

Diseño y Síntesis de Estructuras Nanotubulares de Alúmina mediante la Técnica de Anodización
Pulsada para su Uso como posibles Nanocontenedores Inteligentes

Diego Alejandro Pineda Cavadía

Trabajo de Grado para Optar al Título de Químico

Director

Fabián Alirio Ríos Angarita

PhD en Química

Codirector

Michell Andrey Jiménez Caballero

Químico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Química

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

A mi mamá, *Clara Inés* por todo el apoyo que me brinda día a día y su amor
incondicional

A mi papá *Miguel Ángel*, quien me está cuidando desde el cielo y siempre me apoyó.

A mi familia por siempre cuidar de mí.

Agradecimientos

De manera muy especial agradezco a:

El *grupo de Investigación en Corrosión GIC* por acogerme de la mejor manera y brindarme los recursos que necesité para cumplir los objetivos de este proyecto.

Al *Dr. Fabian Ríos*, por ser el director de mi proyecto de investigación y orientarme de manera amigable para mejorar en todas las etapas del proyecto.

Al *Químico Andrey Caballero*, por ser mi codirector y siempre estar disponible para ayudarme y orientarme cuando se me presentaban dificultades.

Al *Dr. Darío Peña*, por darme la confianza de trabajar en el grupo de investigación y estar pendiente de darme las mejores condiciones de trabajo.

Al *laboratorio de Microscopia* de la Universidad Industrial de Santander por prestarme su servicio en el análisis SEM.

A *mis compañeras* de laboratorio *Tatiana* y *María Fernanda* que siempre me daban consejos y hacían del tiempo en el laboratorio un lugar muy agradable.

A *mi familia* por siempre brindarme apoyo durante mi proceso de formación profesional.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	14
1. Objetivos	16
1.1. Objetivo General	16
1.2. Objetivos Específicos	16
2. Marco teórico y estado del arte	17
2.1. Proceso de Corrosión	18
2.2. Tipos de óxido de aluminio anódico	20
2.3. Análisis termodinámico.....	21
2.4. Anodización Pulsada.....	31
3. Marco metodológico.	34
3.1. Materiales y reactivos.....	34
3.2. Montaje.....	35
3.3. Pretratamiento.	37
3.4. Fabricación membranas nanoporosas continuas	38
3.4.1. <i>Primera anodización continua</i>	38
3.4.2. <i>Tratamiento ácido después del primer anodizado continuo.</i>	38
3.4.3. <i>Segunda anodización continua.</i>	38
3.4.4. <i>Anodización Pulsada</i>	39

3.4.5.	<i>Tratamiento posterior a la anodización pulsada</i>	40
3.4.6.	<i>Caracterización de los nanotubos.</i>	41
4.	Resultados y análisis de resultados.	41
4.1.	Anodización.	41
4.1.1.	<i>Anodización continua.</i>	41
4.1.2.	<i>Crecimiento de las membranas</i>	44
4.1.3.	<i>Anodización Pulsada.</i>	46
4.2.	Análisis SEM.....	50
4.2.1.	<i>Membranas de óxido de aluminio.</i>	50
4.2.2.	<i>Nanoestructuras.</i>	55
5.	Conclusiones	58
6.	Recomendaciones	58
7.	Bibliografía	59

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Algunas reacciones de formación electroquímica y disolución química del óxido de aluminio.	25
Tabla 2 Resultados de medición de grosor de membrana continua.	45
Tabla 3 Parámetros de anodización pulsada con electrolito modificado con etanol y resultados de máxima recuperación de voltaje obtenida.	48
Tabla 4 Composición elemental de la superficie de la membrana de óxido de aluminio	53

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 Reacciones de oxidación y reducción que ocurren en las superficies de los electrodos.	20
Figura 2 Análisis termodinámico de los cambios en la energía libre de Gibbs para la formación anódica	23
Figura 3 Análisis termodinámico cuando se forma la membrana nanoporosa.	24
Figura 4 Efectos de la polarización de la superficie del ánodo de aluminio	27
Figura 5 Curva de corriente vs tiempo de típica de una anodización de aluminio	28
Figura 6 Polarización de la superficie del ánodo	30
Figura 7 La polarización de la superficie genera la electrolisis de moléculas de agua	30
Figura 8 Esquema de curva corriente vs tiempo de un sistema de anodización pulsada.	31
Figura 9 Montaje experimental para la anodización	35
Figura 10 Vaso enchaquetado y montaje elaborado durante el proyecto.	36

Figura 11 Diagrama de flujo para el pretratamiento del sustrato antes de la anodización continua.

..... 37

Figura 12 Diagrama de flujo de la metodología para la construcción de membrana nanoporosa continua.

..... 39

Figura 13 Procedimientos de tratamiento ácido y centrifugación después de la anodización pulsada.

..... 40

Figura 14 Curva de primera anodización continua usando H_2SO_4 (0,3M) como electrolito.

..... 41

Figura 15 Curva de segunda anodización continua usando H_2SO_4 (0,3M) como electrolito.

..... 42

Figura 16 Imágenes de grosor de membranas continuas obtenidas con microscopio de luz.

..... 45

Figura 17 Representación de la velocidad de crecimiento de membranas nanoporosas en función del tiempo en horas utilizando ácido sulfúrico como electrolito.

..... 46

Figura 18 Curva de anodización pulsada usando H_2SO_4 (0,3M) como electrolito

..... 47

Figura 19 Curvas de anodización fuerte con mayor recuperación de voltaje para distintos electrolitos modificados con etanol.

..... 49

Figura 20 Imágenes obtenidas por análisis de microscopia electrónica de barrido SEM.	51
Figura 21 Resultados de primer análisis SEM. Superficies de membranas nanoporosas	52
Figura 22 Análisis de composición elemental en la superficie de la membrana de óxido de aluminio obtenido por el análisis SEM.	53
Figura 23 Resultados de segundo análisis SEM. Superficies de membranas nanoporosas de óxido de aluminio construidas utilizando ácido oxálico 0,3 M como electrolito.	54
Figura 24 Resultados de segundo análisis SEM. Nanoestructuras de óxido de aluminio construidas utilizando ácido sulfúrico 0,3 M como electrolito.	55
Figura 25 Nanocontenedores con pared modulada.	56
Figura 26 Nanocontenedores liberados después de tratamiento ácido y sonicación.	57

Lista de Apéndices

	pág.
apéndice 1 Todas las imágenes tomadas por analisis SEM	66

Glosario

AAN: Alúmina anódica nanoporosa

Anodización: Proceso electrolítico de pasivación que se usa para incrementar el grosor de la película de óxido en la superficie de los metales

Anodización fuerte: anodización utilizando intensidades de corriente > 100 mA

Anodización suave: anodización utilizando intensidades de corriente de 1-15 mA

Efecto Joule: es un fenómeno irreversible en el que la energía cinética de los electrones se transforma en calor cuando pasan por un medio conductor.

Electrolito: sustancia que contiene iones libres que permiten la conducción de corriente eléctrica.

Electropulido: proceso electrolítico usado para suavizar la superficie del ánodo dejando un aspecto muy brillante.

Membrana nanoporosa: es un tipo de estructura que adquiere el AAO cuando se anodiza con electrolito ácido.

OAA: Oxido de aluminio anódico

SEM: microscopia electrónica de barrido

Resumen

Título: Diseño y Síntesis de Estructuras Nanotubulares de Alúmina mediante la Técnica de Anodización Pulsada para su Uso como posibles Nanocontenedores Inteligentes*

Autor: Diego Alejandro Pineda Cavadía*

Palabras Clave: Anodización, Nanocontenedor, Alúmina anódica nanoporosa.

