

OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE ALUMINIO ANÓDICO PARA SU APLICACIÓN EN NANOBIOOTECNOLOGÍA

Palabras clave: Óxido de aluminio nanoporoso, oxidación anódica, adsorción, licor negro, inmovilización de lacasa, bionanocatalizador, Nanobiotecnología.
Key words: Nanoporous aluminum oxide, anodic oxidation, adsorption, black liquor, laccase immobilization, bionanocatalyst, Nanobiotecnology.

El óxido de aluminio anódico (OAA) nanoporoso con sus propiedades sobresalientes se ha convertido en un nanomaterial de vanguardia tecnológica por sus crecientes aplicaciones en filtración y separación molecular, catálisis, generación y almacenamiento de energía, electrónica y fotónica, sensores y biosensores, entrega de fármacos, incluyendo la síntesis de plantillas para la obtención de materiales nanotubulares. En los últimos años, la mayoría de las investigaciones se han enfocado a la obtención de películas anódicas altamente ordenadas a partir de aluminio de alta pureza. Sin embargo, el aluminio de alta pureza tiene un costo excesivamente alto y su disponibilidad en el mercado es limitada. En contraste, la síntesis y caracterización de películas anódicas nanoestructuradas a partir de aleaciones comerciales de aluminio permiten ampliar el campo de estudio, innovar en la tecnología de los materiales, y por sobre todo, constituye una alternativa importante para la reducción de los costos de producción y el desarrollo de nuevas aplicaciones. La inmovilización de enzimas sobre soportes nanoestructurados (como el óxido de aluminio anódico) representa una alternativa tecnológicamente innovadora para optimizar el tratamiento enzimático y mitigar la contaminación ambiental, favoreciendo el desarrollo industrial. Para ello, se realiza el diseño, desarrollo y aplicación de biorreactores de bajo costo y fácil implementación capaces de degradar eficientemente los contaminantes de la industria papelería local utilizando como relleno bionanocatalizadores compuestos por enzimas lacasas inmovilizadas en soportes nanoestructurados de óxido de aluminio.

Nanoporous anodic aluminum oxide (AAO) with its outstanding properties has become a cutting-edge nanomaterial due to its growing applications in filtration and molecular separation, catalysis, energy generation and storage, electronics and photonics, sensors and biosensors, drug delivery, including the synthesis of templates for obtaining nanotubular materials. In recent years, most research has focused on obtaining highly ordered anodic films from high purity aluminum. However, high purity aluminum has an excessively high cost and its availability in the market is limited. In contrast, the synthesis and characterization of nanostructured anodic films from commercial aluminum alloys allows to broaden the field of study, to innovate in materials technology, and above all, constitutes an important alternative for the reduction of production costs and the development of new applications. The immobilization of enzymes on nanostructured supports (such as anodic aluminum oxide) represents a technologically innovative alternative to optimize enzymatic treatment and mitigate environmental pollution, favoring industrial development. For this purpose, the design, development and application of low-cost and easy-to-implement bioreactors capable of efficiently degrading pollutants from the local paper industry using as fillers bionanocatalysts composed of laccase enzymes immobilized on nanostructured aluminum oxide supports is carried out.

La temática de la obtención del óxido de aluminio anódico para su aplicación en Naniotecnología sur-

gió como una nueva línea de investigación en el campo de la oxidación anódica empleando como sustrato

al aluminio y sus aleaciones, dentro del Programa de Materiales y Fisicoquímica (ProMyF) de la Facultad de

■ **Florencia A. Bruera^{2,3},
Gustavo R. Kramer¹, Pedro D.
Zapata^{2,3}, Alicia E. Ares¹**

¹ Universidad Nacional de Misiones - CONICET, Instituto de Materiales de Misiones (IMaM), Programa de Materiales y Fisicoquímica (PROMyF), Misiones, Argentina.

² Universidad Nacional de Misiones, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Instituto de Biotecnología de Misiones "Dra. María Ebe Reca" (INBIOMIS), Laboratorio de Biotecnología Molecular, Misiones, Argentina.

³ CONICET, Buenos Aires, Argentina.

E-mail: brueraflorescia@gmail.com , guskramer@gmail.com , pdr.dario@gmail.com , aares@fceqyn.unam.edu.ar

Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN) de la Universidad Nacional de Misiones (UNaM) y del Instituto de Materiales de Misiones (IMaM-CONICET).

El equipo de trabajo que conforma el IMaM (correspondiente al Programa de Materiales y Físicoquímica (ProMyF)) cuenta con amplia experiencia y conocimientos en el estudio del aluminio y sus aleaciones y en el campo de la nanotecnología, específicamente en la síntesis y caracterización de dióxido de titanio mediante la técnica de oxidación anódica. Por lo tanto, esta nueva línea de investigación sobre la síntesis y caracterización de óxidos nanoestructurados de aluminio, permitiría ampliar el campo de estudio al involucrar esta línea de investigación que se desarrolla en el Instituto de Materiales de Misiones con el grupo del Instituto de Biotecnología de Misiones (INBIOMIS). De esta manera, se contribuye con el desarrollo tecnológico y científico a nivel provincial y nacional, proyectando el desarrollo de una aplicación en particular: el diseño de reactores enzimáticos, basados en óxido de aluminio nanoporoso como soporte de enzimas.

■ ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

El aluminio es un material ampliamente utilizado en la actualidad por presentar una combinación de propiedades de suma utilidad en ingeniería, como ser baja densidad (2.7 g/cm^3), buena resistencia a la corrosión en la mayoría de los entornos naturales (debido a la formación de una película de óxido superficial natural de 1-10 nm de espesor), alta resistencia específica y posibilidad de aumentar su resistencia mecánica mediante aleantes, alta conductividad eléctrica y térmica, no tóxico y de bajo costo [[Smith 2006], [Askeland 1998], [Bhatia 2019], [Edwards

1930], [ASM Int. 1990], [Nesse 2003], [Morris 2019]].

Se trata de uno de los elementos metálicos más abundantes en la corteza terrestre y siempre se presenta en estado combinado con otros elementos como hierro, oxígeno y silicio [[Totten 2003], [ANSI 2017]]. Sus principales aplicaciones abarcan la construcción de aerós-tatos, fuselajes, alas o aviones de estructura íntegramente metálica, la fabricación de conductores para líneas de baja, media y alta tensión, la construcción de cascos de barcos y botes, silos, electrodomésticos, antenas de televisión, radares y radios y la fabricación de utensilios de cocina y envases para contener alimentos. Es también cada vez más utilizado en arquitectura, tanto con propósitos estructurales como ornamentales. Por otra parte, la industria pesada lo emplea en la producción y montaje de maquinarias, trenes y vagones de carga y la industria automotriz en casas rodantes, armadura externa de motores, acoplados y semi remolques [[Vollath 2013], [Gómez-Garzón 2018], [Cao 2009], [Arole 2014], [Sebastián 2018]].

■ ANODIZACIÓN DEL ALUMINIO

La anodización del aluminio es un proceso electroquímico sencillo y económico que cambia la química de la superficie del metal a través de la oxidación, para producir una capa de óxido anódico. Durante este proceso, se puede producir una matriz auto-organizada y altamente ordenada de poros cilíndricos con diámetros de poro controlables y de escala nanométrica, con periodicidad y alta densidad de poros por unidad de superficie. Esto le confiere al óxido de aluminio anódico (OAA) una multiplicidad de aplicaciones al ser utilizado como plantillas para la síntesis de otras nanoestructuras, como sensores biológicos/químicos,

dispositivos nanoelectrónicos, membranas de filtro, andamios médicos para ingeniería de tejidos y como soporte enzimático [Jie 2004].

El estudio de la síntesis y caracterización de estas nanoestructuras ha sido reflejado en muchos trabajos debido al especial interés que ha ganado el OAA en los últimos años [Jie 2004],[Gerein 2005],[Sulka 2011],[Zhang 2001],[Xiong 2004],[Kuang 2007],[Heilmann 2003]], sin embargo, son necesarios estudios sistemáticos que relacionen las propiedades de las películas de óxido de aluminio nanoestructuradas con los parámetros de la síntesis anódica, empleando como sustrato aluminio de pureza comercial y mejorando las condiciones de síntesis para reducir los costos.

Debido a lo anterior y, considerando el factor económico, en el Programa de Materiales y Físicoquímica (ProMyF) de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN) de la Universidad Nacional de Misiones (UNaM) y del Instituto de Materiales de Misiones (IMaM) se realizaron experimentos sencillos y de bajo costo que permitieron obtener satisfactoriamente películas de óxido de aluminio nanoestructuradas y caracterizarlas para su aplicación biotecnológica (realizada en el Instituto de Biotecnología de Misiones (InBioMis) de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN) de la Universidad Nacional de Misiones (UNaM)).

■ ÓXIDO DE ALUMINIO NANOESTRUCTURADO Y SU INTERÉS EN NANOTECNOLOGÍA

La Nanotecnología es una ciencia relativamente nueva que consiste en el estudio, análisis, estructuración, formación, diseño y operación de materiales a escalas moleculares

[Gómez-Garzón 2018]. Se definen a los nanomateriales como aquellos materiales con unidades estructurales básicas (granos, partículas, tubos, esferas, fibras u otros componentes constituyentes) en el rango de 0,1 nm a 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

La Nanotecnología permite la creación de nuevos materiales, dispositivos y sistemas, útiles y funcionales, mediante el control de la materia en la escala del nanómetro, y el aprovechamiento de nuevos fenómenos y propiedades físicas, químicas y biológicas a esa escala de longitudes [[Gómez-Garzón 2018], [Vollath 2013]].

En la actualidad, la síntesis de nanomateriales es una de las ramas más activas dentro de la Nanotecnología. Existe una gran variedad de técnicas de síntesis en función de la tipología del nanomaterial y del control necesario de los parámetros que definen sus propiedades (tamaño, forma y composición). Una clasificación ampliamente considerada para delimitar las técnicas de producción de nanomateriales se basa en la escala del material o precursor de origen: los métodos descendentes (top-down) y los métodos ascendentes (bottom-up) [[Cao 2009], [Sebastián 2018], [Arole 2014]].

La metodología top-down produce estructuras muy pequeñas desde materiales de mayores dimensiones mediante herramientas mecánicas o procesos fotolitográficos. Son técnicas de elevado coste aunque fáciles de implementar para escalar la producción, donde la complejidad de los patrones obtenidos está altamente restringida y son difíciles de evitar las imperfecciones en las estructuras sintetizadas [Cao 2009]. La molienda permite sintetizar nanomateriales por la atrición mecánica del material, mientras que las técnicas litográficas permiten esculpir un mate-

rial en escala macroscópica hasta la nanoescala utilizando técnicas de ataque químico (disolución con ácidos o disolventes) o físico (bombardeo de iones) [Sebastián 2018].

Con las técnicas bottom-up la organización de la estructura se consigue con un control preciso de las interacciones existentes entre los bloques de construcción, átomos o moléculas, gracias a su auto-ensamblaje. Esta estrategia promete la oportunidad de obtener nanomateriales con arquitecturas más complejas, con menos defectos y una composición química más homogénea. Esto es debido a que la aproximación ascendente produce nanoestructuras y nanomateriales en un estado cercano al equilibrio termodinámico [Cao 2009]. Asimismo, las técnicas bottom-up, se pueden clasificar en función del entorno físico en el que se producen los nanomateriales, en fase gas y fase líquida.

Las técnicas de fase gas son principalmente los procesos de deposición de vapor por vía química o física, la ablación con láser y la generación de spray. Las técnicas de deposición de vapor consisten en la dispersión en fase gas de un precursor para su posterior disposición sobre un catalizador o superficie pre-formada, donde se hace crecer el nanomaterial mediante el ensamblado de los átomos generados en la fase gas. La técnica de ablación con láser requiere de la presencia de un láser capaz de calentar un sustrato que provee el material necesario para la formación de los nanomateriales, mientras que la técnica de spray consiste en la atomización de un precursor disperso en un medio líquido, para formar pequeñas gotas que posteriormente son sometidas a un proceso de evaporación o combustión [[Sebastián 2018], [Arole 2014]].

De todas estas técnicas, los procesos de fabricación autoensamblados y autoorganizados son reconocidos como rentables y la ruta más elegante en Nanotecnología que conduce a la generación de materiales nanoestructurados complejos y funcionales [[Gomar-Nadal 2008], [Gooding 2003]]. En particular, la anodización electroquímica de metales ha permitido la fabricación exitosa de estructuras de óxido metálico nanoporoso altamente ordenadas que incluyen óxido de aluminio anódico, óxido de titanio nanotubular y silicio poroso [Jani 2013]. La anodización auto-ordenada del aluminio permite la fabricación simple y de bajo costo de estructuras de poros controlables con precisión nanométrica, con alta relación de aspecto y escalable industrialmente [[Li 1998], [Alkire 2008]].

Las películas de óxido de aluminio anódico (OAA) son nanoestructuras porosas definidas por una matriz hexagonal de poros altamente empaquetados con nanoporos cilíndricos y paralelos entre sí, perpendiculares al sustrato de Al subyacente. Esta película está conformada por dos tipos de óxido de aluminio: una capa tipo barrera no porosa delgada, dura, resistente al desgaste, que se comporta como un aislante eléctrico, y una estructura de óxido poroso más gruesa, denominada capa porosa.

La capa porosa de OAA se caracteriza por parámetros tales como: la organización de los poros (ordenamiento), el diámetro del poro, la distancia interporo (diámetro de la celda) y el espesor de la pared porosa. Se trata de un óxido eléctricamente aislante, térmicamente estable, ópticamente transparente o semitransparente, químicamente estable, de gran área superficial, bio-inerte y un material biocompatible [[Jani 2013], [Li 1998], [Santos 2013]].

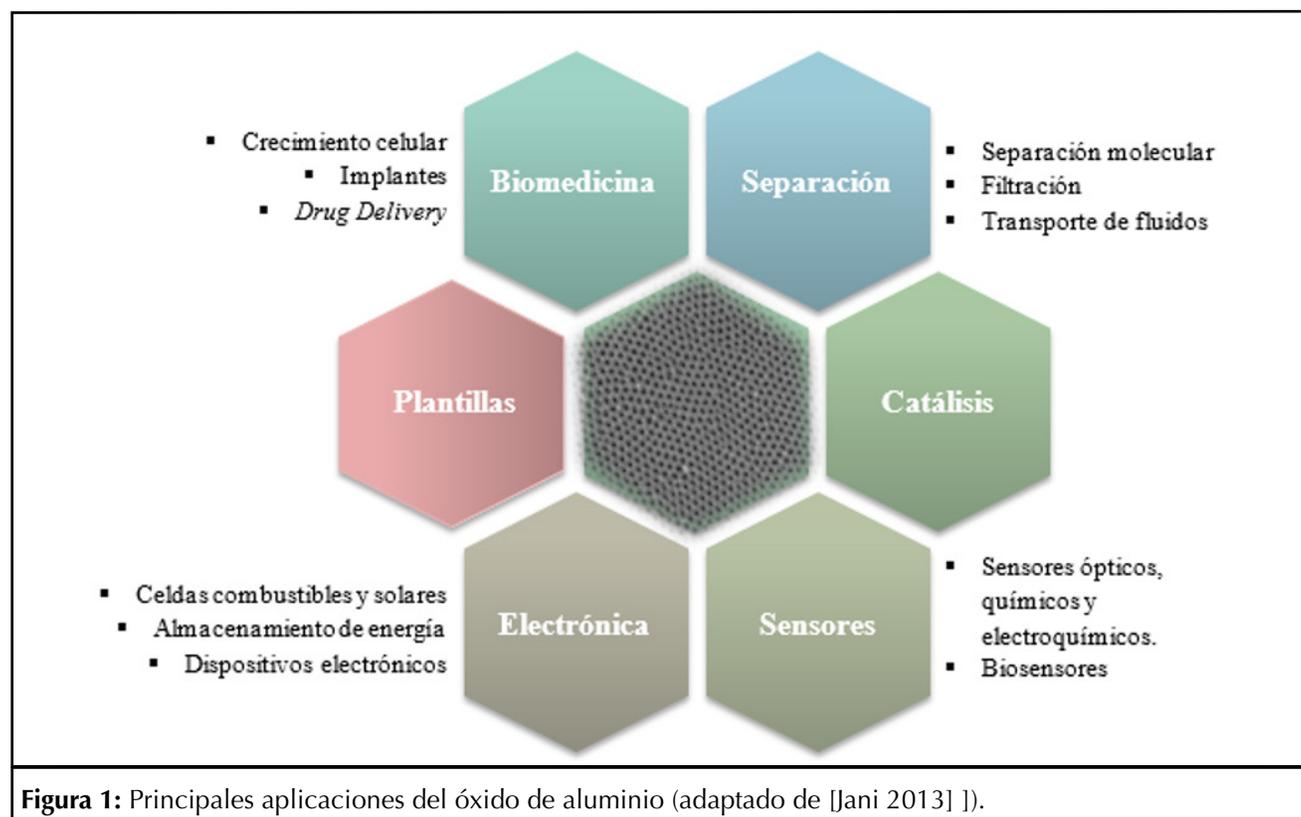
Estas nanoestructuras son de gran interés en Nanotecnología por sus aplicaciones en separación, dispositivos de detección químicos/biológicos, ingeniería de tejidos, catálisis, almacenamiento de energía, vehículos de suministro de medicamentos y en su uso como plantillas o molde para la generación de otros nanomateriales (Figura 1) [Jani 2013], [Poinern 2011],[Lee 2014],[Sulka 2008]]. Asimismo, estas aplicaciones requieren que las películas de OAA tengan propiedades estructurales y químicas definidas, y niveles de complejidad que se puedan lograr a través de la ingeniería estructural durante la fabricación y la funcionalización adecuada en posteriores tratamientos [Santos 2013]].

