longitudinales ( $MA_{CL}^{350}$  y  $MA_{CL}^{1100}$ ) y esponjas de aluminio ( $MA_E^{10}$ ,  $MA_E^{20}$  y  $MA_E^{40}$ ), como se muestra en la Fig. 9. Los resultados de caída de presión para los distintos sustratos estructurados anodizados en ácido oxálico se muestran en la Fig. 10. En este se observa que al aumentar la velocidad del caudal la caída de presión se hace más importante independientemente de la distribución espacial del catalizador estructurado. Además, se puede observar una tendencia con la forma estructural:  $MA_{CL}^{1100} > MA_E^{40} > MA_E^{20} > MA_E^{10} > MA_{CL}^{350}$  lo que indica que el factor determinante en la pérdida de presión en este tipo de sistemas catalíticos es la densidad de los canales o poros de los microreactores, esta diferencia es mucho más marcada en los monolitos de canales longitudinales que en los de esponjas. Sin embargo, aunque se observan leves cambios en la caída de presión estas pérdidas serían inferiores a los lechos convencionales empacados.



**Fig. 10.** Caída de presión de los sustratos estructurados de aluminio previamente anodizados. Condiciones de anodizado:  $T_a = 50$  °C,  $t_a = 40$  min,  $I_a = 2$  A/dm<sup>2</sup>,  $[C_2H_2O_4]$ : 1,6 M

Las múltiples ventajas que ofrece el uso de catalizadores estructurados, especialmente los fabricados con materiales metálicos, han permitido aumentar sus

horizontes de aplicación ocupando un lugar de importancia en procesos de gran impacto ambiental.

## CONCLUSIONES

En el anodizado de superficies de aluminio no puede hablarse de efectos positivos o negativos debido a que la selección de las condiciones de oxidación anódica requiere un compromiso de las características texturales y morfológicas deseadas en la  $Al_2O_3$  formada sobre el sustrato estructurado, es decir, tamaño de los poros, longitud y cantidad de la capa anódica, etc. Además, la capa de  $Al_2O_3$  se genera por un equilibrio entre dos procesos fundamentalmente. El primero de ellos, es la generación de la capa de óxido anódico seguido de su disolución dentro de los poros y en la superficie externa. La influencia de cada variable en estas dos etapas provoca la generación de capas con características específicas. Así, por ejemplo, largos tiempos de anodizado y elevadas densidades de corriente generan mayor cantidad de  $Al_2O_3$ , mientras, que la temperatura del baño electrolítico y el tratamiento de post-anodizado favorecen la disolución de este material provocando expansiones considerables en el tamaño de los poros.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al FONACIT (G-2005000437) y MINECO/FEDER (ENE2015-66975-C3-3-R y CTQ2015-73901-JIN) por el apoyo financiero de este proyecto de investigación. Igualmente, FJM personalmente agradece al *Ministerio del Poder Popular para la Educación Universitaria, Ciencia y Tecnología* por la concesión de una beca para estudios doctorales, por medio del *Programa Misión Ciencia*.

## REFERENCIAS

- [1] Fedotiev N.P., Grilijes S.Y. (1972) *Electropulido y anodización de metales*, Gustavo Gili S.A., España.