Descripción: la fabricación de nanoestructuras de óxido de aluminio anódico (OAA) en forma de nanotubos se realizó utilizando la técnica de anodización pulsada, alternando pulsos de anodización fuerte y anodización suave con el fin de modular la pared de los nanoporos. Se utilizaron como medios electrolíticos soluciones de ácido sulfúrico 0,3 M y ácido oxálico 0,3 M. Se llevó a cabo un seguimiento de la velocidad de crecimiento de las membranas nanoporosas usando ácido sulfúrico como electrolito. La modificación del electrólito con etanol se realizó con el fin de poder disminuir el tiempo de anodización fuerte y así obtener nanocontenedores ultracortos en la escala de nanómetros. Como resultado, se encontró que la modificación de ácido oxálico 0,3 M con 15% de etanol generó las condiciones más adecuadas para la formación de nanoestructuras. Los resultados de análisis SEM muestran que se consiguió de manera exitosa la formación de nanocontenedores ultracortos con dimensión longitudinal promedio de 664 ± 107 nm. Los resultados de esta tesis sientan las bases para la fabricación de nanocontenedores inteligentes en futuros proyectos del grupo de investigación.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Director: Fabián Alirio Ríos Angarita, PhD. En Química. Codirector: Michelle Andrey Jiménez Caballero.

Abstract

Title: Design and Synthesis of Alumina Nanotubular Structures by Pulsed Anodization Technique for Use as Potential Smart Nanocontainers*.

Author: Diego Alejandro Pineda Cavadía*

Key Words: Anodizing, Nanocontainer, Nanoporous anodic alumina.

Description: the fabrication of anodic aluminum oxide (AAO) nanostructures in the form of nanotubes was carried out using the pulsed anodization technique, alternating pulses of hard anodization and soft anodization in order to modulate the wall of the nanopores. Solutions of 0.3 M sulfuric acid and 0.3 M oxalic acid were used as electrolyte media. The growth rate of the nanoporous membranes was monitored using sulfuric acid as electrolyte. The modification of the electrolyte with ethanol was performed in order to be able to decrease the strong anodization time and thus obtain ultrashort nanocontainers on the nanometer scale. As a result, it was found that the modification of 0.3 M oxalic acid with 15% ethanol generated the most suitable conditions for the formation of nanostructures. SEM analysis results show that the formation of ultrashort nanocontainers with average longitudinal dimension of 664 ± 107 nm was successfully achieved. The results of this thesis lay the foundation for the fabrication of smart nanocontainers in future projects of the Research-group.

* Bachelor Thesis

** Science Department, Chemistry. Director: Fabián Alirio Ríos Angarita, PhD. In Chemistry. Codirector: Michelle Andrey Jiménez Caballero.

Introducción

Durante el proceso de anodización el sustrato metálico se sumerge en un medio electrolítico y se hace pasar un flujo de corriente a través del sistema. El sustrato sirve de ánodo y de ahí viene el nombre anodización. De todos los metales, la anodización del aluminio se utiliza más en la industria debido a que es un proceso muy conocido y de bajo costo el cual proporciona una mejora en las propiedades mecánicas de la superficie del metal y también mejora la resistencia química (Michaelis, 2008), y se le conoce como óxido de aluminio anódico (OAA). Durante el proceso de anodización se forma una película de óxido amorfo en la superficie del aluminio. Sin embargo, bajo condiciones muy específicas y cuidadosamente controladas es posible crear estructuras ordenadas.

Cuando se anodiza el aluminio es posible que se forme películas compactas y continuas de óxido cuando se utiliza electrolitos de $\text{pH} > 6.0$. Por otro lado, es posible formar películas de alúmina anódica nanoporosa (AAN) cuando se utiliza electrolitos con pH ácido (Lee & Park, 2014). Es con las membranas de AAN que se encuentran la mayoría de las aplicaciones en la industria y han tenido un papel importante en el desarrollo de nuevas tecnologías aplicadas en la escala nanométrica. Se ha utilizado la AAN para fabricar estructuras fotónicas como filtros ópticos (Santos et al., 2016), también la superficie ordenada de las membranas de AAN se utilizan como plantillas para crear superficies para fotocatalisis (Hu et al., 2018).

El desarrollo de la técnica de anodización pulsada ofrece la posibilidad de fabricar estructuras de OAA en forma de nanotubos ultracortos (Y. Wang, Santos, et al., 2015). Al alternar pulsos de anodización suave y anodización fuerte durante varios ciclos es posible modular la pared de los poros haciéndola más estrecha durante la anodización suave y más

abierta durante la anodización fuerte. De esta manera se van creando nanocontenedores individuales en cada ciclo de la anodización pulsada a medida que crece la membrana de AAN.

La síntesis de nanocontenedores de OAA abre muchas posibilidades para su uso. Sus propiedades han venido siendo explotadas en diferentes áreas de la ciencia, como su uso para suministro de medicamentos (Porta-i-Batalla et al., 2016), por eso es de gran interés del grupo de investigación, utilizar estas modernas nanoestructuras con el fin de diseñar y fabricar nanocontenedores inteligentes sensibles al cambio de pH e investigar sus propiedades.

El primer paso para empezar a fabricar nanocontenedores inteligentes es diseñar y establecer un protocolo de laboratorio robusto que permita fabricar de manera eficiente los nanocontenedores de OAA. Para construir este protocolo es necesario comprender los aspectos fisicoquímicos que con llevan a la formación de estas nanoestructuras, así como también los procesos prácticos que evitan el daño del material por sobrecalentamiento o descomposición eléctrica.

Este proyecto se crea a partir del planteamiento de la pregunta: ¿es posible sintetizar nanocontenedores de óxido de aluminio anódico a través de la técnica de anodización pulsada con las condiciones y equipos del laboratorio GIC? Por esta razón se estableció el objetivo de fabricar los nanocontenedores utilizando anodización por pulsos con electrolito ácido oxálico 0,3 M y ácido sulfúrico 0,3 M.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Sintetizar nanocontenedores de óxido de aluminio a través de la técnica de anodización pulsada para su posterior uso como posibles nanocontenedores inteligentes.

1.2. Objetivos Específicos

Fabricar membranas nanoporosas de óxido de aluminio de grosor superior a los 100 μm por medio de la técnica de anodización continua de dos pasos para ser empleadas como plantillas estructuralmente ordenadas.

Producir membranas de óxido de aluminio mediante la técnica de anodización pulsada utilizando como plantilla la membrana continua de 100 μm .

Liberar los nanotubos individuales en solución coloidal llevando la membrana pulsada a tratamiento ácido y sonicación.

Caracterizar las estructuras nanotubulares de óxido de aluminio haciendo uso de técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).

2. Marco teórico y estado del arte.

Cuando el aluminio se oxida con el ambiente, se forma una película compacta de óxido de aluminio Al_2O_3 de 2-3 nm de espesor en la superficie del metal. Normalmente el aluminio tiene una buena resistencia a la corrosión debido a esta capa de óxido natural que se forma al exponer la superficie al aire. Sin embargo, bajo algunas condiciones atmosféricas de alta humedad se pueden localizar puntos de corrosión en la superficie del metal. En el año 1857, se descubrió que podría generarse una capa de óxido más gruesa que la película natural en la superficie del aluminio, al oxidarse el metal electroquímicamente en disolución acuosa (Buff, 1857). Debido a que el sustrato de aluminio constituye el ánodo en la celda electrolítica, a este proceso se le puso el nombre de anodización. Este descubrimiento fue muy importante, ya que permite proteger el aluminio de la corrosión de manera efectiva. El proceso de anodización fue llevado a escala industrial a mediados de la década de 1920 en la aplicación de recubrimientos de partes mecánicas de barcos o hidroaviones para protegerlos de la corrosión por el agua de mar (Bengough, 1923).

Una de las primeras patentes del método de anodización conocido como el método Bengough – Stuart fue desarrollado en 1923. Para este proceso, utilizaron ácido crómico (30-100 g/L) como electrólito a una temperatura de 40° C y con densidades de corriente de 0.1-0.5 A/dm² y voltajes de 0.5 hasta 50.0 V dando como resultado una capa anódica de óxido de aluminio poroso con grosor de 2 – 15 μm (Bengough, 1923). Otro método desarrollado más adelante consistió en el uso de disolución acuosa de ácido fosfórico (10 – 12 %) como electrólito, obteniéndose una capa de óxido de alta porosidad con diámetro de poro promedio de 30.0 nm.