Las ventajas de usar OAA como plantillas son: (1) estructuras de poro con propiedades morfológicas controlables fácilmente (diámetro de poro, grado de ordenamiento y espesor de membrana), (2) unifor-

midad de diámetros de poro con alta densidad de poro, (3) geometría de poro cilíndrica con alta relación de aspecto y (4) fácil disolución de la plantilla de OAA con solución ácida o alcalina sin afectar las nanoestructuras confinadas dentro de los nanoporos. Este método ha sido empleado para preparar una gran variedad de nanoestructuras unidimensionales de metales, óxidos metálicos, semiconductores, aleaciones y polímeros, con diversas morfologías. Alternativamente, las nanoestructuras pueden permanecer dentro de los poros de la plantilla AAO y utilizarse como material compuesto o soporte para diversas aplicaciones [Jani 2013], [Xu 2000], [Kyotani 1995], [Jie 2004], [Gerein 2005], [Sulka 2011], [Zhang 2001], [Xiong 2004], [Kuang 2007]].

Las membranas de alúmina nanoporosas son un excelente soporte para la inmovilización de biomoléculas o nanomateriales dada su

alta porosidad y química superficial ajustable [Heilmann 2003]. Esto ha permitido el desarrollo de novedosos sensores, lográndose inmovilizar enzimas, proteínas, lípidos, anticuerpos, ADN y hasta células enteras que interactúan o captan las moléculas a detectar y que luego pueden analizarse mediante técnicas ópticas, químicas o electroquímicas [Santos 2013], [Heilmann 2003]]. Se ha demostrado que AAO es una plataforma particularmente destacada para el desarrollo de dispositivos de detección con un conjunto exclusivo de propiedades ópticas que incluyen reflectancia, transmitancia, absorbancia, espectroscopía de fotoluminiscencia, quimioluminiscencia, la resonancia de plasmón superficial y la dispersión Raman [Jani 2013], [Santos 2013], [Yeom 2011], [Ferré-Borrull 2014]]. Por otra parte, entre los sensores electroquímicos basados en OAA se incluyen los de tipo voltamétricos/ amperométricos, impedimétricos,



conductométricos, capacitivos y resistivos [Jani 2013], [Santos 2013], [Deng 2013],[Wang 2009]].

Por otra parte, las membranas OAA nanoporosas son plataformas prometedoras para una separación rápida y eficiente en operaciones de separación molecular, filtración y transporte. Los criterios clave para el transporte molecular selectivo son diámetro de poro y química de superficie controlables, distribución de poros estrechos y alta porosidad. Entre las aplicaciones de separación basadas en membranas de OAA se encuentran incluidas la separación de iones multivalentes, aminoácidos, proteínas y ADN [Jani 2013], [Santos 2013], [Hong 2006],[Ouyang 2008]].

El uso de estas nanoestructuras en procesos catalíticos es bien conocido debido a su alta área de superficie por unidad de volumen e inercia química. Varios estudios se han centrado en la colocación de diversos componentes catalíticos activos, incluidos metales, nanopartículas de óxidos metálicos, compuestos orgánicos o enzimas dentro de los nanoporos de OAA [Jani 2013], [Kjellander Diss. 2013],[Dotzauer 2006]].

Con respecto a las aplicaciones de las películas de óxido de aluminio nanoestructuradas en biomedicina, se destaca su uso como implante ortopédico para el cultivo y crecimiento celular de osteoblastos, como implantes de stent coronario y como medio efectivo para la sustitución aloplástica de los dientes [Jani 2013], [Ali 2017],[Stroeve 2011],[Leary Swan 2005],[Klawitter 1977]]. Asimismo, sus propiedades (estabilidad mecánica, inercia química, biocompatibilidad, tamaño y volúmenes de poro controlables) han hecho de las membranas de OAA una excelente plataforma para

cargar grandes cantidades de medicamentos y facilitar su liberación controlada en el organismo, además de otras aplicaciones como biocápsulas para inmunoisolación y stents liberadores de fármacos [Jani 2013], [Prasad 2006], [Kang 2007]].

Por último, las aplicaciones emergentes en electrónica de las películas de OAA como sustrato en pilas de combustible, células solares y cristales fotónicos han recibido una atención creciente. Por ejemplo, las películas de OAA se pueden utilizar para formar barreras dieléctricas en condensadores electrostáticos y pueden combinarse con otros materiales para la construcción de fotoelectrodos [Jani 2013], [Nakayama 2008],[Banerjee 2009]].

■ SÍNTESIS ANÓDICA DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE Al_2O_3

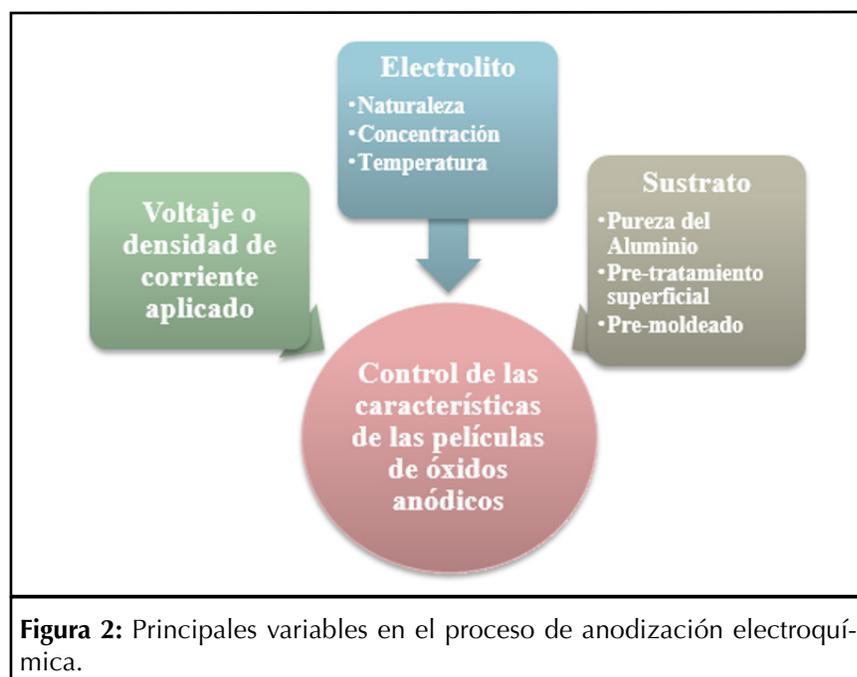
La anodización del aluminio representa uno de los métodos más importantes y generalizados utilizados para la síntesis de nanoestructuras ordenadas [Sulka 2008]. Se trata de

una técnica simple, rentable y de auto-ordenamiento, que produce estructuras nanoporosas altamente ordenadas en un arreglo hexagonal de poros alineados verticalmente [[Santos 2013]].

Durante el proceso de anodización, la química superficial del metal es modificada a través de la oxidación, para producir una capa de óxido anódico lo suficientemente gruesa y con diferentes características en función de las variables de síntesis.

A partir de este proceso, se forma sobre el sustrato de aluminio una capa protectora compacta sobre la superficie, conocida comúnmente como capa barrera, y a partir de ella se forma una segunda capa porosa, con una matriz de poros perfectamente definidos. [[Li 1998],[Alkire 2008],[Santos 2013],[Poinern 2011]].

En la Figura 2 se representan las principales variables del proceso de anodización electroquímica. El voltaje o densidad de corriente de ano-



dización, el tipo de electrolito, la concentración y la temperatura han sido reconocidos como los parámetros más críticos para controlar el proceso de auto-ordenamiento y la geometría de las estructuras porosas resultantes. Asimismo, la preparación del sustrato juega un papel clave a la hora de sintetizar membranas de OAA altamente ordenadas.

A continuación se describen cada una de estas variables para la síntesis de películas nanoestructuradas de OAA.

■ CONDICIONES DE VOLTAJE/ DENSIDAD DE CORRIENTE EN EL PROCESO DE OXIDACIÓN ANÓDICA DEL ALUMINIO

La oxidación anódica del aluminio para formar películas con arreglo hexagonal de poros puede desarrollarse en régimen potencioestático (voltaje constante), galvanostático (densidad de corriente constante) o ambos alternados.

Tradicionalmente, la síntesis del OAA puede llevarse a cabo en dos formas distintas: la anodización suave o la anodización dura. El primer

método produce estructuras de poros auto-ordenados empleando bajos voltajes y densidades de corriente, pero es lento y solo funciona para un rango estrecho de condiciones de procesamiento. El segundo método es más rápido, pero requiere altos voltajes y densidades de corriente y produce películas con estructuras de poros desordenadas [Lee 2008]. Como los altos voltajes aplicados en este método promueven una gran evolución de calor, se requiere algún sistema de refrigeración para eliminar el calor excesivo generado durante la reacción. En la Tabla 1 se presentan las condiciones de síntesis comúnmente empleadas en la anodización suave y dura. Cabe destacar que en los trabajos que se realizaron en el ProMyF se aplicó el método de anodización suave, debido a su sencillez y bajo costo, mejorándose los tiempos de crecimiento de la película de óxido a través de la variación de los parámetros de síntesis.

En general, los voltajes más apropiados para los procesos de anodización suave en ácido sulfúrico, ácido oxálico y ácido fosfórico son 25, 40 y 195 V, respectivamente

[[Lee 2014], [Xu 2000], [Jie 2004], [Kjellander Diss. 2013],[Dotzauer 2006],[Ali 2017]]. Dichos voltajes dependen del tipo de ácido y su molaridad. Por ejemplo, Masuda et al. [Masuda 1997] encontraron que en ácido sulfúrico la formación de nanoestructuras altamente ordenadas tiene lugar a 25 y 27 V, reportándose tasas de crecimiento del óxido de 17 y 56 nm/min respectivamente. Por otro lado, en ácido oxálico se determinó como voltaje de auto-ordenamiento 40 V.

Para cada electrolito, existe un cierto rango de potencial que se puede aplicar para anodizar sin quemar o romper la película de óxido. Asimismo, en el caso de una extracción débil del calor generado en la reacción, puede ocurrir fácilmente la ruptura de la película de óxido o su disolución anódica, especialmente durante la anodización a alto potencial o campo eléctrico alto [Sulka 2008].

Para un sistema de anodización dado, aunque el voltaje de anodización máximo puede aumentarse hasta cierto punto, reduciendo la concentración del electrolito o dis-

Tabla 1. Condiciones de anodización suave y dura utilizadas para obtener películas de óxido de aluminio ordenadas. Adaptado de [Sulka 2008] .

	Concentración del electrolito (M)	Temperatura del electrolito (°C)	Rango de voltajes aplicados (V)	Tiempo de anodización (h)
Anodización suave	0.3 H ₂ SO ₄	-1 10	15-35 10-25	17 -
	2.4 H ₂ SO ₄	1		
	6.0 H ₂ SO ₄	20		
	0.3 H ₂ C ₂ O ₄	1-5 15-20 25	30-100 40	- 2.2
	0.2-0.3 H ₃ PO ₄	0-5	160-195	
Anodización dura	1.8 H ₂ SO ₄	0	40-70	-
	0.03-0.06 H ₂ C ₂ O ₄	3	100-160	-
	0.3 H ₂ C ₂ O ₄	1	110-150	2
	0.1 H ₃ PO ₄	-10-0	195	0.25

minuyendo la temperatura de reacción, los efectos prácticos de estos métodos para las anodizaciones suaves son relativamente limitados [Losic 2015].

■ NATURALEZA, CONCENTRACIÓN Y TEMPERATURA DEL ELECTROLITO UTILIZADO EN EL PROCESO DE OXIDACIÓN ANÓDICA DEL ALUMINIO

En general, la anodización del aluminio puede dar como resultado dos tipos diferentes de película de óxido: una película anódica del tipo barrera y una película de óxido porosa, y el resultado depende directamente del electrolito utilizado [[Sulka 2008], [Keller 1953],[Despić 1985]].

En relación a la composición química de la película, se acepta en general que la capa barrera es óxido de aluminio relativamente puro y denso, mientras que la capa poro-

sa está compuesta por hidróxido de aluminio, oxi-hidróxido (AlOOH) y alúmina hidratada, con contaminación de iones radicales ácidos provenientes del electrolito utilizado [[Thompson 1981], [Le Coz 2010]].

El grupo de electrolitos utilizados en la formación de películas de tipo barrera incluye ácidos neutros (pH 5-7) cómo ácido bórico, borato de amonio, tartrato de amonio y soluciones acuosas de fosfato, así como tetraborato en etilenglicol, ácido perclórico con etanol y algunos electrolitos orgánicos como cítrico, málico, succínico, y ácidos glicólicos [Sulka 2008],[Thompson 1997],[Despić 1989],[Diggle 1969],[Takahashi 1988]].

Por otra parte, se han usado electrolitos como ácido oxálico, ácido fosfórico y sulfúrico en el proceso de anodización del aluminio [[Thompson 1981],[Furneaux 1989]], para

fabricar nano-poros que varían en tamaño de alrededor de 10 a 240 nm. En particular, las nano-características exigidas por una aplicación particular favorecerán el uso de un tipo de ácido sobre otro y algunos investigadores han usado una combinación de ácidos [Poinern 2011]. La Tabla 2 presenta una muestra de los principales ácidos utilizados para producir el crecimiento de óxido de aluminio poroso.

Los electrolitos típicos utilizados para producir este tipo de capa de óxido tienen un pH inferior a 5 y disuelven lentamente la capa de óxido en formación que se forma continuamente. Las propiedades del electrolito son importantes en la formación de porosidad y permeabilidad. Por ejemplo, los electrolitos que están compuestos de ácidos menos concentrados tienden a producir recubrimientos de óxido que son más duros, más gruesos, menos porosos

Tabla 2. Voltajes y tiempos de anodización de tres electrolitos de uso común para la producción de una capa de óxido poroso en un sustrato de aluminio. Extraído de [Poinern 2011].

Ácido	Concentración (M)	Voltaje (V)	Tamaño de poro (nm)	Tiempo (h)
Oxálico	0.25	60	75	8
	0.3	30	40	8, 10
	0.3	40	22	12, 4, 8, 12 y 16
	0.3	40	80	8
	0.3	40	50	0.08, 0.17
	0.3	40	40-50	0.67, 2
	0.3	60	80	3, 8
	0.4	40	50	8, 10
	0.5	50	80	8, 10
Sulfúrico	0.3	25	20	12, 4, 8, 12 y 16
	0.5	18	70	4
	2.4	15-25	13-27	-
Fosfórico	0.4	5-40	20-75	-
	0.4	80	80	-
	0.42	87-117	64-79	-

y más resistentes al desgaste que los compuestos de ácidos de mayor concentración [Poinern 2011].

Normalmente, el óxido de aluminio anódico se sintetiza a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente (20 °C). Sin embargo, es un proceso que requiere mucho tiempo (varias horas o inclusive días) porque la tasa de crecimiento del óxido disminuye con la temperatura. A temperaturas del electrolito superiores a los 20 °C aumenta significativamente la tasa de crecimiento del óxido debido al aumento de la movilidad iónica y la conductividad eléctrica del electrolito, lo cual podría representar una alternativa interesante para reducir los tiempos y costos de síntesis [[Stępniewski 2014],[Sulka 2009]]. En la Tabla 1 se muestran las temperaturas del electrolito comúnmente utilizadas en la síntesis de óxido de aluminio anódico.

■ IMPORTANCIA DE LA PREPARACIÓN SUPERFICIAL DEL SUSTRATO

El pretratamiento superficial del sustrato de aluminio y sus aleaciones es un paso clave para obtener nanoestructuras auto-ordenadas de óxido de aluminio mediante el proceso de anodización electroquímica. De acuerdo con Pornein et al. [Poinern 2011] la calidad del sustrato, su estructura superficial y/o cualquier pretratamiento de la superficie tendrán un impacto significativo en la morfología y las nanoestructuras resultantes. Esto significa que el tratamiento superficial debe ser elegido cuidadosamente más aún si se utiliza como sustrato aleaciones de aluminio.

Naturalmente, el sustrato de aluminio tendrá una capa de óxido preexistente sobre su superficie, producida por el oxígeno ambiental en la atmósfera. Además, el sustrato también podría tener una estructura

superficial preexistente producida por un proceso mecánico, térmico, químico y electroquímico. Todos estos tratamientos de superficie antes de la anodización pueden tener un impacto significativo en el auto-ordenamiento de las estructuras de poros que se forman en la superficie del sustrato durante el proceso de anodización [Poinern 2011].

Montero-Moreno et al. [Montero-Moreno 2007] indicaron la necesidad de aplicar diferentes tratamientos para limpiar los óxidos naturales de la superficie y reducir el número de compuestos intermetálicos en el caso de utilizar aleaciones. Además, para reducir la rugosidad de la superficie, se deben incluir pasos adicionales, como el pulido químico o mecánico y el electropulido.

La rugosidad superficial es un parámetro importante para el crecimiento auto-ordenado de los poros en el proceso de anodización, dado que el mecanismo de nucleación de poros es una combinación de nucleación aleatoria y nucleación producida por los defectos superficiales, como rasguños, hoyos, impurezas y límites de grano. Además, la presencia de aleantes en el sustrato tiende a reducir el crecimiento auto-ordenado de la capa de óxido [Poinern 2011], [Sulka 2008], [Montero-Moreno 2007]].