- [2] Parkhutik V.P., Shershulsky V.I. (1992) "Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium", *J. Phys. D* 25:1258-1263.
- [3] Patermarakis G., Kerassovitou P. (1992) "Study on the mechanism of oxide hydration and oxide pore closure during hydrothermal treatment of porous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films", *Electrochim. Acta* 37:125-131.
- [4] Burgos N., Paulis M., Montes M. (2003) "Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al monoliths by anodisation of aluminium as structured catalytic supports", *J. Mat. Chem.* 13:1458-1467.
- [5] Sanz O., Echave F.J., Odriozola J.A., Montes M. (2011) "Aluminum anodization in oxalic acid: Controlling the texture of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al monoliths for catalytic applications", *Ind. Eng. Chem. Res.* 50:2117-2125.
- [6] Burgos N., Paulis M., Gil A., Gandía L.M., Montes M. (2000) "New alumina/aluminium monoliths for the catalytic elimination of VOCs", *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130:593-598.
- [7] Avila P., Montes M., Miró E.E. (2005) "Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies", *Chem. Eng. J.* 109:11-36.
- [8] Cybulski A., Moulijn J.A. (2005) *The present and the future of structured catalysts: An overview*, in: Cybulski A., Moulijn J.A., (Eds.), *Structured catalysts and reactors*, Taylor & Francis Group LLC, Unites Stated.
- [9] Méndez F.J., Sanz O., Montes M., Guerra J., Olivera-Fuentes C., Curbelo S., Brito J.L. (2017) "Selective hydrogenation of 1,3-butadiene in the presence of 1-butene under liquid phase conditions using structured catalysts", *Catal. Today* 289:151-161.
- [10] Burgos N., Paulis M., Sambeth J., Odriozola J.A., Montes M. (1998) "Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al monoliths for the complete oxidation of toluene", *Stud. Surf. Sci. Catal.* 118:157-166.
- [11] Burgos N., Paulis M., Mirari Antxustegi M., Montes M. (2002) "Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al monoliths", *Appl. Catal. B* 38:251-258.
- [12] Sanz O., Martínez T.L.M., Echave F.J., Domínguez M.I., Centeno M.A., Odriozola J.A., Montes M. (2009) "Aluminium anodisation for Au-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al monoliths preparation", *Chem. Eng. J.* 151:324-332.
- [13] Almeida L.C., Echave F.J., Sanz O., Centeno M.A., Odriozola J.A., Montes M. (2010) "Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors", *Stud. Surf. Sci. Catal.* 175:25-33.
- [14] Echave F.J., Sanz O., Almeida L.C., Odriozola J.A., Montes M. (2010) "Highly porous hydrotalcite-like film growth on anodised aluminium monoliths", *Stud. Surf. Sci. Catal.* 175:639-642.
- [15] Sánchez J.F., Boldrini D.E., Tonetto G.M., Damiani D.E. (2011) "Palladium catalyst on anodized aluminum monoliths for the partial hydrogenation of vegetable oil", *Chem. Eng. J.* 167:355-361.
- [16] Martínez-Tejada L.M., Domínguez M.I., Sanz O., Centeno M.A., Odriozola J.A. (2013) "Au/CeO<sub>2</sub> metallic monolith catalysts: Influence of the metallic substrate", *Gold Bull.* 46:221-231.
- [17] Thompson G.E., Furneaux R.C., Goode J.S., Wood G.C. (1978) "Porous anodic film formation on aluminum substrates phosphoric acid", *Trans. Inst. Met. Finish* 56:159-167.
- [18] Bailey G., Wood G.C. (1974) "The morphology of anodic films formed on aluminium in oxalic acid", *Trans. Inst. Met. Finish.* 52:187-199.

- [19] Rach E., Heitbaum J. (1986) "XPS analysis of the oxide layer formed on Pt by anodization in sulfuric acid", *Electrochim. Acta* 31:477-479.
- [20] Patermarakis G., Papandreadis N. (1993) "Study on the kinetics of growth of porous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on Al metal", *Electrochim. Acta* 38:2351-2361.
- [21] O'Sullivan J.P., Wood G.C. (1970) "The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium", *Proc. Roy. Soc. London A* 317:511-543.
- [22] Chu Y.F., Ruckenstein E. (1976) "Design of pores in alumina", *J. Catal.* 41:384-396.
- [23] Patermarakis G., Tzouvelekis D. (1994) "Development of a strict kinetic model for the growth of porous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on aluminium", *Electrochim. Acta* 39:2419-2429.
- [24] Patermarakis G., Nicolopoulos N. (1999) "Catalysis over porous anodic alumina film catalysts with different pore surface concentrations", *J. Catal.* 187:311-320.
- [25] Patermarakis G., Lenas P., Karavassilis C., Papayiannis G. (1991) "Kinetics of growth of porous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on Al metal", *Electrochim. Acta* 36:709-725.
- [26] Patermarakis G., Papandreadis N. (1993) "Effect of the structure of porous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on the mechanism of their hydration and pore closure during hydrothermal treatment", *Electrochim. Acta* 38:1413-1420.
- [27] Patermarakis G., Karayannis H.S. (1995) "The mechanism of growth of porous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on aluminium at high film thicknesses", *Electrochim. Acta* 40:2647-2656.
- [28] Patermarakis G., Moussoutzanis K. (1995) "Electrochemical kinetic study on the growth of porous anodic oxide films on aluminium", *Electrochim. Acta* 40:699-708.
- [29] Patermarakis G., Moussoutzanis K. (1995) "Mathematical models for the anodization conditions and structural features of porous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on aluminum", *J. Electrochem. Soc.* 142:737-743.
- [30] Patermarakis G. (1996) "Transformation of the overall strict kinetic model governing the growth of porous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on aluminium to a form applicable to the non-stirred bath film growth", *Electrochim. Acta* 41:2601-2611.
- [31] Shawaqfeh A.T., Baltus R.E. (1998) "Growth kinetics and morphology of porous anodic alumina films formed using phosphoric acid", *J. Electrochem. Soc.* 145:2699-2706.
- [32] Ebihara K., Takahashi H., Nagayama M. (1982) "Structure and density of anodic oxide films formed on aluminum in sulfuric acid solutions", *J. Met. Finish. Soc. Jpn.* 33:156-164.
- [33] Twigg M.V., Richardson J.T. (2007) "Fundamentals and applications of structured ceramic foam catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.* 46:4166-4177.