2.1. Proceso de Corrosión

Las partes principales que componen la celda electrolítica son los electrodos (ánodo y cátodo), el medio electrolítico y la fuente de corriente. En la superficie de cada electrodo ocurren reacciones electroquímicas impulsadas por el potencial aplicado proveniente de la fuente de corriente. Casi todos los procesos de corrosión implican que haya una transferencia de carga electrónica en disolución acuosa que a nivel industrial son ácidos. El anión del electrólito no se consume por lo que la disolución puede ser reutilizada, siempre y cuando sea removido el aluminio que va quedando disuelto en el tiempo. El componente básico que contribuye en la oxidación del aluminio durante el proceso de corrosión por anodización es el agua (Runge, 2018b). A pesar de que no se consume, el tipo de anión y la concentración en el electrólito que se usa tiene un impacto en la estructura y propiedades de la película de óxido.

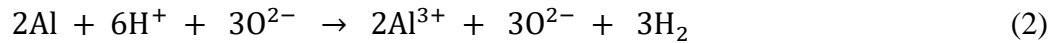
Cuando se inicia la anodización, se consume el ánodo de aluminio a medida que va creciendo la película de óxido. La interfase metal/óxido va cambiando continuamente mientras consume el sustrato y va empujando las capas de óxido recién formadas hacia afuera de la interfase. Cuando se va formando la capa de óxido ocurre migración de iones aluminio (Al^{3+}) provenientes del metal, y atraviesan el óxido que se va formando, hasta llegar a la interfase con el electrólito. Por otra parte, ocurre una migración hacia adentro de aniones oxido (O^{2-}) provenientes del electrólito hacia el metal.

El óxido de aluminio anódico que se forma no tiene morfología de óxido de aluminio mineral conocido como corindón o ninguna fase cristalina de Al_2O_3 . Sino que se encuentra en la forma de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Runge, 2018a).

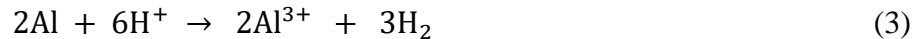
La reacción fundamental para la oxidación anódica del aluminio se presenta en la ecuación (1).



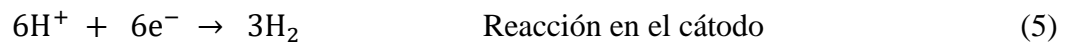
En la forma iónica la reacción es:



Cuando se elimina el O^{2-} de ambos lados de la ecuación (2) entonces resulta:



Como muestran las reacciones, la anodización puede ocurrir en cualquier medio ácido. Si expresamos la reacción electroquímica en términos de las semiceldas quedarían de la siguiente manera:

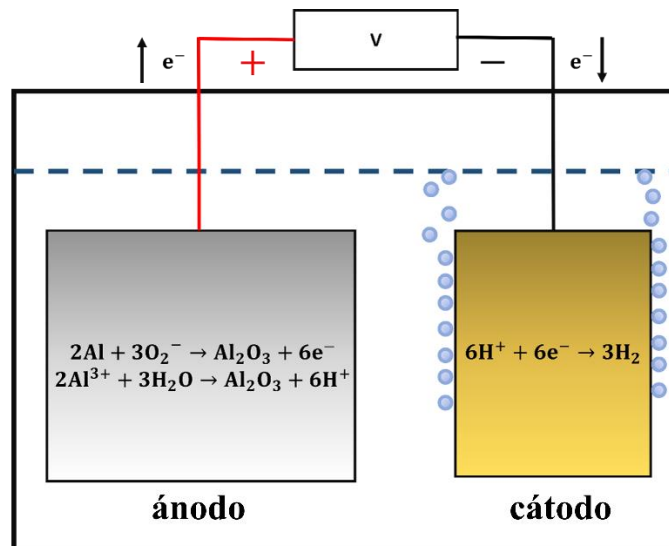


La Ecuación (4) se le conoce como reacción anódica, ya que es una reacción de oxidación en la cual la valencia del aluminio incrementa de 0 a +3 liberando electrones (e^-), mientras que la Ecuación (5) ocurre en la superficie del cátodo y se le conoce como reacción catódica, es una reacción de reducción en la que la carga del hidrógeno pasa de +1 a 0, y por ende consume electrones (Runge, 2018).

La mayoría de los electrones que vienen de la fuente son consumidos por iones de hidrogeno y estos migran al cátodo y ahí se convierten en hidrogeno gaseoso en lo que se conoce como la electrolisis en la solución acuosa. El resto de los electrones son atraídos hacia la superficie del ánodo donde está distribuida la carga positiva (Runge, 2018). Las reacciones secundarias que ocurren en la interfase metal/óxido y óxido/electrolito serán discutidas con detalle más adelante. En la figura (1) está representada las reacciones de oxidación y reducción simplificadas que ocurren en las superficies de los electrodos.

Figura 1

Reacciones de oxidación y reducción que ocurren en las superficies de los electrodos.



2.2. Tipos de óxido de aluminio anódico

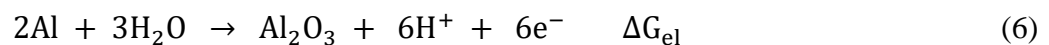
Cuando se habla de anodización del aluminio en electrolitos acuosos, se refiere a dos tipos de morfologías que presentan las superficies del óxido, estas morfologías son las películas de óxido porosas y las películas de óxido compactas no porosas también conocida como tipo barrera. Obtener películas porosas o compactas depende de la naturaleza química del electrolito (Despić, 1985; Keller et al., 1953). Si se utiliza un electrolito neutro (pH 5-7) se pueden formar películas de óxido compactas, debido a que en este rango de pH el óxido de aluminio es insoluble (Lee & Park, 2014). Como ejemplos de electrolitos neutros se han utilizado disoluciones acuosas con iones borato, oxalato, citrato, fosfato, tungstato, entre otros (Thompson, 1997). Por otra parte, es posible obtener películas de aluminio porosas cuando se utiliza electrolitos más ácidos (pH < 5) en los cuales el óxido de aluminio es ligeramente soluble, tales como el ácido selénico (Nishinaga et al., 2013), sulfúrico (Kape, 1961), oxálico (Kape, 1961), fosfórico (Furieux et al., 1989), crómico (Thompson & Wood, 1981), malónico (Lee et al., 2006), tartárico (Chu et al., 2006), cítrico (Ono et al., 2005), entre otros.

En el caso de las películas de óxido compactas, cuando se forman en condiciones potencioestáticas o potencial constante, la densidad de corriente va disminuyendo exponencialmente en el tiempo. También la velocidad de crecimiento del grosor del óxido va disminuyendo, lo cual hace que haya un límite de grosor obtenible para estas películas no porosas (Lee & Park, 2014).

Actualmente se sabe que las películas porosas tienen una pared compacta de óxido al fondo del poro que constituye la interfaz óxido/metal. Se ha encontrado que el grosor de esta barrera de óxido se mantiene constante para cada sistema de anodizado (tipo de electrolito y su concentración, voltaje aplicado, etc), también se reportó que el grosor depende linealmente del voltaje aplicado por ejemplo $\sim 1.3 \text{ nm/V}$ para Al_2O_3 en solución de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Lee et al., 2006). Cuando se fabrican películas de óxido porosas en condiciones potencioestáticas, la densidad de corriente se mantiene constante en un cierto rango de valores de tiempo debido a que el grosor de la capa de barrera se mantiene constante. El grosor obtenible de las películas de óxido porosas depende del total de carga aplicada es decir el tiempo de anodización durante la reacción electroquímica (Lee & Park, 2014).

2.3. Análisis termodinámico.

Un criterio importante para la formación de estructuras de óxido porosas es que ocurran dos reacciones en el mismo ánodo; una reacción para la formación anódica electroquímica del óxido (Al_2O_3) y la otra reacción para la disolución química del mismo óxido, en el electrolito (Macak et al., 2007).



La Ecuación (6) es una reacción electroquímica de oxidación que ocurre en el ánodo. El cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG_f) para esta reacción obedece la ecuación de Nerst y es función del potencial de electrodo.

$$\Delta G_{el} = -nFE \quad (8)$$

En la ecuación (8), n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday (96500 Coulombs por equivalente), E es el potencial del electrodo, el cual es directamente proporcional al potencial aplicado U (M. Wang et al., 2012).