A continuación se describen los tratamientos más utilizados y sus variantes para preparar superficialmente el sustrato de aluminio previo al anodizado (utilizándose todas o algunas de estas etapas subsecuentes):

■ RECOCIDO

Jessensky et al. [Jessensky 1998] y Sulka [Sulka 2008] afirman la necesidad de efectuar un recocido, posterior al corte de las láminas de aluminio de alta pureza, bajo la for-

mación de una atmósfera de gas nitrógeno o argón a 500 °C, durante 3 o 5 horas, a fin de reducir las tensiones en el material, aumentar el tamaño de grano y obtener condiciones homogéneas para el crecimiento de poros en grandes áreas. De acuerdo con estos autores, las películas de óxido de aluminio porosas preparadas sin recocido no exhiben ningún dominio ordenado de poros. De manera similar, Nasirpour et al. [Nasirpour 2009] propone el recocido de las probetas a 500°C durante 5 horas. Para el caso de la aleación AA1050, Bai et al. [Bai 2008] utiliza un recocido a 500 °C durante 1 h en atmósfera de nitrógeno para promover la calidad cristalina del aluminio y evitar la formación de una capa de óxido superficial en el sustrato.

■ DESBASTE FINO

Desbaste con lija de SiC de granulometría creciente, desde #1200 a #4000, aplicando una fuerza homogénea sobre toda el área de contacto de la pieza y el papel abrasivo a fin de evitar el facetado [Cheng 2015].

■ PULIDO

Cheng [Cheng 2015] propone el pulido de las probetas de aluminio de alta pureza con pasta de diamante de 6 µm y 1 µm, sobre un paño empleando etilenglicol como lubricante.

■ DESENGRASADO

En general, entre los diversos disolventes utilizados para el desengrase, la acetona y el etanol se emplean comúnmente. Debido a su carcinogenicidad moderada o alta, el diclorometano, el tricloroetileno, el benceno y el metanol se han utilizado sólo esporádicamente. Así también, la inmersión de las muestras en 5% de NaOH a 60 °C por 30 segundos o 1 minuto y la subsecuente neutralización en 1:1 HNO₃+H₂O durante

varios segundos constituye otra alternativa. Por otra parte, la mezcla $\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}$ (1:10:20:69) para desengrasar y limpiar el sustrato también se ha empleado [Sulka 2008].

Utilizando como sustrato probetas de AA1050 para la síntesis de películas nanoestructuradas por oxidación anódica, Bai et al. [Bai 2008] utiliza, luego de las etapas de recocado, desbaste fino y pulido, el desengrasado en un baño de acetona en ultrasonido durante 5 min.

ATAQUE ALCALINO Y DECAPADO

Montero-Moreno et al. [Montero-Moreno 2007] recomiendan realizar un ataque alcalino en una solución de NaOH: Gluconato 5:3 (% en masa) a 55°C, seguido de un decapado en HNO_3 al 30% a temperatura ambiente, para limpiar la superficie y disminuir la cantidad de compuestos intermetálicos en sustratos de baja pureza.

ELECTROPULIDO

Con objetivo de reducir la rugosidad desde 5 μm hasta 30-20 nm es necesario el pulido electrolítico del material [Jessensky 1998]. Dado que esta técnica involucra el uso de ácido perclórico de alta peligrosidad [[Poinern 2011], [Nasirpouri 2009]], en la literatura se presentan otras alternativas como las propuestas por Petzow [Petzow 2000]:

- Solución electrolítica de 800 ml de etanol 96%, 60 ml ácido perclórico 60%, 140 ml de agua destilada. Cátodo de acero inoxidable. Voltaje entre 30-80 V, durante 15-60 segundos.

- Solución electrolítica de 350 ml de etanol 96%, 400 ml de ácido fosfórico 85%, 250 ml de agua destilada. Cátodo de aluminio. Voltaje entre 40-60 V, durante 4-6 minutos. Temperatura de 40 °C.

- Solución electrolítica de 200 ml de glicerol, 580 ml ácido sulfúrico 95-97%, 220 ml de agua destilada. Cátodo de acero inoxidable. Voltaje entre 1.5-12 V, durante 1-20 minutos.

Por otra parte, Jessensky et al. [Jessensky 1998] propone el electropulido en una mezcla 4:4:2 en peso de H_3PO_4 , H_2SO_4 , H_2O , finalizada la etapa de recocado y sin pasar por las etapas de desbaste y pulido intermedio. Kao y Chang [Kao 2014] únicamente un electropulido en una mezcla de H_3PO_4 , H_2SO_4 , y agua desionizada con proporción en peso de 2:1,8:1 bajo corriente constante de 2 mA, a 75 °C durante 7 min. Específicamente para la preparación del AA1050, Bai et al. [Bai 2008] sugiere un electropulido en solución de ácido perclórico y ácido sulfúrico, con agitación a 700 rpm y a 70 °C.

ATAQUE QUÍMICO

Como última etapa del pretratamiento superficial y posterior al electropulido, Montero-Moreno et al. [Montero-Moreno 2007] realizan un ataque ácido en $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{CrO}_3$ 3.5:2 (% en masa) a 55 °C para lograr una superficie completamente especular.

La selección del aluminio o sus aleaciones como sustrato para sintetizar nanoestructuras altamente ordenadas de óxido mediante el proceso de oxidación anódica está condicionada por el grado de pureza del aluminio del sustrato, dado que la presencia de impurezas o aleantes afectan el desarrollo homogéneo de la película de óxido. Por otra parte, el costo del material es un factor importante en la selección del tipo de sustrato para la síntesis anódica de nanoestructuras, pues aumenta en función del grado de pureza de aluminio.

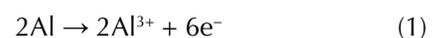
Hasta ahora, la mayoría de las investigaciones se han enfocado en la obtención de películas anódicas altamente ordenadas con un empaquetamiento hexagonal de poros empleando como sustrato aluminio de pureza 99.99% e incluso 99.999% [[Jessensky 1998], [Nasirpouri 2009], [Han 2011], [Hurtado 2007]]. Sin embargo, la aleación comercial AA1050 (con 99.5% de Al) [[Bai 2008], [Hurtado 2007] [Na 2009], [Pardo-Saavedra 2013], [Zaraska 2010], [Londoño Calderón 2016]], la aleación AA6082, AA7075, AA5083 y AA6111 son alternativas de sustrato prometedoras para la minimización de costos en la síntesis de películas nanoestructuradas de óxido de aluminio, en detrimento al ordenamiento de la matriz porosa [Tsangaraki-Kaplanoglou 2006].

FORMACIÓN DEL ÓXIDO DE ALUMINIO NANOPOROSO

En la Figura 3 se presenta el esquema simbólico de una celda electroquímica para el proceso de anodización y en las ecuaciones (1-5) se describen las reacciones electroquímicas que dan lugar a la formación de la película de óxido de aluminio anódico.

La morfología y el arreglo de los poros dentro de las películas de OAA se rigen por las reacciones químicas que se producen en las interfaces de capa óxido/electrolito y la capa óxido/metal [Losic 2015].

Durante la formación de la capa de óxido poroso, la reacción de disolución anódica del aluminio es presentada por [Poinern 2011]:



La reacción de reducción en el cátodo produce gas hidrógeno:



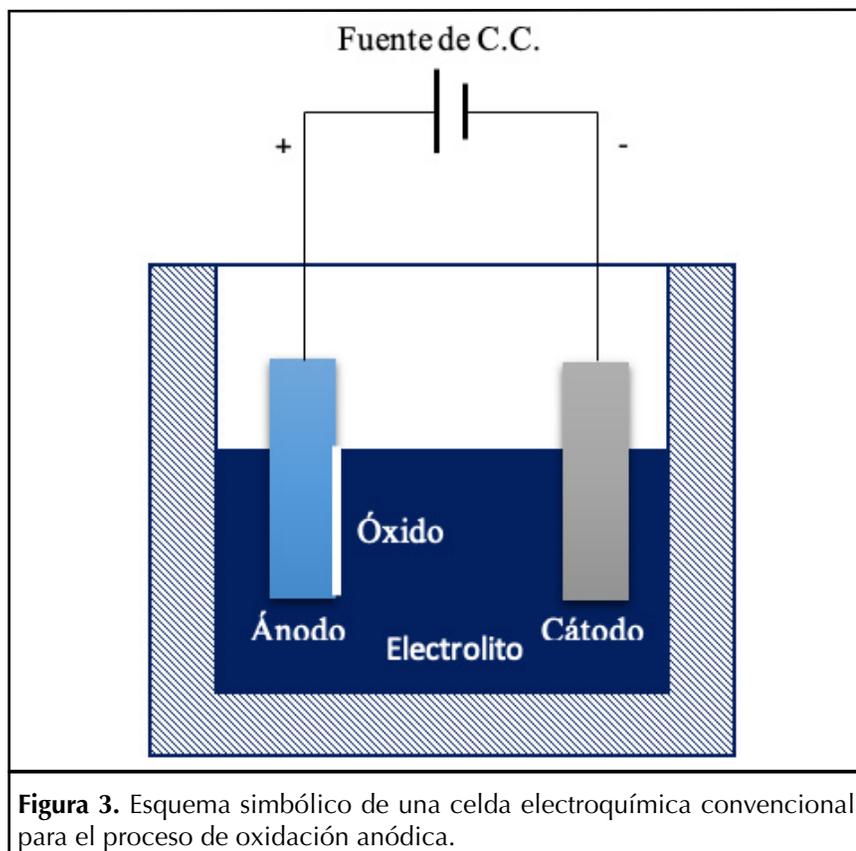


Figura 3. Esquema simbólico de una celda electroquímica convencional para el proceso de oxidación anódica.

Las reacciones anódicas que tienen lugar en la interfaz metal/óxido, implican la reacción de los aniones de oxígeno con el aluminio:



En el límite de la interfaz óxido/electrolito, los cationes de aluminio reaccionan con las moléculas de agua, generando óxido de aluminio:



Si se suman las reacciones 1-4 se puede obtener la ecuación general para la anodización de aluminio:



De acuerdo con Jani et al. [Jani 2013], al comienzo del proceso de anodización en condiciones de voltaje constante, la superficie del aluminio está cubierta completamente con una capa de óxido compacta y

uniforme (Figura 4). Una vez que se ha formado esta capa, la densidad de corriente disminuye rápidamente (Etapa I). La distribución del campo eléctrico depende en gran medida de las inhomogeneidades y la rugosidad de la superficie de la capa de óxido, lo que lleva a un campo eléctrico enfocado localmente y depresiones en la interfaz óxido-electrolito (Etapa II). Como resultado, se produce la disolución de la capa de óxido asistida por campo eléctrico y se forman los primeros poros localizados que luego se convierten en sitios para un mayor crecimiento de poros (Etapa III). El proceso de anodización adicional aumenta la propagación de poros individuales a través de la capa de óxido donde el campo eléctrico máximo se concentra en la punta del poro y disminuye hacia las paredes de los poros.

Los poros no son uniformes en la etapa III, aunque la anodización

prolongada mejora el orden de los poros hasta cierto punto. En general, se acepta que la presencia de un pico máximo en la curva densidad de corriente vs tiempo (Etapa III) se asocia a un proceso de reordenamiento de los poros en la superficie [Zaraska 2010]. En esta etapa, existe una competencia entre el crecimiento del óxido en el fondo del poro y al mismo tiempo los procesos de disolución de óxido en las interfaces de la capa de óxido de barrera.

Finalmente, el proceso de crecimiento de poros alcanza un estado estable y se forman poros distribuidos uniformemente (Etapa IV).

La velocidad de disminución de la corriente, el tiempo en el que se observa la corriente mínima y la densidad de corriente de formación en estado estacionario depende directamente de las condiciones de anodización, como el potencial de anodización aplicado, la temperatura y la concentración del electrolito. En general, el mínimo de densidad de corriente disminuye al aumentar la intensidad del campo eléctrico, aumentando el potencial de anodización y la temperatura. La disminución en el valor mínimo de la corriente también se observa con el aumento de la concentración de ácidos. La densidad de corriente mínima ocurre antes, con un mayor potencial de anodización y un pH más bajo del electrolito.

El fenómeno de la formación de películas de alumina porosa anódica se ha estudiado ampliamente durante varias décadas, con un considerable esfuerzo científico dirigido a dilucidar el mecanismo de crecimiento auto-organizado de la capa porosa. Por lo tanto, se han propuesto y desarrollado varias teorías, siendo el mecanismo de crecimiento asistido por campo eléctrico el más usado en la actualidad.

En general, se acepta que la película porosa de óxido de aluminio anódico se desarrolla a partir de la película de tipo barrera formado sobre aluminio al inicio de la anodización.

Debido a la conducción iónica de alto campo y a la intensidad de campo constante [Thompson 1997], inicialmente se genera una distribución de corriente uniforme sobre toda la superficie dando lugar al crecimiento de la capa barrera. El crecimiento uniforme da como resultado un efecto suavizante sobre la rugosidad inicial del aluminio.

Sin embargo, algunas variaciones locales en la intensidad de campo pueden aparecer en una superficie con defectos, impurezas o características preexistentes, incluidos límites de subgrano, crestas y canales como restos de procedimientos de pretratamiento (por ejemplo,

pulido mecánico o electroquímico, grabado) [O'sullivan 1970]. Esta distribución de corriente no uniforme conduce en consecuencia a una disolución mejorada de óxido asistida por el campo eléctrico y a un espesamiento local de la película (Figura 4).

La corriente más alta sobre las crestas metálicas, acompañada de un calentamiento local de Joule, da como resultado el desarrollo de una capa de óxido más gruesa [[O'sullivan 1970], [Wood 1970]]. Simultáneamente, la disolución mejorada del óxido asistida por el campo eléctrico tiende a aplanar la interfaz óxido/metal.

Según Thompson [Thompson 1997], la capa de óxido que crece sobre las crestas (sitios defectuosos con impurezas, arañazos) es propensa a generar un estrés altamente localizado. En consecuencia, se

producen grietas sucesivas de la película y su curación rápida a la alta densidad de corriente local (Figuras 2.8-c y d). Por lo tanto, con un consumo de base de aluminio y un progreso mejorado en la acumulación de espesor de óxido por encima de los sitios de falla, los eventos de curación de grietas son más pronunciados y la curvatura de la película en la interfaz óxido/metal aumenta (Figura 4).

Por otro lado, el aumento de la curvatura de los poros (aumento del diámetro de los poros) disminuye la densidad de corriente efectiva a través de la capa de barrera. Como resultado, se inicia el crecimiento de otros poros para mantener una intensidad de campo uniforme a través de la capa de barrera. Cuando las curvaturas de la película de óxido en la interfaz óxido/metal han aumentado lo suficiente y se produce la intersección de las regiones festoneadas,

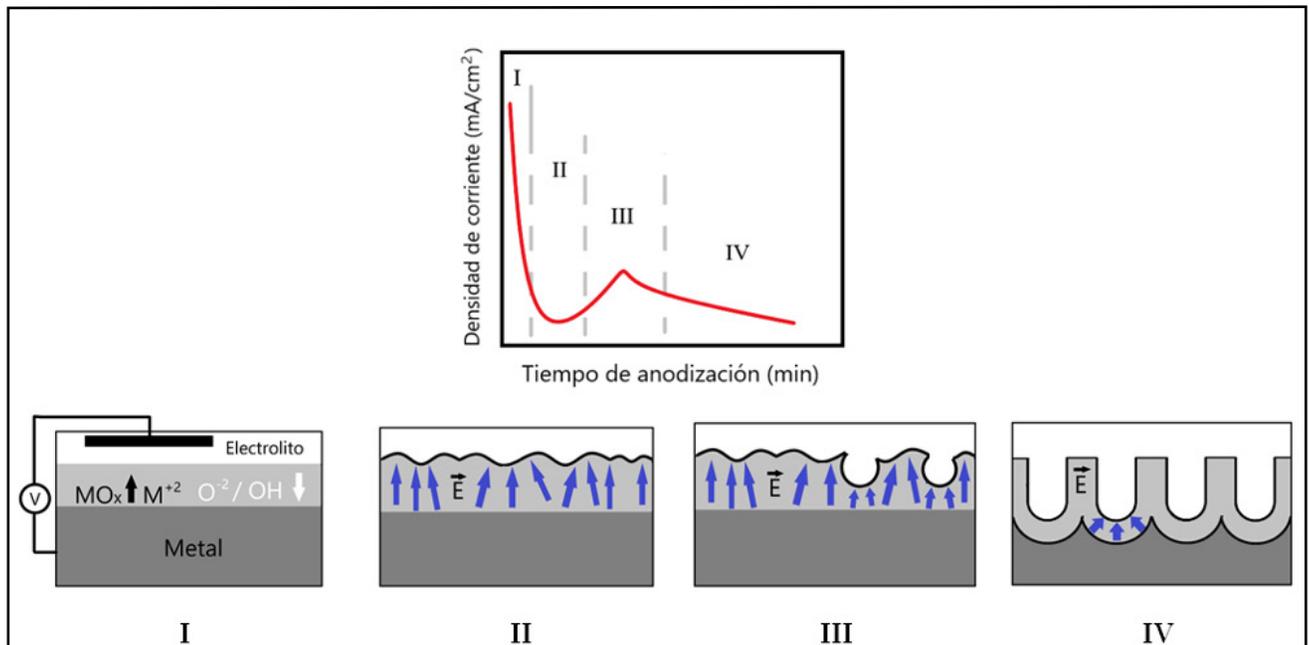


Figura 4. Diagrama esquemático del proceso de auto-ordenamiento de la formación de poros mediante anodización electroquímica, incluida la curva de densidad de corriente típica de la anodización electroquímica. Etapas de crecimiento de poros: (I) formación de capa de óxido; (II) formación de pozos por heterogeneidades de campo eléctrico local; (III) formación inicial de poros; (IV) crecimiento de poros en condiciones de estado estacionario. Adaptado de [Jani 2013]].

se alcanzan las condiciones de crecimiento estable de los poros.