Dentro de una celda electroquímica, la mayoría del voltaje que se aplica se consume en la diferencia de potencial IxR (corriente-resistencia) del medio conductor y relativamente una pequeña fracción del voltaje aplicado constituye la polarización entre los electrodos. El valor absoluto del potencial de un electrodo aumenta cuando se aumenta el voltaje aplicado. Cuando se hace un análisis no cuantitativo se puede usar el valor de voltaje aplicado, el cual es un parámetro experimental, en lugar del valor de potencial de electrodo el cual es un parámetro intrínseco que determina el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG_{el}) en la reacción electroquímica. Por otra parte, la ecuación (7) es una reacción química y el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG_{ch}) es un valor constante independiente del voltaje aplicado (M. Wang, 2012).

A partir de las dos reacciones principales que ocurren en el ánodo de formación y disolución del óxido de aluminio pueden ocurrir tres posibles escenarios dependiendo del cambio en la energía libre de Gibbs.

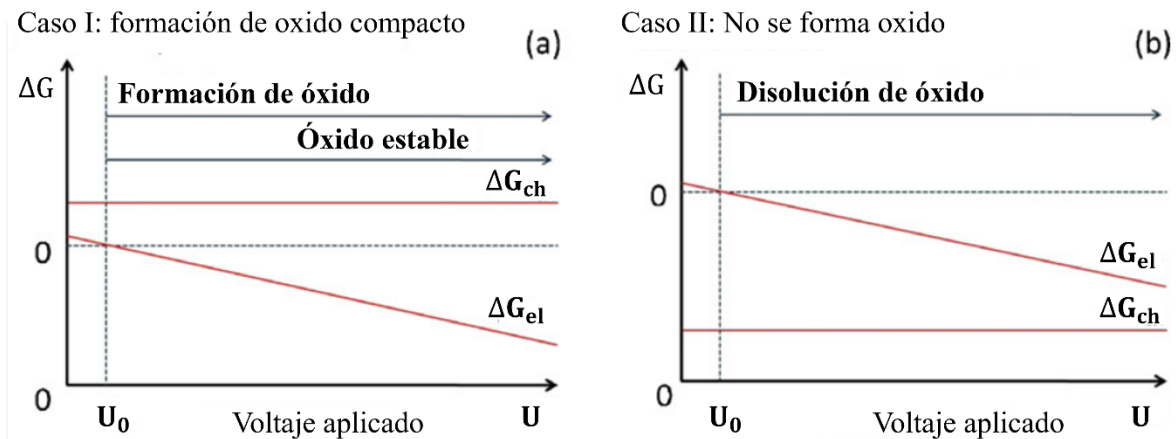
En el primer caso, cuando $\Delta G_{ch} > 0$ y su valor siempre es mayor que ΔG_{el} , entonces la reacción de disolución del óxido no ocurre y solo ocurre la reacción de formación del óxido. Como consecuencia se forma la película de óxido compacta no porosa. La película compacta es estable en el electrolito cuando $U > U_0$ (más precisamente cuando $E > E_0$), donde U_0 es el valor

crítico de voltaje aplicado sobre el cual se forma el óxido mediante la ecuación (6). Un ejemplo de esta condición es la formación de una película compacta de Al_2O_3 formado por anodización usando tartrato de amonio como electrolito (Furneaux et al., 1978).

Para el segundo caso, se puede tener la situación cuando $\Delta G_{\text{ch}} < \Delta G_{\text{el}}$ (dentro de un rango de voltaje aplicado). En este caso el óxido de aluminio formado anódicamente es inestable y se disuelve instantáneamente en la solución electrolítica, dejando una superficie metálica porosa. Un ejemplo de este caso es la formación de superficies porosas de silicio por anodización en solución acuosa de HF (Christophersen et al., 2000; Vial et al., 1992).

Figura 2

Análisis termodinámico de los cambios en la energía libre de Gibbs para la formación anódica (ΔG_{el}) y para la disolución del óxido (ΔG_{ch}) en función del voltaje aplicado



Nota. Ilustra la condición en la que únicamente ocurre la reacción de formación de óxido formando una película compacta; (b) expresa la condición en la que la disolución del óxido es dominante pudiendo dejar una superficie metálica porosa. Imagen adaptada de *A unified thermodynamic theory for the formation of anodized metal oxide structures*, *Electrochim. Acta*, (M. Wang et al., 2012).

El tercer caso es representado gráficamente en la figura (3) donde las líneas correspondientes a ΔG_{ch} y ΔG_{el} se cruzan en un punto determinado. En este caso el eje que corresponde al voltaje aplicado se divide en tres regiones a causa de dos valores críticos. U_0 es el voltaje aplicado en el que $\Delta G_{el} = 0$, en otras palabras, el voltaje requerido para que la reacción de formación ocurra. U^* es el voltaje aplicado en el cual $\Delta G_f = \Delta G_d$.

En la región I, donde $U < U_0$, encontramos que el óxido no se puede formar por anodización porque $\Delta G_{el} > 0$. El óxido que se haya podido formar naturalmente en la superficie se va a disolver porque $\Delta G_{ch} < 0$. Además, el metal se puede llegar a disolver directamente en el electrolito si se inicia la anodización.

En la región II, tenemos que $U_0 \leq U < U^*$, en estas condiciones se puede formar el óxido, pero se vuelve inestable debido a que la reacción de disolución prevalece. En otras palabras, el Al_2O_3 se va a disolver rápidamente en la solución electrolítica.

En la región III, es la condición en que $U > U^*$, el óxido se puede formar por anodización y es estable sin disolverse en el electrolito durante la anodización. En otras palabras, el óxido es protegido por el voltaje de anodización aplicado en contra de la reacción de disolución.

Figura 3

Análisis termodinámico cuando se forma la membrana nanoporosa.

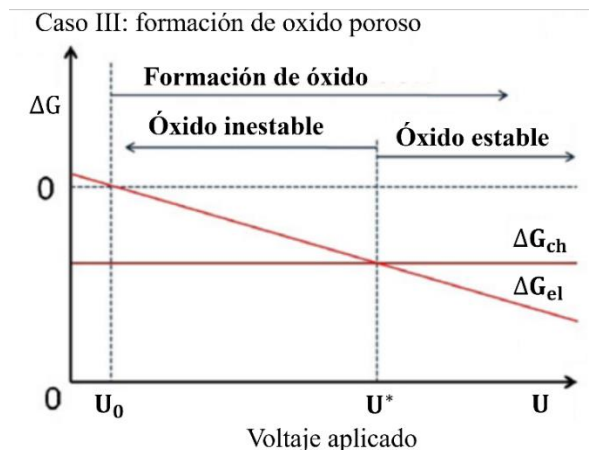


Tabla 1.

Algunas reacciones de formación electroquímica y disolución química del óxido de aluminio.

Formación de Al ₂ O ₃	Disolución de Al ₂ O ₃	Electro lito	ΔG _{ch} ⁰ KJ/mol
Formación de óxido compacto			
2Al + 3H ₂ O → Al ₂ O ₃ + 6H ⁺ + 6e ⁻	Al ₂ O ₃ + 6H ₃ BO ₃ + 3H ₂ O → 2Al ³⁺ + 6B(OH) ₄ ⁻	H ₃ BO ₃	197,63
2Al + 3H ₂ O → Al ₂ O ₃ + 6H ⁺ + 6e ⁻	Al ₂ O ₃ + 2H ₂ B ₄ O ₇ → 2Al ³⁺ + 3B ₄ O ₇ ²⁻ + 2H ₂ O	H ₂ B ₄ O ₇	227,04
2Al + 3H ₂ O → Al ₂ O ₃ + 6H ⁺ + 6e ⁻	Al ₂ O ₃ + 3C ₄ H ₆ O ₆ → 2Al ³⁺ + 3C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻ + 3H ₂ O	C ₄ H ₆ O ₆	
Formación de óxido poroso			
2Al + 3H ₂ O → Al ₂ O ₃ + 6H ⁺ + 6e ⁻	Al ₂ O ₃ + 3H ₂ SO ₄ → 2Al ³⁺ + 3SO ₄ ²⁻ + 3H ₂ O	H ₂ SO ₄	-118,13
2Al + 3H ₂ O → Al ₂ O ₃ + 6H ⁺ + 6e ⁻	Al ₂ O ₃ + 3H ₂ C ₂ O ₄ → 2Al ³⁺ + 3C ₂ O ₄ ²⁻ + 3H ₂ O	H ₂ C ₂ O ₄	-118,14

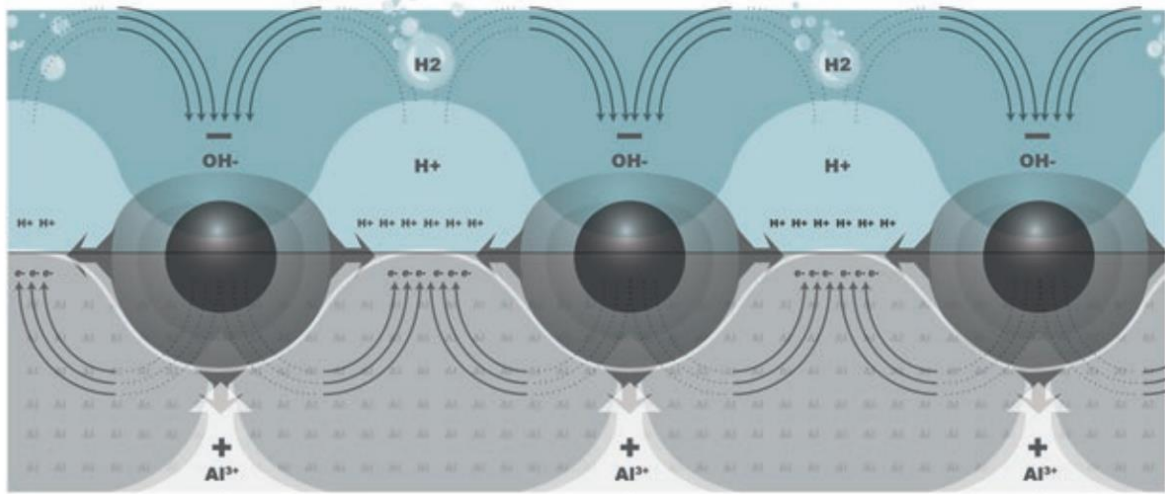
Para que el proceso de anodización ocurra es necesario que la superficie del metal (aluminio) tenga una carga neta positiva. La estructura cristalina del aluminio es cúbica centrada en las caras (FCC). El aluminio tiene cargas libres que son capaces de moverse, ya que algunos electrones no están confinados a un átomo en particular. Por otra parte, hay otros electrones que

están fuertemente confinados en nubes electrónicas que funcionan como enlaces en los intersticios o “brazos” de la estructura FCC. Cuando se aplica un campo eléctrico al aluminio, las nubes electrónicas que constituyen estos enlaces se distorsionan de una vez y se empiezan a comportar como un dipolo, de manera que se mantiene una neutralidad en el volumen interno del sustrato metálico, mientras que la superficie se forma una carga neta positiva o negativa. En el caso de la anodización, las cargas del aluminio se distorsionan y se orientan para producir una neutralidad en el interior del sustrato, pero se genera polarización en la superficie y se forma una densidad de carga ordenada compuesta de muchas cargas positivas discretas y uniformemente espaciadas sobre la superficie (Runge, 2018).

Cuando se aplica la corriente al sistema, se crea una polarización en la superficie del ánodo durante la anodización, los iones de aluminio libres dentro de la red metálica salen a la superficie y se forman nodos de Al^{3+} uniformemente espaciados y simétricos respecto el uno al otro. Al mismo tiempo, salen electrones de la superficie directo al medio electrolítico causando electrolisis (Runge, 2018). No todos los electrones tienen la energía para escapar de la superficie positiva del ánodo porque hay muchos iones metálicos Al^{3+} . Entonces los electrones terminan oscilando sobre la superficie positiva produciendo una onda de densidad de carga en la interfase $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$, complementaria a los nodos de Al^{3+} en la superficie.

Figura 4

Efectos de la polarización de la superficie del ánodo de aluminio



Nota. Imagen tomada de *The Metallurgy of Anodizing Aluminum*, por M. Runge, 2018. Springer.

Cuando ocurre la electrolisis de las moléculas de agua que componen el electrolito, se produce la separación de iones de hidrogeno (H^+) y iones de hidróxido (OH^-). Como consecuencia se produce una carga alternada adyacente a la superficie. El pH varía en diferentes puntos locales dependiendo de la concentración de carga iónica. Por ejemplo, la concentración de iones OH^- produce un pH mas alto adyacente a donde se concentran los iones de aluminio (Al^{3+}). Gracias a esto, se permite la formación de óxido estable en el electrolito ácido.

Los electrones que salen de la superficie reaccionan con el agua a través de la ecuación:



Cuando se forman áreas periódicas donde se localizan los iones OH^- se producen regiones localizadas donde el pH es más alto, en relación con el pH del electrolito. Al producirse simultáneamente los iones de hidrogeno y de hidróxido en la interfase con el sustrato, se empieza la nucleación de óxido en puntos discretos e igualmente espaciados donde los iones Al^{3+} se han acumulado debido a la polarización mediante la ecuación:

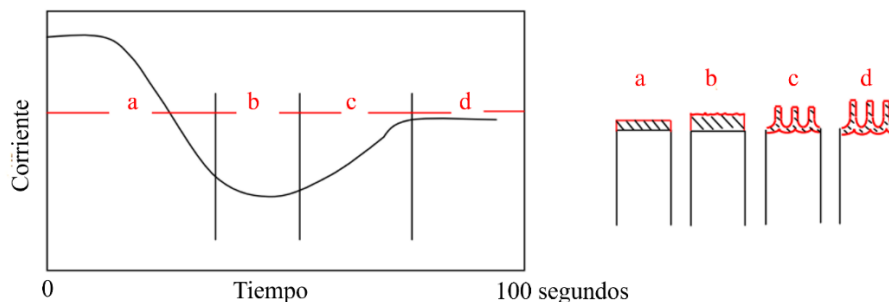


La etapa inicial de la formación de la película de óxido porosa empieza con el crecimiento de una capa continua y compacta, pero debido a que empiezan a migrar los iones Al^{3+} hacia el electrolito se empieza a localizar la carga en forma de caminos iónicos. El campo local va a empezar a concentrarse en estos caminos iónicos y se produce una fuerza de campo de aproximadamente $2,1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ (Xu et al., 1985). Adyacente a estas regiones donde se localiza la carga va a haber regiones donde se disminuye la fuerza del campo y por tanto también disminuye la velocidad de disolución de óxido que es asistida por el campo. A causa de las variaciones locales de la fuerza de campo en la interfase aluminio/óxido se va formando la estructura porosa en la interfase óxido/electrolito. Debido a la concentración de campo eléctrico y corriente iónica en la capa de barrera debajo de los poros formados es que se estabiliza el crecimiento de la película de óxido porosa.

Se debe también tener en cuenta la influencia del voltaje y la corriente aplicados en la formación inicial de la película de óxido. La figura (5) muestra la curva de corriente en función del tiempo durante la formación de los primeros micrómetros de óxido de aluminio durante los primeros 100 segundos. En esta explicación el voltaje es constante durante el proceso de anodización.

Figura 5

Curva de corriente vs tiempo de típica de una anodización de aluminio



En el principio la corriente es alta porque en estos primeros segundos la corriente pasa solamente a través del aluminio metálico. Luego vemos que la corriente empieza a disminuir porque poco a poco se empieza a formar la delgada capa compacta de óxido no poroso (región a en la curva). La capa de óxido compacta tiene más resistencia que el aluminio metálico. A medida que aumenta el grosor de la película compacta, va aumentando la resistencia y por tanto va disminuyendo la corriente como se ve en la curva hasta llegar al mínimo (región b en la curva).