Para el crecimiento de óxido poroso en estado estacionario, existe un equilibrio dinámico entre el crecimiento de óxido en la interfaz óxido/metal y la disolución de óxido asistido por el campo en la interfaz electrolito/óxido [O'sullivan 1970].

■ ETAPAS DEL PROCESO DE ANODIZACIÓN DE ALUMINIO

Las películas de AAO se pueden fabricar mediante un proceso de anodización de uno, dos, inclusive hasta tres pasos para obtener estructuras con diferentes grados de ordenamiento [[Nasirpour 2009], [O'sullivan 1970]]. En general, la utilización de un solo paso de anodización se lleva a cabo cuando el auto-ordenamiento del OAA no es importante. Sin embargo, si lo que

interesa es un elevado –auto-ordenamiento de la matriz de poros, como por ejemplo en la síntesis de plantillas que se utilizarán como molde para la síntesis de otros nanomateriales, es necesario aplicar dos o más pasos de anodización.

De acuerdo con Sulka [Sulka 2008] , la formación de poros auto-organizados por anodización electroquímica en dos pasos es un proceso multi-etapa, siendo las principales: 1) pretratamiento de la superficie, 2) primer paso de anodización, 3) ataque químico y 4) segundo paso de anodización.

La etapa de pretratamiento del sustrato tiene como objetivo mejorar la calidad superficial, reduciendo las inhomogeneidades y defectos presentes en el sustrato. A continuación, el primer paso de anodización desarrolla un patrón ordenado de

poros en la base que tiende a desorganizarse en la interface óxido/electrolito. Al ser removido el óxido generado durante el primer paso de anodización con el ataque químico, se deja grabado un patrón triangular cóncavo periódico en la superficie del metal. De esta manera, al realizar un segundo paso de anodización sobre la superficie moldeada con el patrón generado durante la primera anodización se logra el crecimiento auto-organizado de los poros.

■ MEMBRANAS DE OAA

El proceso de formación de membranas de óxido de aluminio por anodización es relativamente simple y da como resultado una estructura con alta densidad de nanoporos paralelos [Sulka 2008] . En la Figura 5 se presenta un diagrama de flujo de la formación auto-organizada de membranas de OAA con un proce-

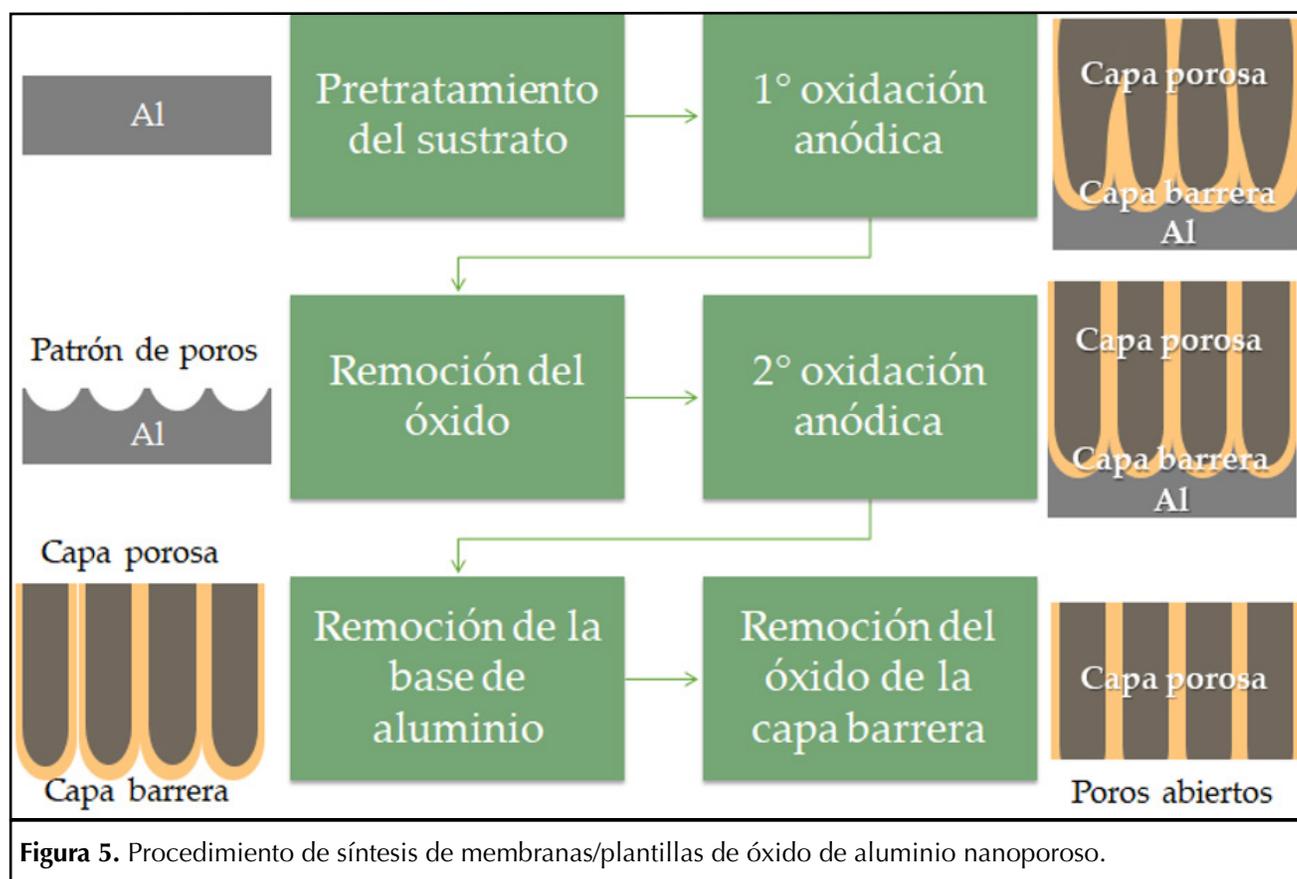


Figura 5. Procedimiento de síntesis de membranas/plantillas de óxido de aluminio nanoporoso.

dimiento típico de anodización en dos pasos.

Generalmente, la formación de membranas de óxido de aluminio nanoporoso por oxidación anódica involucra las siguientes etapas: 1) pretratamiento del aluminio, 2) primer paso de anodización, 3) ataque químico, 4) segundo paso de anodización, 5) remoción de la base de aluminio y 6) apertura de los poros.

Para separar el óxido de la base de aluminio restante, se puede usar un método de desprendimiento electroquímico que emplea técnicas de voltaje de pulso e inversión [[Schneider 2005], [Yuan 2006]] o mediante ataque electroquímico en HCl al 20%, con un potencial de funcionamiento entre 1 y 5 V [Mata-Zamora 2005]. Sin embargo, el método más extendido se basa en la eliminación química húmeda del aluminio. Para este procedimiento, el sustrato de aluminio no oxidado normalmente se disuelve sumergiendo una muestra anodizada durante unas pocas horas en una solución saturada de HgCl_2 [[Jia 2006], [Sulka 2002]] o CuCl_2 saturado [Xu 2006].

La eliminación de la capa barrera del OAA una vez separado del sustrato, se lleva a cabo mediante el ataque químico del óxido. La base de los nanoporos se abre sumergiéndolos en una solución de H_3PO_4 durante varios minutos dependiendo del espesor de la capa barrera. Cabe destacar que si se prolonga el tiempo de apertura, el ensanchamiento de los poros puede ocurrir simultáneamente [Li 2000]. Esto último, permite ajustar el diámetro de los poros abiertos y mejorar el ordenamiento superficial del óxido en función del tiempo de exposición a la solución de ataque químico.

■ CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS RECUBRIMIENTOS

En general, en la síntesis de recubrimientos nanoestructuras es clave caracterizar debidamente su morfología superficial, su composición de fases cristalinas y la determinación de su espesor. A su vez, dentro de los parámetros morfológicos de las nanoestructuras de OAA se encuentran incluidos el diámetro de poro, la distancia interporo, la densidad de poro, la porosidad y el grado de ordenamiento de la matriz porosa.

Estas características dependen fuertemente de las condiciones de síntesis anódica y a su vez pueden explicar algunas de las propiedades mecánicas, químicas y electroquímicas. Por lo tanto, resulta de gran interés relacionar las características morfológicas y estructurales del OAA con los parámetros de síntesis anódica y sus propiedades mecánicas, químicas y electroquímicas.

■ MORFOLOGÍA Y ESTRUCTURA

Las características morfológicas, estructurales y químicas se pueden evaluar a partir de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). En esta técnica la interacción de un haz de electrones de alta energía (alrededor de 1-50 keV) con la materia, permite obtener información del material sobre el cual impacta dicho haz [Vera 2013].

En términos generales, el equipamiento MEB es capaz de construir una imagen de la muestra a través de la detección de la respuesta del material al impacto de un haz de electrones de alta energía. Al ser impactada por el haz de electrones de alta energía, la muestra produce a su vez electrones que son registradas en los diferentes detectores del equipo, en donde cada una de dichas señales ofrece independientemente información acerca de la topografía, composición y hasta conductividad eléctrica de la muestra. Para adqui-

rir la "imagen" se hace mover el haz en el plano xy (con sistemas ópticos, antes de impactar la muestra) de forma que recorra el área deseada o planificada. La resolución que puede alcanzarse; es decir, la capacidad de distinguir en la imagen entre dos puntos diferentes pero próximos entre sí, en la superficie del material, puede ser tan alta como 2 nm [Penagos 2013].

Comparativamente con el microscopio óptico, el microscopio electrónico de barrido tiene una mayor profundidad de foco, pudiéndose obtener imágenes "en foco" de todos los puntos de una superficie irregular. Asimismo, se pueden alcanzar aumentos hasta 50.000X presentado gran facilidad de pasaje de uno a otro [Penagos 2013] y se requiere únicamente que las muestras se encuentren limpias y sean conductoras de la electricidad [Vera 2013].

Por otra parte, en cualquier estudio de materiales la forma correcta de proceder es iniciar por el nivel macroscópico, antes de estudiar los detalles microscópicos, y utilizar las técnicas de microscopía óptica y electrónica como técnicas complementarias [Mur 2005].

En el caso de materiales opacos la microscopía óptica con luz reflejada permite caracterizar las propiedades metalográficas del material en estudio, como el acabado superficial, los defectos y estructuras de grano. En general, el funcionamiento de un microscopio óptico metalográfico consiste en dirigir un haz paralelo de rayos provenientes de una fuente luminosa hacia la muestra, la cual refleja parte de la luz incidente que pasa por el objetivo dando una imagen ampliada del área iluminada [Mur 2005].

La determinación de los pará-

metros morfológicos y estructurales que se describen a continuación generalmente se obtienen mediante al procesamiento de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido, utilizando algún software de edición de imágenes. Asimismo, el estudio del espesor de las películas de óxido y las características macro del material y el recubrimiento puede realizarse mediante microscopía óptica.

■ DIÁMETRO DE PORO

De acuerdo con Sulka [Sulka 2008], el diámetro de poro de las películas de óxido de aluminio anódico nanoestructuradas (dp) es directamente proporcional al voltaje aplicado. Ono et al. [Ono 1992] describe la relación entre el diámetro de poro y el voltaje de anodización de acuerdo con la ecuación (6).

$$dp = \lambda dp * V \quad (6)$$

Donde dp es el diámetro de poro (en nm), λ_{dp} es una constante de proporcionalidad igual a 1.29 nm/V y V es el voltaje de anodización (en V).

Por otra parte, se afirma que el dp no es sensible al tiempo de anodización [[Keller 1953], [Thompson 1997]] y altas temperaturas o electrolitos muy ácidos pueden causar el aumento en el tamaño de los poros, debido a una disolución química mejorada del óxido [Thompson 1997]. Esto se debe a que altas temperaturas de anodización (por ejemplo, cercanas a la temperatura ambiente), aceleran la disolución química del óxido, especialmente si se utilizan ácidos fuertes como electrolito. Sin embargo, Thompson [Thompson 1997] no observó evidencia del efecto de la temperatura sobre dp , en las oxidaciones anódicas realizadas en ácido oxálico y sulfúrico. Algunos autores, observa-

ron una disminución del diámetro de poro con el incremento de la concentración del electrolito [Sulka 2008], [Belwalkar 2008]].

Por último, el diámetro de poro final del OAA sintetizado por oxidación anódica resulta de la superposición de los efectos generados por cada una de las variables de síntesis. Esto significa grandes posibilidades de ajustar el diámetro de poro, variando las condiciones de síntesis anódica.

■ DISTANCIA INTERPORO

En general, es aceptado que la distancia interporo de las películas de óxido de aluminio anódico nanoestructuradas (di) es linealmente proporcional al voltaje de anodización, con una constante de proporcionalidad λ_{di} igual a 2.5 nm/V [Nielsch 2002]:

$$di = \lambda_{di} * V \quad (7)$$

Asimismo, se ha encontrado que la distancia interporo es débilmente dependiente o independiente de la temperatura de anodización a voltaje constante [O'sullivan 1970]. Por ejemplo, en las anodizaciones desarrolladas en ácido oxálico, resultó independiente de la temperatura del electrolito [Hwang 2002], mientras que en las anodizaciones desarrolladas en ácido sulfúrico, la influencia de la temperatura del electrolito resultó significativa [Sulka 2007].

El estudio desarrollado por O'Sullivan and Wood [O'sullivan 1970], muestra que el incremento en la concentración del electrolito disminuye la distancia interporo.

■ DENSIDAD DE PORO

El OAA nanoestructurado presenta un gran número de poros por área superficial, y es por ello que resul-

ta un material sumamente atractivo en microelectrónica y catálisis. Para una distribución de poros ideal dispuestos en forma hexagonal, la densidad de poros (ρ), definida como el número total de poros que ocupan el área de superficie de 1 cm² puede expresarse a través de la siguiente ecuación en (en unidades n° de poros/cm²):

$$\rho = \frac{18.475 \times 10^{12}}{V^2} \quad (8)$$

Esto significaría que un incremento en el voltaje de anodización o en el tamaño de la celda unidad conduciría a una disminución en el número de poros formados dentro de la estructura [Sulka 2008].

■ ORDENAMIENTO DE LA MATRIZ POROSA

En general, una película de óxido de aluminio anódica nanoestructurada se considera completamente ordenada cuando cada poro está hexagonalmente rodeado por seis poros vecinos [Morris 2019].

La matriz de nanoporos de óxido de aluminio triangular periódica con un número limitado de defectos en la disposición de los poros es claramente visible en las imágenes MEB, y se demuestra mediante la Transformada Rápida de Fourier (TRF).

La TRF es un algoritmo matemático fundamental en el procesamiento de señales, que aplicada a una imagen digital permite detectar el dominio de frecuencias correspondiente a las intensidades de gris que conforman la matriz de la imagen. Por lo tanto, el análisis de la regularidad del arreglo de poros puede medirse a través del procesamiento de micrografías electrónicas de barrido de los recubrimientos mediante la TRF, teniendo en cuenta la definición de

patrones de simetría en el dominio de frecuencias [Vojkuvka 2008].

La TRF de la red proporciona información útil sobre la periodicidad de la estructura en la escala inversa. Para una red perfectamente triangular, un patrón TRF debe constar de seis puntos distintos en los bordes de un hexágono (Figura 6). Cuando el orden de la red es bajo, pueden aparecer formas en forma de anillo o incluso en forma de disco en la imagen TRF [Sulka 2008], [Zaraska 2010], [Vojkuvka 2008]]. En la Figura 6 se ejemplifica el arreglo no ideal de nanoporos, atribuidos a los defectos en la disposición hexagonal, observándose el límite entre dominios ordenados.

En general, el ordenamiento de la matriz de poros del OAA está determinado por el voltaje aplicado, la temperatura y el tipo y concentración del electrolito [Nielsch 2002]. Kashi y Ramazani [Kashi 2005] han demostrado que tanto la temperatura como la concentración del electrolito tienen un efecto significativo en el arreglo de las matrices nanoporo-

rosas. Asimismo, el mejor orden de nanoporos se observa a un cierto valor del voltaje de anodización, conocido como régimen de auto-ordenamiento, que depende a su vez del tipo de electrolito utilizado en la oxidación anódica del aluminio. Para las anodizaciones llevadas a cabo en ácido sulfúrico, oxálico y fosfórico, el régimen de auto-ordenamiento ocurre a 25, 40 y 195 V, respectivamente [Zaraska 2010].

Por otra parte, el grado de pureza del aluminio influye notoriamente en el ordenamiento de la matriz nanoporosa. Por ejemplo, Zaraska et al. [Zaraska Surf.Coat.Tech. 2010] encontraron un ordenamiento no ideal de poros en las anodizaciones llevadas a cabo a partir de AA1050 respecto a de las películas fabricadas por anodización de aluminio de alta pureza.

En general, la matriz idealmente ordenada de nanoporos obtenida mediante oxidación anódica solo se puede observar dentro de dominios perfectamente ordenados en un área de aproximadamente 0.5 a 5 mm² [Sulka 2008].