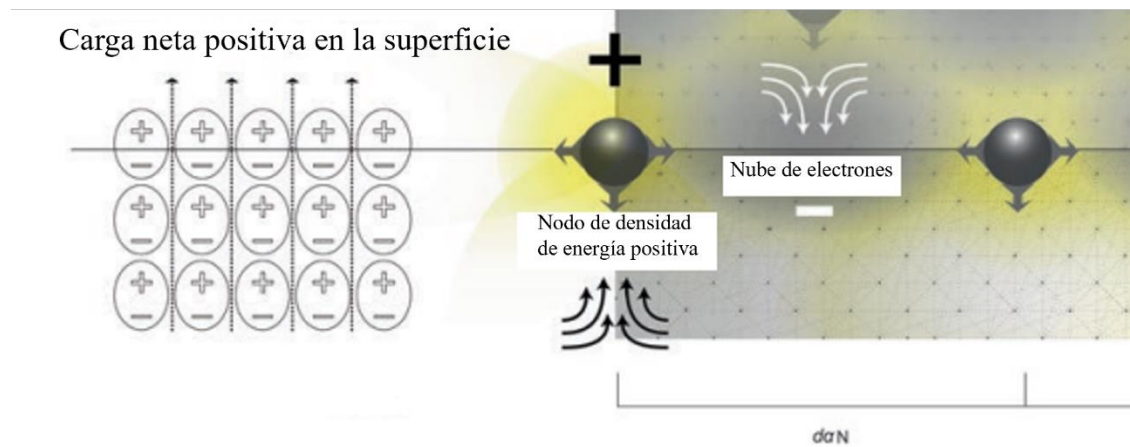
Después de haber llegado a un máximo de resistencia o un mínimo de corriente en la curva, se empieza a haber una tendencia a aumentar la corriente. Este aumento progresivo de la corriente se debe a que se empiezan a formar pequeñas imperfecciones dentro de la película compacta (Keller et al., 1953), las imperfecciones se forman debido a que la carga iónica se empieza a localizar en nodos como una densidad de onda en la superficie y se empiezan a crear caminos que ofrecen menos resistencia dentro de la película óxido, a medida que se van creando estas imperfecciones menos compactas va disminuyendo cada vez más la resistencia y va aumentando la corriente poco a poco.

Considerando la formación de una sola celda o poro en la superficie, después de un cierto tiempo va a empezar la reacción de disolución del óxido en el electrolito, por lo que va a empezar a disminuir el grosor de la capa compacta y la corriente va a fluir hasta el fondo del poro para intentar reparar lo que se va disolviendo. Se empieza a aumentar la temperatura del electrolito y por esto la solución a ser más reactiva y por tanto la velocidad de disolución. Este mecanismo lo que hace es perpetuar la forma del poro una vez que se forma. La corriente se va a empezar a acumular en el fondo del poro lo que hace que aumente la temperatura en estas áreas localizadas y también la disolución del óxido aumenta y la capa de óxido compacta se va a

volver más delgada, entonces la corriente va a aumentar más (región c en la curva). A partir de este punto, se empieza a formar la película de óxido porosa. Después de llegar alcanzar un máximo de corriente, el sistema se empieza a estabilizar con una corriente constante (región d en la curva), la velocidad de formación y disolución de óxido se mantienen estables.

Figura 6

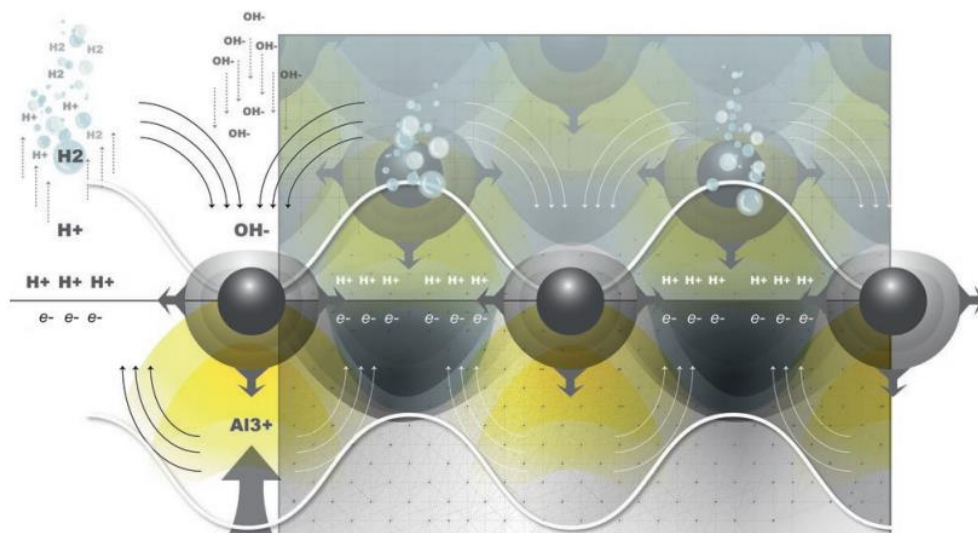
Polarización de la superficie del ánodo



Nota. Imagen tomada de *The Metallurgy of Anodizing Aluminum*, por M. Runge, 2018. Springer.

Figura 7

La polarización de la superficie genera la electrolisis de moléculas de agua



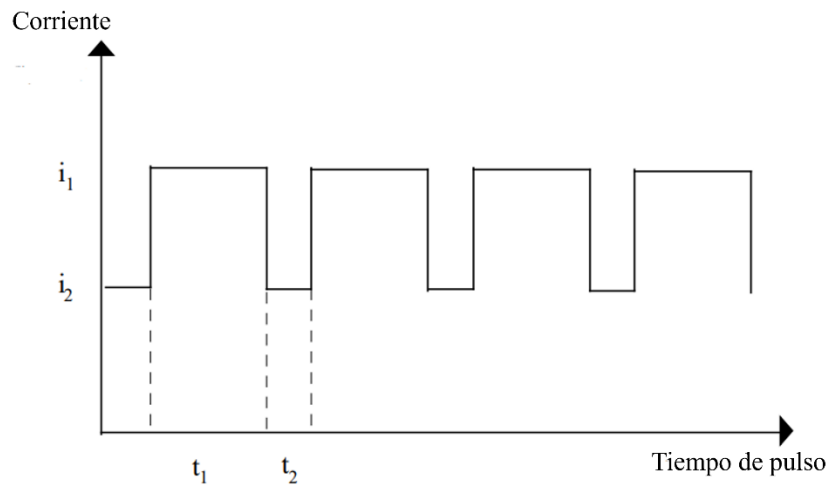
Nota. Imagen tomada de *The Metallurgy of Anodizing Aluminum*, por M. Runge, 2018. Springer.

2.4. Anodización Pulsada

La anodización pulsada fue inventada por Yokoyama et al. (Yokoyama, 1981, 1982). En los primeros experimentos se demostró que cuando se anodiza el aluminio alternando pulsadamente valores altos y bajos de voltaje/corriente, es posible incrementar la resistencia a la corrosión de la superficie de materiales como el aluminio. También demostraron que pueden mejorar la uniformidad en el grosor y reducir el tiempo total del proceso.

Figura 8

Esquema de curva corriente vs tiempo de un sistema de anodización pulsada.



Las técnicas de anodización utilizadas hoy en día para fabricar estructuras nanotubulares son la anodización suave y la anodización dura. La técnica de anodización suave es la más usada para la fabricación de estructuras de óxido de aluminio y en esta se utilizan flujos de corriente entre 2,0 y 10,0 mA/cm², este método normalmente demora más de un día para conseguir estructuras nanoporosas auto ordenadas (Nielsch et al., 2002). Para lograr una fabricación simple y rápida de estructuras de óxido de aluminio con un amplio rango de tamaño de poro, recientemente se ha utilizado la técnica de anodización dura (se utilizan flujos de corriente > 150.0 mA/cm²) para obtener nanoestructuras de óxido de aluminio de aluminio en poco tiempo

(Lee et al., 2006). Sin embargo, el proceso de anodización dura es menos estable debido a una generación excesiva de calor producido por el alto flujo de corriente y voltaje requeridos en esta técnica

En 2008, se reportó por primera vez la fabricación de nanotubos mediante anodización fuerte con pulsos (Lee et al., 2008). Consistió en sumergir aluminio electropulido en 0,3 M H_2SO_4 y también fabricaron una capa continua de óxido compacto mediante anodización suave a 60.0 V. La anodización por pulsos se realizó en condiciones galvanostáticas o de corriente constante los cuales consistieron en densidades de corriente de $3,16 \text{ mA cm}^{-2}$ y $368,0 \text{ mA cm}^{-2}$ de manera intercalada, donde los pulsos de alta corriente proporcionaron crecimiento de la estructura (tubos), mientras que los pulsos de anodización suaves, además de servir para disipar el calor, tenían como objetivo la producción de secciones más débiles en la estructura. Estos puntos más débiles sirvieron para que se diera la separación selectiva de los nanotubos una vez terminado el proceso de anodización. Luego, la muestra se sonicó para producir un coloide con los nanotubos liberados (Lee et al., 2008).