■ POROSIDAD

De acuerdo con Sulka [Sulka 2008], la porosidad de las nanoestructuras de OAA, definida por el cociente entre el volumen de espacio vacío dentro de los nanoporos y el volumen total de la nanoestructura, depende fundamentalmente de la tasa de crecimiento del óxido, la tasa de disolución química del óxido en el electrolito ácido y las condiciones de anodización (naturaleza, concentración y temperatura del electrolito, tiempo y voltaje de anodización y temperatura).

Los parámetros más importantes que definen la porosidad en la estructura son el potencial de anodización y el pH de la solución [Sulka 2008]. Se ha reportado un decrecimiento exponencial en la porosidad con el incremento en el voltaje de anodización en ácido sulfúrico [Sulka 2006] y en ácido oxálico [99].

Por otra parte, el incremento de la temperatura de anodización produce una disminución de la porosidad en las estructuras sintetizadas en ácido oxálico [Bocchetta 2002], mientras que lo opuesto ocurre en ácido sulfúrico [Sulka 2006].

La porosidad se define como el porcentaje de área superficial ocupado por los poros a lo largo de toda el área. Para un arreglo hexagonal perfecto de poros individuales y completamente definidos, la porosidad puede estimarse de la siguiente manera:

$$P = \pi / (2\sqrt{3}) * (dp/di)^2 \quad (9)$$

Asimismo, dado que existen aplicaciones de las películas nanoestructuradas de OAA en las que no se requiere un ordenamiento ideal, la porosidad real puede determinarse mediante el procesamiento de

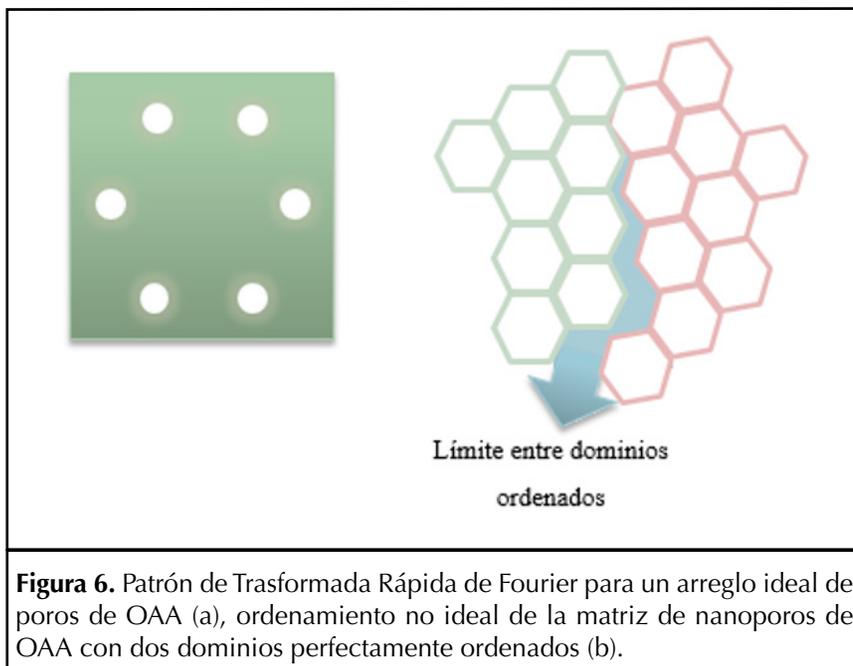


Figura 6. Patrón de Transformada Rápida de Fourier para un arreglo ideal de poros de OAA (a), ordenamiento no ideal de la matriz de nanoporos de OAA con dos dominios perfectamente ordenados (b).

imágenes MEB con algún software como ImageJ.

■ ESPESOR DE PELÍCULA

El espesor de las películas OAA puede modificarse controlándose los parámetros de síntesis como la naturaleza, concentración y temperatura del electrolito, el voltaje de anodización y el tiempo de la anodización [Zaraska, Surf.Coat.Tech. 2010], [Choudhary 2015]]. Por ejemplo, Zaraska et al. [Zaraska, Surf.Coat.Tech. 2010] observaron una relación directamente proporcional entre el espesor de la capa de óxido y el tiempo de anodización y Belwalkar et al. [Belwalkar 2008] encontraron una relación directamente proporcional entre el espesor de la película y la concentración del electrolito.

En general, se acepta que el espesor del óxido nanoporoso está gobernado por el equilibrio dinámico de oxidación y disolución química. El equilibrio dinámico de la formación de óxido (muy dependiente de la concentración de ácido y la disponibilidad de iones de oxígeno) y la disolución (muy dependiente del voltaje de síntesis) [Belwalkar 2008].

■ RUGOSIDAD

En general, las superficies reales, por más perfectas que sean, pre-

sentan particularidades que son una marca del método empleado para su obtención (torneado, fresado, rectificado, bruñido, lapidado, etc.). Las superficies así producidas se presentan como conjunto de irregularidades, espaciamiento regular o irregular y que tienden a formar un patrón o textura característica en su extensión (Figura 7 (a)). En esta textura superficial se distinguen dos componentes distintos: rugosidad y ondulación [Hinojosa Rivera 2001].

La rugosidad superficial está dada por las irregularidades que quedan en la superficie del material después del proceso de manufactura y abarca una amplia gama dimensional, diferenciándose de las ondulaciones que pueden formarse debido a la máquina que se utilice [Whitehouse 2003].

Esta característica del material se puede examinar desde diferentes perspectivas con distintos instrumentos. En una vista plana de la superficie con un microscopio óptico o mediante un microscopio electrónico de barrido, en una sección transversal a la superficie con sistemas de puntas tipo perfilómetro o con un microscopio de fuerza atómica, o en una sección transversal oblicua, por medios de interferencia óptica [Vera 2013], [Whitehouse 2003]].

Los perfiles de rugosidad representados como se pueden considerar como gráficos de ondas amplitud (altura) y período (espaciado) independientes (Figura 7 (b)), siendo la información de la altura la de mayor importancia funcional [Vera 2013].

Por otra parte, la unidad básica es la longitud de muestreo o *cut-off length* (L), necesaria para tener un valor representativo de rugosidad. En general, se adopta como longitud apropiada de muestreo $L = 0.8 \text{ mm}$ y se define la longitud de evaluación como múltiplo (5) de la longitud de muestreo [Vera 2013].

Existen dos tendencias para abordar la caracterización de amplitudes o alturas de un perfil: a partir de la medición directa de los picos o empleando valores promedios. Se han definido múltiples parámetros para cuantificar la amplitud de los perfiles de rugosidad, siendo el más utilizado la rugosidad media aritmética (R_a).

En la presente Tesis se utilizará el parámetro R_a para cuantificar la rugosidad, definida como la media aritmética de los valores absolutos de la desviación de perfiles de la media en la longitud de muestreo [Whitehouse 2003]. Por lo tanto, si es el perfil medido a partir de la línea media de referencia y L es la

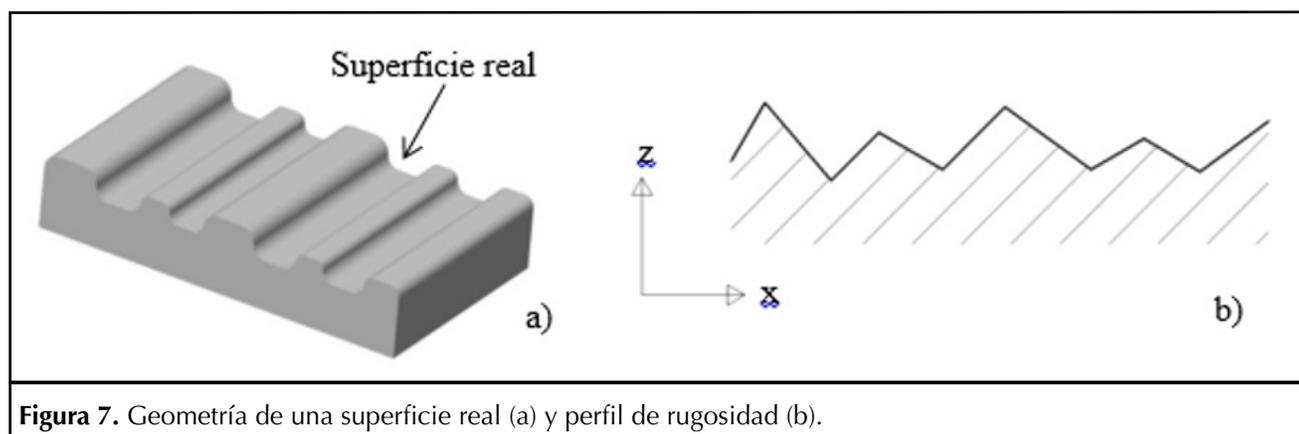


Figura 7. Geometría de una superficie real (a) y perfil de rugosidad (b).

longitud del perfil que se está evaluando (esta puede ser la longitud de muestreo), entonces R_a se define por la ecuación (10).

$$R_a = \int_0^L |z| dx \quad (10)$$

■ ESTRUCTURA CRISTALINA

La estructura cristalina de los recubrimientos es de suma importancia porque influye significativamente sobre las propiedades de los mismos, permitiendo explicar su comportamiento [Vera 2013].

A través de la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) es posible determinar las fases presentes, las tensiones residuales en el material, las orientaciones cristalinas y la microdeformación, en forma no destructiva [Vera 2013].

En el sentido teórico, la difracción es un fenómeno de dispersión de rayos X en el cual participan todos los átomos que constituyen el material irradiado.

Debido al ordenamiento periódico de los átomos en una estructura cristalina, los rayos dispersados en distintos átomos llevan entre sí un cierto desfase, interfiriendo en su trayectoria posterior, solo algunos de estos presentarán interferencia constructiva. Las condiciones para el arreglo ordenado de átomos en una estructura cristalina permiten definir los planos la interferencia constructiva. La Ley de Bragg dice que se producirá difracción (correspondiente a la difusión por un plano de la red) si se cumple la relación:

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (11)$$

Dónde: λ es la longitud de onda del haz incidente de rayos X utilizado

d es la distancia interplanar.

θ es el ángulo de difracción definido por la dirección del haz incidente y el plano difractante.

Los haces difractados están caracterizados por su posición angular respecto de haz incidente, su intensidad y su forma. Generalmente, esta información se presenta en un gráfico llamado diagrama de difracción o difractograma, el cuál presenta la intensidad de los picos y su ubicación en 2θ .

En un difractograma cada pico de difracción es producido por una familia de planos atómicos, la posición de cada pico indica la distancia interplanar d_{hkl} entre los planos atómicos del cristalito y la intensidad del pico está asociado a los átomos que están presentes y la ubicación de éstos en los planos atómicos.

Por medio de la difracción de Rayos X se pueden identificar los elementos y las fases, esto es posible debido a que cada elemento, solo o combinado, posee una estructura única. Asimismo, se puede saber en qué proporción se encuentra las fases debido a que las intensidades de las líneas de difracción de cada fase dependen de la fracción en volumen en que se encuentra dicha fase en la muestra [[Míngolo 2006], [Hermida 2003]]. A partir del ancho de los picos de difracción se puede estimar el tamaño de los cristales [Guinebre-tière 2007].

Cuando se hace un barrido θ - 2θ en un difractómetro convencional según la geometría Bragg-Brentano, la profundidad del análisis es del orden de los micrómetros. Si el objetivo es analizar la estructura de los recubrimientos del orden de los nanómetros es necesario reducir el ángulo de incidencia sobre la película para evitar que se observen intensa-

mente los picos del sustrato [Lamas 2009]. Por lo tanto, para analizar recubrimientos delgados se utiliza DRX con incidencia rasante. En este caso se realiza un barrido asimétrico, con ángulo de incidencia (θ_0) fijo (típicamente $1-5^\circ$) y 2θ variable.

A diferencia de la difracción de polvos convencional con geometría θ - 2θ , en la que se observan planos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra, en el caso de la incidencia rasante se analizan los planos inclinados con respecto a la superficie de la muestra.

La mayoría de los investigadores han acordado que las películas de óxido de aluminio formadas durante la anodización son óxidos amorfos, o se tratan de óxidos amorfos con algunas formas cristalinas de γ - Al_2O_3 o γ' - Al_2O_3 [Sulka 2008]. Para las anodizaciones de aluminio llevadas a cabo en ácido fosfórico [[Ono 1992], [Brown 2006]], oxálico [Yakovleva 2000] y sulfúrico [Parkhutik 1990], se obtuvieron películas de OAA amorfas. Sin embargo, la anodización en ácido crómico puede dar como resultado OAA amorfo con trazas de γ - Al_2O_3 [Parkhutik 1990].

La cristalización del OAA amorfo puede ocurrir durante el sellado y el calentamiento de la película [[Parkhutik 1990], [Wernick 1987]]. McQuaig et al. [McQuaig 2011] determinaron que el tratamiento térmico a $900^\circ C$ da como resultado una transformación a la fase γ -alúmina metaestable con regiones nanocristalinas de α -alúmina, mientras que el tratamiento térmico a $1200^\circ C$ permite la transformación completa a la fase α -alúmina termodinámicamente estable.

■ PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS

■ DUREZA

La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica o permanente, en su superficie. La medición de la dureza se base en producir una deformación plástica del material superficial utilizando un indentador de geometría definida al que se le aplica una carga F (kg_f) conocida. Si la superficie de la impronta es S (mm^2), la dureza H (kg/mm^2) quedará definida como [Rodrigo 2006]:

$$H=F/S \quad (12)$$

El indentador tiene una forma definida (cono, bola o pirámide) y debe estar hecho de un material mucho más duro que el material bajo ensayo. El indentador Vickers es el más sensible de los probadores de dureza utilizados en la producción industrial, tiene una escala continua para todos los materiales y el número de dureza es virtualmente independiente de la carga [Vera 2013].

Los ensayos Vickers miden la microdureza de un material a través de penetraciones tan pequeñas que se requiere un microscopio óptico para obtener la medición [Askeland 1998]. La determinación de la dureza Vickers se realiza por medio de una impronta de diamante de forma piramidal de base cuadrada, con un ángulo $\alpha = 136^\circ$ medido entre dos caras opuestas por el vértice. En esas condiciones, se puede calcular la superficie S de una impronta y seguidamente la dureza Vickers (HV) resultando [Rodrigo 2006],

$$HV=1,8544 \cdot F/d^2 \quad (13)$$

donde la d es la diagonal de la impronta dejada por el indentador.

En el caso de los recubrimientos la dureza es importante ya que está ligada a la energía de cohesión entre átomos, a las fuerzas intermoleculares, a la longitud de enlace y al grado de enlaces covalentes, como así también relacionada con su comportamiento tribológico [Míngolo 2006]. Así, los índices de dureza se utilizan principalmente como base de comparación de materiales; de sus especificaciones para la manufactura y tratamiento térmico, para el control de calidad y para realizar correlaciones con otras propiedades de los mismos [Askeland 1998].

La indentación producida en una medición de dureza tiene un efecto perturbador tanto en el propio recubrimiento como en el material base o sustrato que se extiende a profundidades del orden de 10 veces la profundidad de la impronta. Para el caso de la indentación Vickers, la profundidad total afectada por la impronta es del orden de $1.4d$, de manera que para que la medida no se vea afectada por las propiedades del sustrato, el espesor del recubrimiento debe ser mayor a $1.4d$ [Míngolo 2006].

Por lo tanto, para medir las propiedades del recubrimiento, sin la influencia del sustrato, la profundidad de la indentación debe ser menor al 10% del espesor del film [[Saha 2002], [Soares 2008], [Yao 2005]].

Asimismo, para satisfacer la condición de no perturbación, puede reducirse la profundidad de la indentación disminuyendo la carga aplicada, lo cual reduce el tamaño de la impronta.

Aerts et al. [Aerts 2007] evaluaron satisfactoriamente la microdureza de muestras de AA1050 anodizadas en solución de H_2SO_4 y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a 17 V variando la temperatura del

electrolito de 5 a 55 °C, encontrando una disminución de la microdureza con el aumento de la temperatura del electrolito. Este decremento de la microdureza con el aumento de la temperatura de anodización estuvo estrechamente vinculado con el incremento de la porosidad.

■ CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

La corrosión puede definirse como el deterioro de las propiedades de un material como resultado de una reacción química o electroquímica, considerándose un proceso destructivo que representa una importante pérdida económica [Smith 2006].

La corrosión química se refiere a reacciones de materiales con medios no iónicos (por ejemplo metales expuestos a fluidos a altas temperaturas), mientras que la corrosión electroquímica se refiere a las reacciones que ocurren cuando el material es expuesto a medios iónicos y existe intercambio de especies cargadas a través del mismo medio que funciona como electrolito [Kramer 2019].

Asimismo, puede clasificarse a la corrosión según la forma en corrosión general o uniforme, donde el ataque al material es homogéneo en toda la superficie y la pérdida de material es fácilmente cuantificable dado que la penetración es igual en todos los puntos de la superficie, y en corrosión localizada (incluyéndose dentro de esta clasificación a la corrosión por placas, por picado, en redijas, intergranular, fisurante, por microorganismos y galvánica) [[Kramer 2019], [Galvele 2006]].

Para controlar y predecir la corrosión de los materiales existen varios métodos como la selección adecuada de materiales resistentes a la

corrosión para un entorno ambiental particular, la aplicación de recubrimientos metálicos, inorgánicos y orgánicos, el diseño adecuado de ingeniería, la protección anódica/catódica y el control de las variables del entorno [Smith 2006].

El aluminio y sus aleaciones presentan una buena resistencia a la corrosión debido a la película natural de óxido formada sobre la superficie que actúa como recubrimiento [[Saif 2002], [Campbell 1999]]. Sin embargo, esta película de óxido protectora de aproximadamente 10 nm de espesor no es suficiente para proteger el material en medios agresivos. Por lo tanto, para incrementar la resistencia de a la corrosión de estos materiales es posible incrementar el espesor del óxido de aluminio protector mediante la técnica de anodización electroquímica y posterior sellado térmico [[Zubillaga 2008], [González 1999]].

La estructura de poro abierto de las capas de óxido poroso proporciona poca resistencia a la corrosión, siendo la única resistencia la capa de barrera delgada impermeable adyacente a la superficie de aluminio. Históricamente, la forma más efectiva de mejorar la resistencia a la corrosión de los componentes de aluminio una vez que se habían anodizado era sellar la estructura de los poros y formar una gruesa barrera protectora entre la superficie de Al y el medio ambiente.

El proceso de sellado implica la inmersión de la capa de óxido en agua caliente. Durante este proceso, la superficie externa y las paredes de los poros reaccionan para formar un hidrato cristalino conocido como bohemita [Feliu 2007]. Este óxido hidratado estable e inerte llena los poros internos y proporciona una capa protectora sustancial sobre toda la superficie.

La corrosión se puede medir por métodos analíticos directos como la pérdida de peso o el análisis del metal disuelto en la solución electrolítica por medias espectroscópicas, o indirectos por técnicas electroquímicas que están basadas en las magnitudes eléctricas relacionadas con los procesos de interfaz (potencial de electrodo) y las constantes de velocidad de reacción, que se relaciona con la corriente según la Ley de Faraday [Vera 2013]. Dentro de éstas últimas, las técnicas de polarización potenciodinámica y la espectroscopía de impedancia electroquímica serán abordadas a continuación por tratarse de métodos rápidos y exactos para evaluar la resistencia a la corrosión y conocer las características electroquímicas del recubrimiento anódico, respectivamente.

■ CURVAS DE POLARIZACIÓN

De acuerdo con Galvele y Duffó [Galvele 2006] para predecir la velocidad de corrosión de un sistema, se deben conocer las curvas de polarización (relaciones densidad de corriente vs potencial) de cada una de las reacciones químicas que lo componen.

La evaluación de la corrosión de metales en medios que se presumen corrosivos mediante un ensayo potenciodinámico se fundamenta en la aplicación de una señal de potencial en forma de "perturbaciones", para lograr el desplazamiento del potencial de equilibrio al sistema metal/solución, generándose una corriente que ocurre entre el electrodo de trabajo (metal) y el contraelectrodo, componentes de la celda electroquímica [Galvele 2006].

Una curva de polarización potenciodinámica está constituida típicamente por una rama anódica y una rama catódica. La rama anódica se sitúa sobre el potencial de co-

rosión (E_{corr}) y describe la reacción de oxidación del material metálico, y de acuerdo al sistema metal/solución puede presentar distintas zonas (activa, pasiva y transpasiva). Por otra parte, la rama catódica se ubica por debajo del potencial de corrosión y describe las reacciones de reducción, siendo las más frecuentes la evolución de hidrógeno y la reducción de oxígeno en medios acuosos.

El potencial de corrosión se define como el potencial donde ocurren dos reacciones: una de disolución del material a una velocidad dada por la corriente anódica (i_{anod}) y una de reducción de otras especies a una velocidad dada por la corriente catódica (i_{catod}). Los valores absolutos de estas dos corrientes son iguales y a este valor se lo denomina corriente de corrosión (i_{corr}). De esta manera, la corriente que circula al potencial de corrosión es cero pero en el sistema están ocurriendo reacciones anódicas (de oxidación o disolución) y catódicas (de reducción) a la misma velocidad.

El análisis de las curvas de polarización que relacionan el potencial aplicado (en mV o V) con la corriente respuesta (μA o $\log \mu A$, respecto al área del metal expuesto), permiten obtener información sobre la pasividad del material, susceptibilidad a la corrosión general o localizada, potencial de repasivación del material, etc. [Kramer 2019], definiéndose la pasividad como el estado en el cual un material metálico expuesto a una solución acuosa o a algún solvente orgánico se halla cubierto por una película fina, compacta y adherente de óxidos y/o hidróxidos, que lo protegen de la corrosión.

Varios autores han estudiado el efecto del anodizado de aluminio y sobre la resistencia a la corrosión. Por ejemplo, Bouchama et al. [Bou-

chama 2013] demostraron que el proceso de anodización en dos pasos mejora significativamente la resistencia a la corrosión debido a la formación de una capa de alúmina adherente continua en la superficie del metal, [Jilani et al. [Jilani 2014] estudiaron la resistencia a la corrosión del aluminio anodizado en solución de NaCl 3% (porcentaje en masa), observando un aumento de la resistencia a la corrosión por picado, mientras que Lee et al. [Lee 2013] observaron un incremento en la resistencia a la corrosión de las muestras anodizadas y selladas, considerando que los poros están relacionados con las rutas de migración de los iones corrosivos y el sellado de los poros inhibe el movimiento de iones corrosivos hacia el sustrato.

■ ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE, conocida también como EIS por las siglas en inglés de *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) es una técnica no estacionaria y no destructiva, aplicada en el estudio de la corrosión para la obtención de información sobre la cinética de corrosión, el estudio de los mecanismos involucrados y la evaluación de la velocidad del proceso [Kramer 2019].

La técnica de EIE se fundamenta en la aplicación de una señal alterna de amplitud pequeña (que puede ser un potencial o una corriente) a un sistema electroquímico (metal/solución) para estudiar la señal respuesta (corriente o potencial alternos, correspondientemente). El uso de una señal de perturbación de baja amplitud ofrece una información más real sobre el comportamiento del sistema, al no ocasionar cambios irreversibles en el mismo, y además, a partir de la variación de

la frecuencia en un amplio rango, se pueden distinguir los fenómenos de relajación que se desarrollan en la interfase metal/solución que presentan diferentes constantes de tiempo [Orazem 2008].

Generalmente se utiliza una señal aplicada de potencial alterno y amplitud (E) como perturbación, y se recoge la señal respuesta de corriente alterna (I), teniéndose en cuenta la frecuencia de la perturbación (f) para definir el desfase y la amplitud de la respuesta.

La relación entre el potencial aplicado y la corriente de respuesta, puede ser determinada mediante la aplicación de la ley de Ohm:

$$E=I*Z \quad (14)$$

Donde Z es la función transferencial denominada impedancia.

La impedancia Z se define completamente cuando se especifica su módulo ($|Z|$) y el ángulo que este vector forma con el eje real positivo (del plano real-imaginario o diagrama de Angard), o especificando las magnitudes de su componente real (Z_{real} o Z_r) y su componente imaginario (Z_{imag} o Z_i) [Carranza 2008]. Dichos componentes de la impedancia se definen como:

$$Z_r=|Z|\cos\phi \quad (15)$$

$$Z_i=|Z|\sen\phi \quad (16)$$

Siendo ϕ el ángulo de desfase correspondiente a la frecuencia angular de fase aplicada ω ($\omega=2\pi f$). Las impedancias Z que contengan a ω , variarán su magnitud y ángulo de desfase con la variación de frecuencia f .

Si se realiza la aplicación de una perturbación de potencial alterno en un rango definido de frecuencias, se

puede obtener un espectro de impedancias, y se puede representar la variación de las impedancias con la frecuencia a partir del diagrama de Nyquist. Este diagrama consiste en un conjunto de puntos, cada uno representando la magnitud y la dirección del vector impedancia para una frecuencia definida, donde, en el eje de abscisa se representa la parte real de la impedancia (componente resistiva) y en el eje de ordenadas se representa la parte imaginaria (componente capacitiva e inductiva) [Carranza 2008].

Otro diagrama donde se puede ver el mismo tipo de respuesta es el de Bode, en el cual se representa en el eje de abscisa el logaritmo de la frecuencia ($\log f$) y en las ordenadas, a la izquierda el logaritmo del módulo de la impedancia Z ($\log |Z|$) y a la derecha el ángulo de desfase (ϕ) [Carranza 2008].

Para el sistema metal/solución, y cuando el metal en cuestión puede formar una capa protectora, se pueden considerar en los espectros de impedancia tres regiones de frecuencias de las cuales pueden surgir las siguientes interpretaciones: a altas frecuencias, el intervalo donde $|Z|$ es casi constante, para frecuencias por encima de 10^4 Hz ($f>10^4$ Hz) y con un ángulo de fase de 0 grados, tiene un valor característico de la resistencia óhmica (R_o), que involucra las resistencias aportadas por el electrolito (de acuerdo con su resistividad), la disposición geométrica de los electrodos en la celda, la impedancia de los conductores y el electrodo de referencia. Para frecuencias por debajo de los 10 Hz ($f<10$ Hz) se pueden identificar el aporte de los procesos de transferencia de carga (R_c), transferencia de masa (como la difusión y la dependencia de la migración o movimiento de especies cargadas) y otros procesos de relajación que ocurren en

zonas cercanas a la interfase metal/solución. Para el rango de frecuencias intermedias ($10\text{Hz} < f < 10^4\text{Hz}$), generalmente la curva $\log |Z|$ vs frecuencia tiene una pendiente negativa (de valor cercano a -1), lo que da lugar a la interpretación del comportamiento capacitivo de la doble capa formada sobre el electrodo (C_{dl}). Además, en el mismo rango de frecuencias, pueden presentarse leves cambios de pendientes que indican la presencia de elementos de fase constante adicionales (R, C, L).

Los resultados experimentales se pueden interpretar mediante ajuste paramétrico a un modelo teórico, utilizando como expresión del modelo a un análogo eléctrico o circuito equivalente que tiene la misma respuesta que el sistema de estudio (metal/solución). Sin embargo, siempre es necesaria la conversión final de los parámetros macroscópicos del circuito eléctrico en parámetros microscópicos del sistema y sus procesos fisicoquímicos [Sulka 2007].

El ajuste paramétrico de los resultados se realiza usualmente mediante el método de los mínimos cuadrados no lineales [Carranza 2008], y la interpretación de los circuitos (modelos ajustados) se realiza generalmente mediante la correlación con modelos e interpretaciones propuestos por distintos autores.

■ MOJABILIDAD SUPERFICIAL

La mojabilidad involucra la interacción de un líquido con un sólido y puede definirse como la capacidad que tiene un líquido de extenderse y dejar una traza sobre un sólido, o en otras palabras, la capacidad que tiene un líquido para formar interfases con el sólido [[Berg 1993], [Savoy 1997]].

El ángulo de contacto (θ) es una medida de la mojabilidad superfi-

cial y el método más común para su determinación es el de la gota sésil de líquido que descansa sobre una superficie sólida. De esta manera, el ángulo de contacto se define como el ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con una superficie sólida [[Berg 1993], [Savoy 1997]].

El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación existente entre las fuerzas adhesivas del líquido y del sólido y las fuerzas cohesivas del propio líquido, de manera que un bajo ángulo de contacto significa alta mojabilidad y un bajo ángulo de contacto indica poca mojabilidad [[Savoy 1997], [Wu 2013]].

En la Figura 8 se esquematiza la mojabilidad superficial de un sólido por un líquido a partir de la medición del ángulo de contacto, representándose la gota de líquido (L) reposando en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal (S) en una atmósfera de gas (G).

El perfil que adopta la gota es el resultado del balance entre las fuer-

zas de la superficie y de la interfase, que tienden a minimizar la energía superficial libre del sistema. El ángulo de contacto está relacionado con las tres tensiones de interfase γ_{SG} , γ_{SL} , γ_{LG} , a través de la ecuación de Young (17), Wenzel (18) y Cassie-Baxter (18):

$$\cos\theta_0 = \frac{(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LG}} \quad (17)$$

$$\cos\theta_{CB} = r * \frac{(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LG}} = r * \cos\theta_0 \quad (18)$$

$$\cos\theta_{CB} = f_1 * \cos\theta_1 - f_2 * \cos\theta_2 \quad (19)$$

Dónde θ_0 es el ángulo de contacto de equilibrio, el ángulo de contacto aparente, r es el factor de rugosidad, θ_1 es el ángulo de contacto intrínseco entre dos medios y θ_2 es la relación de área de dos medios en contacto con el líquido [Wu 2013].

La ecuación de Young se aplica únicamente para una superficie sólida ideal. La ecuación de Wenzel propone que el ángulo de contacto no está relacionado únicamente

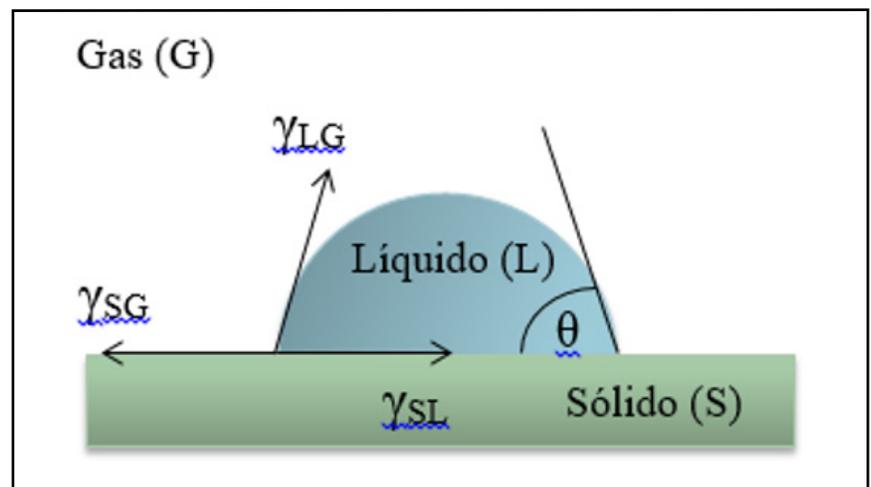


Figura 8. Representación esquemática de una gota sésil de líquido (L) reposando en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal (S) en una atmósfera de gas (G). Ángulo de contacto y tensiones en el punto triple. Adaptado de [130, 131].

a la tensión de la superficie como propone Young sino que depende también de la rugosidad superficial. Por último, Cassie-Baxter sugieren que la energía superficial del sólido y la microestructura de la superficie afectan la mojabilidad superficial [Wu 2013].

Por convenio, cuando $\theta < 90^\circ$ se dice que el líquido moja al sólido o que el sistema moja y cuando $\theta > 90^\circ$ el sistema no moja. Un caso extremo ocurre cuando θ se aproxima a cero, entonces el líquido se expande sobre el sólido y se dice que el mojado es perfecto. Por convención, una superficie se denomina superhidrofóbica cuando el ángulo de contacto de una gota de agua líquida con la superficie supera los 150° y, por otro lado, es superhidrofílico cuando θ es inferior a 10° [Buijnsters 2013].

De acuerdo con Buijnsters et al. [Buijnsters 2013] las películas de óxido de aluminio anódico con diámetro de poro controlable y química superficial fácilmente ajustable, son nanomateriales con gran potencial para producir superficies con mojabilidad especial. En general, el óxido de aluminio es un material hidrofílico, con un ángulo de contacto de equilibrio aproximadamente de 80° . Sin embargo, la modificación de los parámetros morfológicos del óxido en función de la variación de las condiciones de síntesis, combinada o no con cambios químicos/estructurales de superficie, pueden modificar el comportamiento hidrofílico a hidrofóbico del óxido según el tipo de aplicación en particular.

■ DESARROLLO Y APLICACIÓN DE BIORREACTORES A PARTIR DE LACASA INMOVILIZADA EN NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE ALUMINIO PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS CON LICOR NEGRO KRAFT

Los procesos químicos basados en reacciones con catálisis heterogénea enzimática requieren primeramente de una etapa de inmovilización de las enzimas intervinientes. La inmovilización de las enzimas se fundamenta en la necesidad de maximizar sus ciclos de utilización, aumentar la eficiencia de contacto entre la enzima y el sustrato, mejorar las técnicas de recuperación de las mismas y disminuir los costos asociados a procesos energéticamente intensivos con afectaciones a la sostenibilidad del proceso general y económico-industrial. La inmovilización de especies biológicamente activas en materiales inorgánicos combina la alta selectividad de las reacciones enzimáticas con las propiedades químicas y mecánicas del soporte [Bezerra Oliveira 2008].

Entre los diversos soportes desarrollados, el óxido de aluminio sintetizado electroquímicamente es una alternativa viable para su uso como matriz multifuncional nanoestructurada, debido a su elevada área de superficie específica, porosidad y estabilidad química-mecánica [[Bezerra Oliveira 2008], [Darder 2006], [Yang 2007]]. La alúmina nanoporosa es una estructura auto-organizada que consiste en óxido de aluminio amorfo en forma de conjuntos hexagonales de poros estrechamente empaquetados [Kjellander 2013] con diversas aplicaciones en el área de filtración y separación molecular, catálisis, electrónica y fotónica, generación y almacenamiento de energía, sensores y biosensores, entrega de fármacos y síntesis de plantillas para la obtención de materiales nanotubulares [[Cheng 2015],

[Sulka 2008], [Jani 2013]]. La morfología del óxido de aluminio anódico (OAA), definida por el diámetro de poro, la distancia interporo, la densidad de poros y el espesor de película, depende fuertemente del voltaje aplicado, la concentración y naturaleza del electrolito y de los tratamientos de superficie del sustrato [[Bai 2008], [Chi 2015], [Monte-Moreno 2007], [Wu 2002], [Wu 2004]].