Wang, (2015), utilizó la anodización por pulsos de láminas aluminio para la fabricación de nanotubos de alúmina anódica. En este reporte, se fabricaron nanotubos de óxido de aluminio con una longitud media de $485 \pm 180 \text{ nm}$ y un diámetro exterior de $90 \pm 10 \text{ nm}$ mediante anodización pulsada con ácido sulfúrico 0,3 M y etanol al 10%. Los hallazgos de Wang sugieren que la generación de calor en el fondo del nanoporo por el efecto Joule es un parámetro crucial para la formación optimizada de nanotubos de óxido de aluminio. Gracias a que se comprendió el mecanismo de fabricación de nanotubos se pudo fabricar nanotubos de alúmina ultracortos al reducir la duración de anodización fuerte a 1 segundo y usando etanol para mejorar la generación de calor por efecto Joule (Y. Wang, Santos, et al., 2015).

Desde que se inventó el proceso de anodización pulsada se han realizado muchos avances y encontrado utilidades para generar nanoestructuras en diferentes campos de la ingeniería de materiales. Se ha utilizado la anodización pulsada para fabricar membranas, nanotubos, micro y nanopartículas, e incluso nano estructuras tridimensionales (Domagalski et al., 2021).

Las aplicaciones a las nanoestructuras producidas a partir de la anodización pulsada van desde estructuras fotónicas como filtros ópticos (Santos et al., 2016), Caracterización de cristales líquidos ferroeléctricos termotrópicos (Busch et al., 2017), monitorización en tiempo real de la interacción de iones pesados con proteínas humanas (Law et al., 2018). También se han encontrado aplicaciones como sensores, como matriz de nanopartículas de Au sobre nanotubos de óxido de aluminio para la detección SERS de hemoglobina (Malinovskis et al., 2019), compositos de grafeno y nanotubos de alúmina para detección SERS (Aguilar-Pujol et al., 2020), biosensor basado en espectroscopia de reflectancia para la determinación de tripsina (Amouzadeh Tabrizi et al., 2020a), Determinación de Pb^{2+} con ADNzimas (Amouzadeh Tabrizi et al., 2020b).

Otro tipo de aplicaciones son las plantillas de óxido de aluminio anódico para formar otras nanoestructuras, por ejemplo, la fabricación de matrices de nanopuntos de Au 2D con características geométricas para mejorar la fotocatalisis (Lim et al., 2020), superficies nanoestructuradas para fotocatalisis (Hu et al., 2018), fabricación de matrices de Ni para aplicaciones espinotónicas (Salaheldeen et al., 2019), matrices para fabricación de nanocables de Co (García et al., 2015). Otras aplicaciones incluyen membranas para filtración y separación, por ejemplo, membranas fotocatalíticas para la desinfección del agua (Najma et al., 2018), membrana con hidrofobicidad conmutable para la separación selectiva de emulsiones agua/aceite (Cai et al., 2018). Una de las aplicaciones que se está utilizando en el área de la medicina es para

administración de medicamentos, por ejemplo, nanocontenedores sensibles al pH para la liberación sostenida de fármacos (Porta-i-Batalla et al., 2016), sistema de medicación dirigido al estrés autofágico y estrés del retículo endoplásmico (Y. Wang, Kaur, et al., 2015).

3. Marco metodológico.

3.1. Materiales y reactivos.

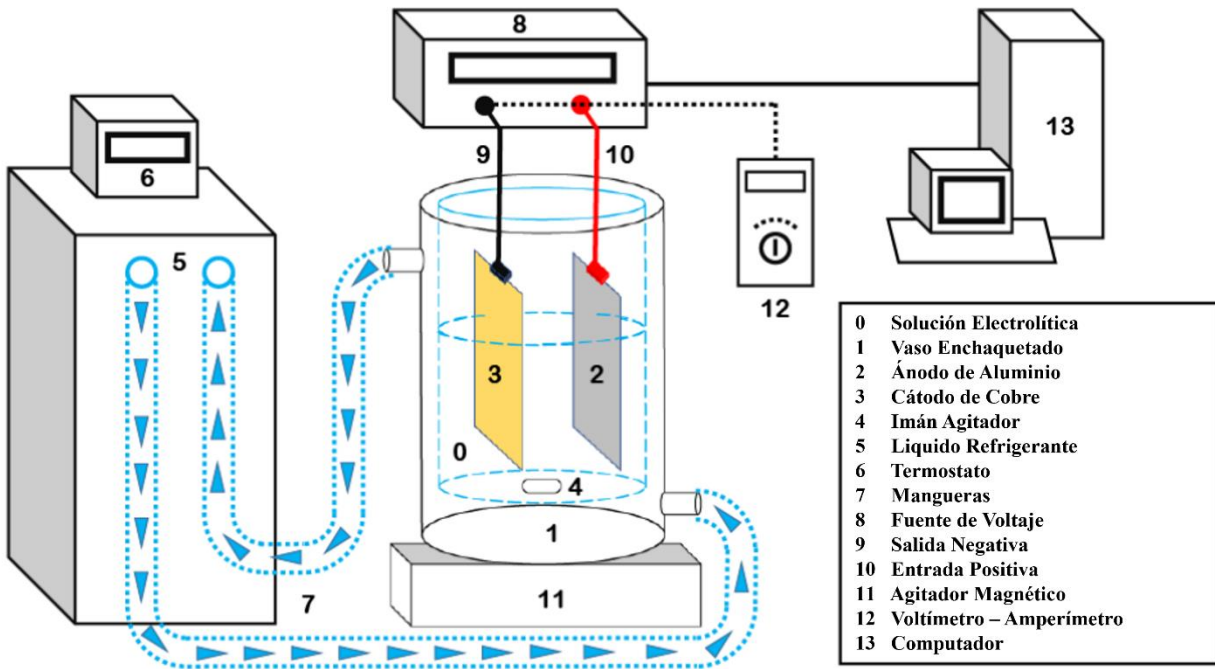
Se utilizaron láminas de aluminio (pureza > 99%) adquiridas comercialmente (Goodfellow Cambridge Limited© Cambridgeshire, Inglaterra). Todas las disoluciones acuosas se prepararon con agua desionizada y reactivos de grado analítico. Las disoluciones empleadas como medio electrolítico contuvieron ácido perclórico (HClO_4 , 70-72%), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95-97%) adquirido, adquiridos de Merck KGaA© (Darmstadt, Hesse, Alemania), ácido oxálico dihidratado ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%) obtenido de PanReac AppliChem ITW Reagents© (Darmstadt, Hesse, Alemania), y y etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96%) adquirido de Suquin Ltda.© (Bucaramanga, Santander, Colombia)

En las disoluciones de tratamiento ácido del sustrato se utilizó ácido orto-fosfórico (H_3PO_4 , 85%) y ácido clorhídrico (HCl , 37%) adquiridos de Merck KGaA© (Darmstadt, Hesse, Alemania), sulfato de cobre (II) pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98%) comprado de Carlo Erba Reagents© (Ródano, Milán, Italia).