En consecuencia, es posible obtener nanoestructuras de OAA de morfología fácilmente ajustable para su aplicación específica como soporte enzimático y su escalamiento para aplicaciones biotecnológicas [Kjellander Diss. 2013]. Los resultados más recientes del grupo de trabajo hacen énfasis en la síntesis de OAA como un proceso mediante el cual pueden obtenerse nanoestructuras con un sinfín de configuraciones morfológicas. El ordenamiento de dichas películas depende fuertemente de la rugosidad del sustrato y de los tratamientos superficiales realizados previos a la formación [Bruera 2019 130]. Para la síntesis de OAA en uno y dos pasos de anodización, se ha determinado que variando las condiciones de síntesis (concentración y temperatura del electrolito, y voltaje aplicado) es posible la obtención de recubrimientos con diferentes: diámetros de poros (entre 21 y 150 nm), distancias interporo (entre 51 y 160 nm), densidades de poros (entre 2.8×10^{10} and 5.4×10^9 poros/cm²) y espesores (entre 10 y 145 μm) [[Bruera 2019 9], [Bruera 2020]]. Además, las películas de OAA sintetizadas presentaron ordenamientos de poro de corto y largo alcance empleado ácido sulfúrico y ácido oxálico como electrolito, respectivamente [[Bruera 2021], [Bruera 2022]]. Además, recientemente se ha avanzado en el desarrollo de un bionanocatalizador basado en lacasa inmovilizada

sobre nanoestructuras de OAA para el tratamiento del licor negro kraft, lográndose un porcentaje de degradación del BL del 75 % una mejora 20 % comparativamente con el uso de lacasa libre.

Por otra parte, se entiende que cualquier reactor que contenga material que está siendo transformado biológicamente puede denominarse como biorreactor. El diseño de estos biorreactores es una etapa esencial en el escalamiento de un proceso biocatalítico y para su producción industrial, e involucra la determinación de las condiciones de operación, dimensionamiento del tamaño reactor, el diseño del sistema de transferencia de masa, la determinación de las variables de entrada y salida, la adecuación de variables de control de proceso como la temperatura, pH y concentración de reactivos [[Bao 2015], [Van't Riet 1991], [McDuffie 2013]]. Existen muchos tipos de reactores, y respecto al contacto catalizador/fluido se destacan los de lecho fijo y lecho fluidizado. Los reactores de lecho fijo consisten en un recipiente cilíndrico que se llena uniformemente con un catalizador, los cuales están conformados por soportes porosos regulares o con forma, impregnados uniformemente con el ingrediente catalítico o que contengan una capa externa delgada de catalizador. Los reactores de lecho fijo son fáciles de diseñar y su operación es sencilla. El lecho se carga vertiendo y empaquetando manualmente el catalizador [Green 2019]. Por otro lado, los reactores de lecho fluidizado son similares a los anteriores en estructura y manejo, pero la gran diferencia radica en que el catalizador se soporta a través del flujo de fluido, siendo su principal ventaja la facilidad de carga y extracción de catalizador, control de temperatura y permite obtener una mezcla de componentes más eficiente [Green 2019].

■ REFERENCIAS

- [Aerts 2007] Aerts, T., Dimogerontakis, T., De Graeve, I., Fransaer, J., Terryn, H. (2007). Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film. *Surface and Coatings Technology*, 201(16-17), 7310-7317.
- [Ali 2017] Ali, H.O. (2017). Review of porous anodic aluminium oxide (AAO) applications for sensors, MEMS and biomedical devices. *Transactions of the IMF*, 95(6), 290-296.
- [Alkire 2008] Alkire, R.C., Gogotsi, Y., Simon, P. (2008). Nanostructured materials in electrochemistry. John Wiley & Sons.
- [ANSI 2017] Norma ANSI H35.1 / H35.1 (M), American National Standard Alloy and Temper Designation Systems for Aluminum, The Aluminum Association Inc. and The American National Standards Institute, EE.UU. (2017).
- [Arole 2014] Arole, V.M., Munde, S.V. (2014). Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches-an overview. *J. Mater. Sci*, 1, 89-93.
- [Askeland 1998] Askeland, D. (1998). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. México, International Thomson Editores.
- [ASM Int. 1990] ASM Handbook Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, ASM International (1990), ISBN: 978-0-87170-378-1.
- [Bai 2008] Bai, A., Hub, C.C., Yang, Y.F., Lin, C.C. (2008). Pore diameter control of anodic aluminum oxide with ordered array of nanopores. *Electrochimica Acta*, 53, 2258-2264.
- [Banerjee 2009] Banerjee, P., Perez, I., Henn-Lecordier, L., Lee, S.B., Rubloff, G.W. (2009). Nanotubular metal-insulator-metal capacitor arrays for energy storage. *Nature Nanotechnology*, 4(5), 292-296.
- [Bao 2015] Bao J., Ye Q., Zhong J. (2015). *Bioreactor Engineering Research and Industrial Applications II. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 152, Springer. ISBN 3662483475.
- [Belwalkar 2008] Belwalkar, A., Grasing, E., Van Geertruyden, W., Huang, Z., Misiolek, W.Z. (2008). Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes. *Journal of membrane science*, 319(1-2), 192-198.
- [Berg 1993] Berg, J. (Ed.). (1993). *Wettability* (Vol. 49). CRC Press.
- [Bezerra Oliveira 2008] Bezerra Oliveira G., Lima Filho J.L., Cavalcante Chaves M.E., Mendes Azevedo W., Bezerra Carvalho Jr L. (2008). Enzyme immobilization on anodic aluminum oxide/polyethyleneimine or polyaniline composites. *Reactive and Functional Polymers*, 68, 27-32.
- [Bhatia 2019] Bhatia, S. *Aluminium: Metallurgy*. <https://chemistryonline.guru/aluminium-metallurgy/> Consultado el 25/11/19.
- [Bocchetta 2002] Bocchetta, P., Sunseri, C., Bottino, A., Capannelli, G., Chiavarotti, G., Piazza, S., Di Quarto, F. (2002). Asymmetric alumina membranes electroche-

- mically formed in oxalic acid solution. *Journal of applied electrochemistry*, 32(9), 977-985.
- [Bouchama 2013] Bouchama, L., Azzouz, N., Boukmouche, N., Chopart, J.P., Daltin, A.L., Bouznit, Y. (2013). Enhancing aluminum corrosion resistance by two-step anodizing process. *Surface and Coatings Technology*, 235, 676-684.
- [Brown 2006] Brown, I.W.M., Bowden, M.E., Kemmitt, T., MacKenzie, K.J.D. (2006). Structural and thermal characterisation of nanostructured alumina templates. *Current Applied Physics*, 6(3), 557-561.
- [Bruera 2019 130] Bruera F. A., Kramer G. R., Vera M. L., Ares A. E. (2019). Evaluation of surface pretreatment stages of Al 1050 to obtain nanostructured anodic films. *Superlattices and Microstructures*, 130, 103-116. doi.org/10.1016/j.spmi.2019.04.018.
- [Bruera 2019 9] Bruera F. A., Kramer G. R., Vera M. L., Ares A. E. (2019). Synthesis and Morphological Characterization of Nanoporous Aluminum Oxide Films by Using a Single Anodization Step. *Coatings*, 9, 115 https://doi:10.3390/coatings9020115.
- [Bruera 2020] Bruera F. A., Kramer G. R., Vera M. L., Ares A. E. (2020). Evaluation of the influence of synthesis conditions on the morphology of nanostructured anodic aluminum oxide coatings on Al 1050. *Surfaces and Interfaces* 18. 100448. https://doi:10.1016/j.surfin.2020.100448.
- [Bruera 2021] Bruera, F. A., Kramer, G. R., Vera, M. L., Ares, A. E. (2021). Low-Cost Nanostructured Coating of Anodic Aluminium Oxide Synthesized in Sulphuric Acid as Electrolyte. *Coatings*, 11(3), 309.
- [Bruera 2022] Bruera, F.A., Kramer, G.R., Velázquez, J.E., Sadañoski, M.A., Fonseca, M.I., Ares, A.E., Zapata, P.D. (2022). Laccase Immobilization on Nanoporous Aluminum Oxide for Black Liquor Treatment, *Surfaces and Interfaces*, 30, 101879.
- [Buijsters 2013] Buijsters, J.G., Zhong, R., Tsyntsar, N., Celis, J.-P. (2013). Surface Wettability of Macroporous Anodized Aluminum Oxide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(8), 3224-3233.
- [Campbell 1999] Campbell, T., Kalia, R. K., Nakano, A., Vashishta, P. (1999). Dynamics of oxidation of aluminum nanoclusters using variable charge molecular dynamics simulations on parallel computers. *Phys. Rev. Lett.*, 82, 4866-4869.
- [Cao 2009] Cao, G. (2009). *Nanostructures and nanomaterials*, Imperial College Press, London, UK.
- [Carranza 2008] Carranza, R. *Técnicas Electroquímicas para la determinación de la Velocidad de Corrosión*. PMM/A157/94; IT-25/94, Copyright (2008).
- [Cheng 2015] Cheng, C. (2015). *Electro-Chemo-Mechanics of Anodic Porous Alumina Nano-Honeycombs: Self-Ordered Growth and Actuation*. University of Hong Kong, China. Springer Theses Recognizing Outstanding Ph.D. Research, Springer.
- [Chi 2015] Chi C.S., Lee J.H., Kim I., Oh H.J. (2015). Effects of Microstructure of Aluminum Substrate on Ordered Nanopore Arrays in Anodic Alumina. *Journal of Materials Science and Technology*, 31, 751-758.
- [Choudhary 2015] Choudhary, R. K., Mishra, P., Kain, V., Singh, K., Kumar, S., Chakravarty, J. K. (2015). Scratch behavior of aluminum anodized in oxalic acid: effect of anodizing potential. *Surface and Coatings Technology*, 283, 135-147.
- [Darder 2006] Darder M., Aranda P., Hernández-Vélez M., Manova E., Ruiz-Hitzky E. (2006). Encapsulation of enzymes in alumina membranes of controlled pore size. *Thin Solid Films*, 495, 321-326.
- [Deng 2013] Deng, J., Toh, C.S. (2013). Impedimetric DNA biosensor based on a nanoporous alumina membrane for the detection of the specific oligonucleotide sequence of dengue virus. *Sensors*, 13(6), 7774-7785.
- [Despić 1985] Despić, A.R. (1985). A note on the effect of the electrolyte on the type of growth of anodic oxide on aluminium. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 191(2), 417-423.
- [Despić 1989] Despić, A., Parkhutik, V.P. (1989). Electrochemistry of aluminum in aqueous solutions and physics of its anodic oxide. In *Modern aspects of electrochemistry*, 20, 401-503.
- [Diggle 1969] Diggle, J.W., Downie, T.C., Goulding, C.W. (1969). Anodic oxide films on aluminum. *Chemical Reviews*, 69(3), 365-405.

- [Dotzauer 2006] Dotzauer, D.M., Dai, J., Sun, L., Bruening, M.L. (2006). Catalytic membranes prepared using layer-by-layer adsorption of polyelectrolyte/metal nanoparticle films in porous supports. *Nano letters*, 6(10), 2268-2272.
- [Edwards 1930] Edwards, J. D., Fray, F. C., Jeffries, Z. (1930). *The aluminium industry: in two volumes. 1. Aluminium and its production.* McGraw-Hill
- [Feliu 2007] Feliu, S., Bartolome, M.J., Gonzalez, J.A., Feliu, S. (2007). XPS characterisation of porous and sealed anodic films on aluminium alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 154, C241-C248
- [Ferré-Borrull 2014] Ferré-Borrull, J., Pallarès, J., Macías, G., Marsal, L.F. (2014). Nanostructural engineering of nanoporous anodic alumina for biosensing applications. *Materials*, 7(7), 5225-5253.
- [Furneaux 1989] Furneaux, R. C., Rigby, W. R., & Davidson, A. P. (1989). The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium. *Nature*, 337(6203), 147-149.
- [Galvele 2006] Galvele, J.R., Duffó, G.S. (2006). *Degradación de Materiales I – Corrosión*, Jorge Baudino Ediciones, Univ. Nac. Gral. San Martín, Buenos Aires.
- [Gerein 2005] Gerein, N.J., Haber, J.A. (2005). Effect of ac electrodeposition conditions on the growth of high aspect ratio copper nanowires in porous aluminium oxide templates. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(37), 17372-17385.
- [Gomar-Nadal 2008] Gomar-Nadal, E. Puigmarti-Luis, J. Amabilino, D.B. (2008). Assembly of functional molecular nanostructures on surfaces. *Chem Soc. Rev.*, 37(3), 490-504.
- [Gómez-Garzón 2018] Gómez-Garzón, M. (2018). *Nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde.* Revista Repertorio de Medicina y Cirugía, 27(2), 75-80.
- [González 1999] González, J.A., López, V., Bautista, A., Otero, E., Nóvoa, X.R. (1999). Characterization of porous aluminium oxide films from a.c. impedance measurements, *J. Appl. Electrochem.*, 29, 229-238.
- [Gooding 2003] Gooding, J.J., et al. (2003) Self-assembled monolayers into the 21st century: recent advances and applications. *Electroanalysis*, 15(2), 81-96.
- [Green 2019] Green, D. W., & Perry, R. H. (2019). *Perry's Chemical Engineers' Handbook/edición Don W. Green y Robert H. Perry (No. C 660.28 P47 2008.)*
- [Guinebretière 2007] Guinebretière, R. *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, ISTE, (2007), London.
- [Han 2011] Han, X.Y., Shen, W.Z. (2011). Improved two-step anodization technique for ordered porous anodic aluminum membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 655, 56-64.
- [Heilmann 2003] Heilmann, A., Teuscher, N., Kiesow, A., Janasek, D., Spohn, U. (2003). Nanoporous Aluminum Oxide as a Novel Support Material for Enzyme Biosensors. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 3(5), 375-379.
- [Hermida 2003] Hermida, J.D. *Cristalografía y Difracción*. IT/A 58/59. Copyright 2003/2004.
- [Hinojosa Rivera 2001] Hinojosa Rivera, M., Reyes Melo, M.E. (2001). La rugosidad de las superficies: Topometría. *Ingenierías*, 4(11), 27-33.
- [Hong 2006] Hong, S.U., Bruening, M.L. (2006). Separation of amino acid mixtures using multilayer polyelectrolyte nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 280(1-2), 1-5.
- [Hurtado 2007] Hurtado, M.J., Capitán, M.J., Alvarez, J., Fatás, E., Herrasti, P. (2007). The Anodic Oxidation of Aluminium: Fabrication and Characterization. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25, 153-162.
- [Hwang 2002] Hwang, S.K., Jeong, S.H., Hwang, H.Y., Lee, O.J., Lee, K.H. (2002). Fabrication of highly ordered pore array in anodic aluminum oxide. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 19(3), 467-473.
- [Jani 2013] Jani, A.M.M., Losic, D., Voelcker, N.H. (2013). Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications. *Progress in Materials Science*, 58(5), 636-704.
- [Jessensky 1998] Jessensky, O., Müller, F.U., Gösele, U. (1998). Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, 72(10), 1173-1175.
- [Jia 2006] Jia, Y., Zhou, H., Luo, P., Luo, S., Chen, J., Kuang, Y. (2006). Preparation and characteristics of well-aligned macroporous films on aluminum by high voltage anodization in mixed acid. *Surface and Coatings Technology*, 201(3-4), 513-518.

- [Jie 2004] Jie, J., Wang, G., Wang, Q., Chen, Y., Han, X., Wang, X., Hou, J.G. (2004). Synthesis and characterization of aligned ZnO nanorods on porous aluminum oxide template. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(32), 11976-11980.
- [Jilani 2014] Jilani, O., Njah, N., Ponthiaux, P. (2014). Corrosion properties of anodized aluminum: Effects of equal channel angular pressing prior to anodization. *Corrosion science*, 89, 163-170.
- [Kang 2007] Kang, H.J., Kim, D.J., Park, S.J., Yoo, J.B., Ryu, Y.S. (2007). Controlled drug release using nanoporous anodic aluminum oxide on stent. *Thin Solid Films*, 515(12), 5184-5187.
- [Kao 2014] Kao, T.T., Chang, Y.C. (2014). Influence of anodization parameters on the volume expansion of anodic aluminum oxide formed in mixed solution of phosphoric and oxalic acids. *Applied Surface Science*, 288, 654-659. <http://doi.org/10.1016/j.apusc.2013.10.091>
- [Kashi 2005] Kashi, M. A., Ramazani, A. (2005). The effect of temperature and concentration on the self-organized pore formation in anodic alumina. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(14), 2396.
- [Keller 1953] Keller, F., Hunter, M.S., Robinson, D.L. (1953). Structural features of oxide coatings on aluminum. *Journal of the Electrochemical Society*, 100(9), 411.
- [Kjellander 2013] Kjellander M., Götz K., Liljeruhm J., Boman M., Johansson G. (2013). Steady-state generation of hydrogen peroxide: kinetics and stability of alcohol oxidase immobilized on nanoporous alumina. *Biotechnol Lett* 35, 585-590.
- [Kjellander Diss. 2013] Kjellander M. (2013). Nanoporous Aluminum Oxide – A Promising Support for Modular Enzyme Reactors. *Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology* 1098. 51 pp. Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis. ISBN 978-91-554-8807-9.
- [Klawitter 1977] Klawitter, J.J., Weinstein, A.M., Cooke, F.W., Peterson, L.J., Pennel, B.M., McKinney Jr, R.V. (1977). An evaluation of porous alumina ceramic dental implants. *Journal of dental research*, 56(7), 768-776.
- [Kramer 2019] Kramer, G. R. (2019). Selección de materiales para la producción de bioetanol en la provincia de misiones. Tesis de Doctorado en Ciencias Aplicadas, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones.
- [Kuang 2007] Kuang, Q., Lin, Z. W., Lian, W., Jiang, Z.Y., Xie, Z.X., Huang, R.B., Zheng, L.S. (2007). Syntheses of rare-earth metal oxide nanotubes by the sol-gel method assisted with porous anodic aluminum oxide templates. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(4), 1236-1242.
- [Kyotani 1995] Kyotani, T., Tsai, L.F., Tomita, A. (1995). Formation of ultrafine carbon tubes by using an anodic aluminum oxide film as a template. *Chemistry of materials*, 7(8), 1427-1428.
- [Lamas 2009] Lamas, D.G. Insidencia rasante y reflectometría de rayos X. Seminario en el marco de la I Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía. Posadas, 10-11 Agosto, 2009.
- [Le Coz 2010] Le Coz, F., Arurault, L., Datas, L. (2010). Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates. *Materials characterization*, 61(3), 283-288.
- [Leary Swan 2005] Leary Swan, E.E., Popat, K.C., Desai, T.A. (2005). Peptide-immobilized nanoporous alumina membranes for enhanced osteoblast adhesion. *Biomaterials*, 26(14), 1969-1976.
- [Lee 2014] Lee, W., Park, S.J. (2014). Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures. *Chemical reviews*, 114(15), 7487-7556.
- [Lee 2008] Lee, W., Schwirn, K., Steinhart, M., Pippel, E., Scholz, R., Gösele, U. (2008). Structural engineering of nanoporous anodic aluminium oxide by pulse anodization of aluminium. *Nature nanotechnology*, 3(4), 234-239.
- [Lee 2013] Lee, J., Jung, U., Kim, W., Chung, W. (2013). Effects of residual water in the pores of aluminum anodic oxide layers prior to sealing on corrosion resistance. *Applied surface science*, 283, 941-946.
- [Li 1998] Li, A. P., Müller, F., Birner, A., Nielsch, K., Gösele, U. (1998). Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *Journal of applied physics*, 84(11), 6023-6026.
- [Li 2000] Li, A.P., Müller, F., Gösele, U. (2000). Polycrystalline and monocrystalline pore arrays

- with large interpore distance in anodic alumina. *Electrochemical and Solid State Letters*, 3(3), 131.
- [Londoño Calderón 2016] Londoño Calderón, C.L., Menchaca Nal, S., Pardo Saavedra, D.C., Silveyra, J.M., Socolovsky, L.M., Pampillo, L.G., Martínez García, R. (2016). Low cost fabrication of porous anodic alumina: A comparative study of the morphology produced by one- and two-steps of anodization. *Revista Matéria*, 21(3), 677-690.
- [Losic 2015] Losic, D., Santos, A. (2015). *Nanoporous Alumina. Fabr., Str., Prop. and App.* NY: Springer.
- [Masuda 1997] Masuda, H., Hasegawa, F., Ono, S. (1997). Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution. *Journal of the electrochemical society*, 144(5), L127.
- [Mata-Zamora 2005] Mata-Zamora, M. E., & Saniger, J. M. (2005). Thermal evolution of porous anodic aluminas: a comparative study. *Revista mexicana de física*, 51(5), 502-509.
- [McQuaig 2011] McQuaig, M.K., Toro, A., Van Geertruyden, W., Misiolek, W.Z. (2011). The effect of high temperature heat treatment on the structure and properties of anodic aluminum oxide. *Journal of Materials Science*, 46(1), 243-253.
- [McDuffie 2013] McDuffie, N. G. (2013). *Bioreactor design fundamentals*. Butterworth-Heinemann.
- [Míngolo 2006] Míngolo, N., Ortiz, M. Caracterización de recubrimientos y superficies por difracción de rayos X. *Noveno Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma*. CNEA-JICA, Bs. As. (2006), 253-262
- [Montero-Moreno 2007] Montero-Moreno, J.M., Sarret, M., Müller, C. (2007). Influence of the aluminum surface on the final results of a two-step anodizing. *Surface & Coatings Technology*, 201, 6352-6357.
- [Morris 2019] Morris, S. Reducing process variation pays off: Process variation in the Bayer process. <https://www.plapl.com.au/reducing-process-variation-pays-off/> Consultado el 25/11/19.
- [Mur 2005] Mur, F. G., & Planella, J. M. (2005). *Metalografía*. Universitat Politècnica de Catalunya. Iniciativa Digital Politècnica.
- [Na 2009] Na, H.C., Sung, T.J., Yoon, S.H., Hyun, S.K., Kim, M.S., Lee, Y.G., Shin, S.H., Choi, S.M., Yi, S. (2009). Formation of unidirectional nanoporous structures in thickly anodized aluminum oxide layer. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 19, 1013-1017.
- [Nakayama 2008] Nakayama K, Tanabe K, Atwater H.A. (2008). Plasmonic nanoparticle enhanced light absorption in GaAs solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 93(12), 121903-4.
- [Nasirpour 2009] Nasirpour, F., Abdollahzadeh, M., Almasi, M.J., Parvini-Ahmadi, N. (2009). A comparison between self-ordering of nanopores in aluminium oxide films achieved by two- and three-step anodic oxidation. *Current Applied Physics*, 9, S91-S94.
- [Nesse 2003] Nesse, A., Garbossa, G., Pérez, G., Vittori, D., Pregi, N. (2003). Aluminio: ¿culpable o inocente? *Química Viva*, 2(1), 9-16.
- [Nielsch 2002] Nielsch, K., Choi, J., Schwirn, K., Wehrspohn, R.B., Gösele, U. (2002). Self-ordering regimes of porous alumina: the 10 porosity rule. *Nano letters*, 2(7), 677-680.
- [Ono 1992] Ono, S., Ichinose, H., Masuko, N. (1992). Lattice images of crystalline anodic alumina formed on a ridged aluminum substrate. *Journal of the Electrochemical Society*, 139(9), L80.
- [Orazem 2008] Orazem, M. E., Tribollet, B. (2008). *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, The Electrochemical Society Series, Wiley.
- [O'sullivan 1970] O'sullivan, J.P., Wood, G.C. (1970). The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 317(1531), 511-543.
- [Ouyang 2008] Ouyang, L, Malaisamy, R, Bruening, M.L. (2008). Multilayer polyelectrolyte films as nanofiltration membranes for separating monovalent and divalent cations. *J. Membr. Sci.*, 310(1-2), 76-84.
- [Pardo-Saavedra 2013] Pardo-Saavedra, D.C., Londoño-Calderón, C.L., Menchaca-Nal, S., Pampillo, L.G., Martínez García, R., Socolovsky, L.M. (2013). Morphological study of pore widening process in anodized alumina films. *Anales AFA*, 25(2), 68-71.

- [Parkhutik 1990] Parkhutik, V.P., Belov, V.T., Chernyckh, M.A. (1990). Study of aluminium anodization in sulphuric and chromic acid solutions—II. Oxide morphology and structure. *Electrochimica Acta*, 35(6), 961-966.
- [Penagos 2013] Penagos, J.I.C. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Elementos*, 3(3), 133-146.
- [Petzow 2000] Petzow, G. (2000). *Metallographic Etching 2nd Edition* (ASM Intern). Ohio, USA: ASM International.
- [Poinern 2011] Poinern, G.E.J., Ali, N., Fawcett, D. (2011). Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development. *Materials*, 4(3), 487-526.
- [Prasad 2006] Prasad, S., Quijano, J. (2006). Development of nanostructured biomedical micro-drug testing device based on in situ cellular activity monitoring. *Biosens. Bioelectron.*, 21(7), 1219-1229.
- [Rodrigo 2006] Rodrigo, A. Caracterización de Adherencia, Dureza y Espesor de Recubrimientos Duros, Noveno Curso Latinoamericano. Procedimiento de Materiales por Plasma. CNEA-JICA, Bs. As., 2006, 195-215.
- [Saha 2002] Saha, R., Nix, W.D. (2002). Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nano-indentation. *Acta Materialia*, 50, 23-38.
- [Saif 2002] Saif, M.T.A., Zhang, S., Haque, A., Hsia, K.J. (2002). Effect of native Al₂O₃ on the elastic response of nanoscale Al films. *Acta Mater.*, 50, 2779-2786.
- [Santos 2013] Santos, A., Kumeria, T., Losic, D. (2013). Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors. *Trends in Analytical Chemistry*, 44, 25-38.
- [Savoy 1997] Savoy, L. (1997). Wettability of solids by molten metals and alloys. *METALL*, 51(9), 475-485.
- [Soares 2008] Soares, P., Mikowski, C.M., Lepienski, E., Santos E., Soares G.A., Swinka Filho, V., Kuromoto, N.K. (2008). Hardness and elastic modulus of TiO₂ anodic films measures by instrumented indentation. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 84B, 524-530
- [Schneider 2005] Schneider, J.J., Engstler, J., Budna, K.P., Teichert, C., Franzka, S. (2005). Freestanding, Highly Flexible, Large Area, Nanoporous Alumina Membranes with Complete Through-Hole Pore Morphology. *European journal of inorganic chemistry*, 2005(12), 2352-2359.
- [Sebastián 2018] Sebastián, V. (2018). Nanocristales, nuevos materiales con propiedades y aplicaciones únicas. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 26(3), 306.
- [Smith 2006] Smith, W. F., Hashemi, J., Cázares, G. N., González-Caver, P. A. (2006). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. México, DF: McGraw-Hill.
- [Stępniewski 2014] Stępniewski, W.J., Nowak-Stępniewska, A., Presz, A., Czujko, T., Varin, R.A. (2014). The effects of time and temperature on the arrangement of anodic aluminum oxide nanopores. *Materials Characterization*, 91, 1-9. doi:10.1016/j.matchar.2014.01.030
- [Stroeve 2011] Stroeve, P., Ileri, N. (2011). Biotechnical and other applications of nanoporous membranes. *Trends in Biotechnology*, 29(6), 259-266.
- [Sulka 2009] Sulka, G.D., Stępniewski, W.J. (2009). Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures. *Electrochimica Acta*, 54(14), 3683-3691.
- [Sulka 2002] Sulka, G.D., Stroobants, S., Moshchalkov, V., Borghs, G., Celis, J.P. (2002). Synthesis of well-ordered nanopores by anodizing aluminum foils in sulfuric acid. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(7), D97.
- [Sulka 2006] Sulka, G.D., Parkoła, K.G. (2006). Anodising potential influence on well-ordered nanostructures formed by anodisation of aluminium in sulphuric acid. *Thin Solid Films*, 515(1), 338-345.
- [Sulka 2007] Sulka, G.D., Parkoła, K.G. (2007). Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid. *Electrochimica Acta*, 52(5), 1880-1888
- [Sulka 2008] Sulka, G.D. (2008). *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. Ali Eftekhari (ed.), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (ed.), Weinheim.

- [Sulka 2011] Sulka, G.D., Brzózka, A., Liu, L. (2011). Fabrication of diameter-modulated and ultrathin porous nanowires in anodic aluminum oxide templates. *Electrochimica Acta*, 56(14), 4972-4979.
- [Takahashi 1988] Takahashi, H., Fujimoto, K., Nagayama, M. (1988). Effect of pH on the distribution of anions in anodic oxide films formed on aluminum in phosphate solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 135(6), 1349.
- [Thompson 1981] Thompson, G.E., Wood, G.C. (1981). Porous anodic film formation on aluminium. *Nature*, 290(5803), 230-232.
- [Thompson 1997] Thompson, G.E. (1997). Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin solid films*, 297(1-2), 192-201.
- [Totten 2003] Totten, G. MacKenzie, G.S. (2003). *Handbook of Aluminum, Physical Metallurgy Processes*. Volume 1. Marcel Dekker.
- [Tsangaraki-Kaplanoglou 2006] Tsangaraki-Kaplanoglou, I., Theohari, S., Dimogerontakis, Th., Yar-Ming Wang, Hong-Hsiang (Harry) Kuo, Sheila Kia. (2006). Effect of alloy types on the anodizing process of aluminium. *Surface & Coatings Technology*, 200, 2634 – 2641.
- [Van't Riet 1991] Van't Riet, K., Tramper, J. (1991). *Basic bioreactor design*. CRC press.
- [Vera 2013] Vera, M.L. (2013). *Obtención y caracterización de películas hemocompatibles de TiO₂*, Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales, UNGSM, CNEA, Instituto de Tecnología Prof. Jorge A. Sabato.
- [Vojkuvka 2008] Vojkuvka, L. Marsal, L.F., Ferre-Borrull, J., Formentin, P., Pallarés J. (2008). Self-ordered porous alumina membranes with large lattice constant fabricated by hard anodization. *Superlattices and Microstructures*, 44, 577–582.
- [Vollath 2013] Vollath, D. (2013). *Nanoparticles-nanocomposites-nanomaterials: An introduction for beginners*. John Wiley & Sons.
- [Wang 2009] Wang, L., Liu, Q., Hu, Z., Zhang, Y., Wu, C., Yang, M., Wang, P. (2009). A novel electrochemical biosensor based on dynamic polymerase-extending hybridization for *E. coli* O157: H7 DNA detection. *Talanta*, 78(3), 647-652.
- [Wernick 1987] Wernick, S., Pinner, R. and Sheasby, P.G. (1987) in *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys*, ASM International, Finishing Publication Ltd., 5th edition, pp. 289–368.
- [Whitehouse 2003] Whitehouse, D.J. *Handbook of Surface and Nanometrology*, IOP Publishing Ltd, 2003.
- [Wood 1970] Wood, G.C., O'sullivan, J.P. (1970). The anodizing of aluminium in sulphate solutions. *Electrochimica acta*, 15(12), 1865-1876.
- [Wu 2002] Wu M.T., Leu I.C., Hon M.H. (2002). Effect of polishing pretreatment on the fabrication of ordered nanopore arrays on aluminum foils by anodization. *J. Vac. Sci. Technol.*, 20, 776.
- [Wu 2004] Wu M.T., Leu I.C., Hon M.H. (2004). Growth characteristics of oxide during prolonged anodization of aluminum in preparing ordered nanopore arrays. *J. Vac. Sci. Technol.*, 22, 2326.
- [Wu 2013] Wu, Y., Zhang, C. (2013). Analysis of anti-condensation mechanism on superhydrophobic anodic aluminum oxide surface. *Applied Thermal Engineering*, 58(1-2), 664–669. doi:10.1016/j.applthermaleng.2013.01.048
- [Xiong 2004] Xiong, S., Wang, Q., Xia, H. (2004). Preparation of polyaniline nanotubes array based on anodic aluminum oxide template. *Materials Research Bulletin*, 39(10), 1569-1580.
- [Xu 2000] Xu, D., Chen, D., Xu, Y., Shi, X., Guo, G., Gui, L., Tang, Y. (2000). Preparation of II-VI group semiconductor nanowire arrays by dc electrochemical deposition in porous aluminum oxide templates. *Pure and applied chemistry*, 72(1-2), 127-135.
- [Xu 2006] Xu, X.J., Fei, G.T., Zhu, L.Q., Wang, X.W. (2006). A facile approach to the formation of the alumina nanostructures from anodic alumina membranes. *Materials Letters*, 60(19), 2331-2334.
- [Yakovleva 2000] Yakovleva, N.M., Yakovlev, A.N., Chupakhina, E.A. (2000). Structural analysis of alumina films produced by two-step electrochemical oxidation. *Thin Solid Films*, 366(1-2), 37-42.
- [Yang 2007] Yang Z., Si S., Dai H., Zhang C. (2007). Piezoelectric urea biosensor based on immobilization of urease onto nanoporous alumina membranes. *Biosensors and Bioelectronics*, 22,

- 3283–3287.
- [Yao 2005] Yao, Z. Development of an indentation method for material surface mechanical properties measurement. Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Morgantown, West Virginia, 2005.
- [Yeom 2011] Yeom, S.H., Yuan, H., Choi, W.Y., Eum, N. S., Kang, S.W. (2011). Development of Localized Surface Plasmon Resonance Based Biosensor Using Au Deposited Nano-Porous Aluminum Anodic Oxide Chip. *Sensor Letters*, 9(1), 92-96.
- [Yuan 2006] Yuan, J.H., Chen, W., Hui, R.J., Hu, Y.L., Xia, X.H. (2006). Mechanism of one-step voltage pulse detachment of porous anodic alumina membranes. *Electrochimica Acta*, 51(22), 4589-4595.
- [Zaraska, Surf.Coat.Tech. 2010] Zaraska, L., Sulka, G.D., Jaskuła, M. (2010). Porous anodic alumina membranes formed by anodization of AA1050 alloy as templates for fabrication of metallic nanowire arrays. *Surface and coatings technology*, 205(7), 2432-2437.
- [Zaraska 2010] Zaraska, L., Sulka, G.D., Szeremeta, J., Jaskuła, M. (2010). Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (AA1050) and high purity aluminum. *Electrochimica Acta*, 55, 4377-4386.
- [Zhang 2001] Zhang, Q., Li, Y.A.N., Xu, D., Gu, Z. (2001). Preparation of silver nanowire arrays in anodic aluminum oxide templates. *Journal of materials science letters*, 20(10), 925-927.
- [Zubillaga 2008] Zubillaga, O., Cano, F.J., Azkarate, I., Molchan, I.S., Thompson, G.E., Cabral, A.M., Morais, P.J. (2008). Corrosion performance of anodic films containing polyaniline and TiO₂ nanoparticles on AA3105 aluminum alloy, *Surf. Coat. Technol.*, 202, 5936.