3.2.Montaje

Figura 9

Montaje experimental para la anodización



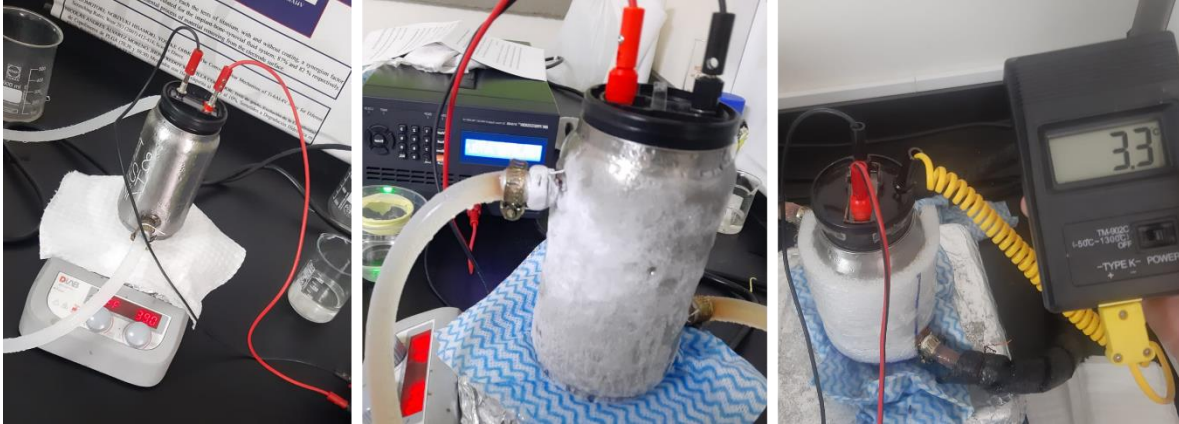
El recipiente que contiene la reacción electrolítica debe estar en contacto con un medio refrigerante para mantener la temperatura constante de aproximadamente 3°C. Durante este proyecto se diseñó un sistema enchaquetado de refrigeración, el cual se realizó adquiriendo un recipiente metálico con doble pared de manera comercial y se le abrieron dos orificios que, con ayuda de soldadura, se fijaron dos racores metálicos para unir dos mangueras para entrada y salida del refrigerante y así poder obtener un sistema de refrigeración continua, tal como se muestra en la figura (9).

Para mantener la temperatura, se utilizó un sistema de refrigeración con termostato (Thermo Scientific, Haake SC150). Adicionalmente, para maximizar la estabilidad de la temperatura y disminuir la transferencia de calor con el exterior, se decidió recubrir la superficie

de las mangueras transportadoras del fluido refrigerante y el vaso enchaquetado con material termoaislante.

Figura 10

Vaso enchaquetado y montaje elaborado durante el proyecto.



La formación de nanocontenedores dependió de la precisión de los equipos que mantenían las variables termodinámicas constantes. Para tener condiciones de corriente o voltaje constantes se utilizó una fuente (Bk Precisión 9184B). También se utilizó un agitador magnético (SCIOLOGEX MS7-H550-Pro) y un sistema de sonicación (Elma LC30H).

El sustrato se conectó al polo positivo de la fuente ya que este actúa como ánodo (Buff, 1857), mientras que el contraelectrodo empleado compuesto de cobre se conectó al polo negativo de la fuente, puesto que actúa como cátodo. Los parámetros de corriente, voltaje y tiempo de anodizado fueron controlados remotamente desde el software de control de la fuente. Adicionalmente se empleó un agitador magnético para mantener la homogeneidad de la disolución electrolítica durante todo el proceso de anodizado.

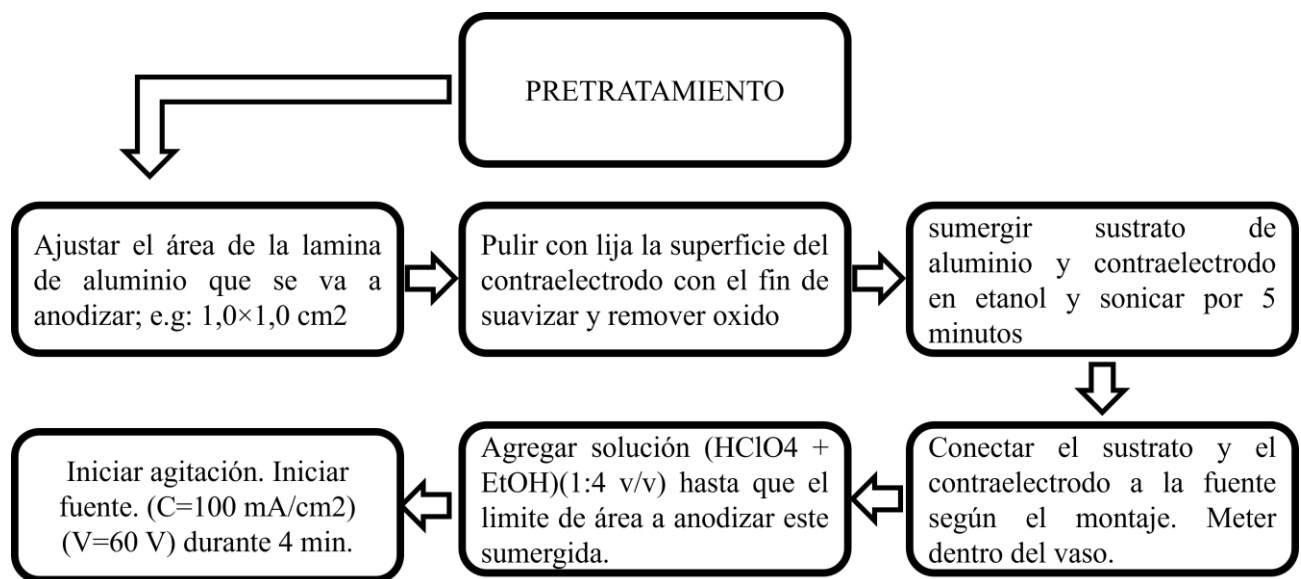
Para el análisis SEM se utilizó un microscopio (ThermoFisher Scientific, FEI Quanta 650 FEG) para el análisis de cinética de crecimiento se utilizó un microscopio convencional (Olympus BX41).

3.3.Pretratamiento.

El sustrato usado como ánodo consistió en laminas recortadas de aluminio (Al) de alta pureza de $1,0 \times 3,0 \text{ cm}^2$, $250 \mu\text{m}$ de espesor, para usar como ánodo, teniendo como objetivo la anodización de solo $1,0 \times 1,0 \text{ cm}^2$ de la superficie del sustrato. Luego durante 5 minutos el sustrato se llevó a sonicación en etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, pureza $>96\%$). Posteriormente se llevó el sustrato a la celda electrolítica y se conectó a la fuente para el electropulido. Durante el proceso se utilizó una mezcla acuosa de ácido perclórico (HClO_4) y etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (1:4, v/v). Las condiciones para lograr el electropulido son galvanostáticas utilizando un flujo de corriente de 100 mA/cm^2 durante 4 minutos a temperatura constante de 3°C . El contraelectrodo consistió en una lámina de cobre de $4,0 \times 2,0 \text{ cm}^2$, al cual se le realizó un pulido mecánico con lija (N° 600) para suavizar su superficie. Todos estos parámetros van acorde al procedimiento descrito en proyectos anteriores (Jiménez, 2019; Nieto, 2019).

Figura 11

Diagrama de flujo para el pretratamiento del sustrato antes de la anodización continua.



3.4. Fabricación membranas nanoporosas continuas

3.4.1. Primera anodización continua

Después de realizar el electropulido, se lavó con agua destilada el sustrato y el contraelectrodo para remover el electrolito de la superficie. Una pistola de calor fue usada para secar el sustrato y el contraelectrodo dejándolos listos para la siguiente etapa que es la anodización continua de dos pasos. Una primera anodización continua se llevó a cabo utilizando la fuente de voltaje (BK Precision) y una solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 0,3 M). Durante el tiempo de anodizado se mantuvo la agitación constante. Las condiciones de anodización fueron potencioestáticas (25 V) a temperatura constante de 3°C durante 10 horas, con el propósito de que se forme un patrón de nanoporos ordenados en la superficie del sustrato para usar como plantilla en la segunda anodización continua, de acuerdo con investigaciones anteriores (Y. Wang, Santos, et al., 2015).

3.4.2. Tratamiento ácido después del primer anodizado continuo.

La membrana del primer anodizado se removió utilizando una mezcla acuosa de ácido crómico (H_2CrO_4) y ácido fosfórico (H_3PO_4 1,8:6; %p/p) a 60°C con agitación durante 40 minutos (Jiménez, 2019). Después de haber notado la eliminación completa de la membrana de óxido de aluminio, se lavó, se secó con la pistola de calor y se dispuso el sustrato para la siguiente anodización continua.

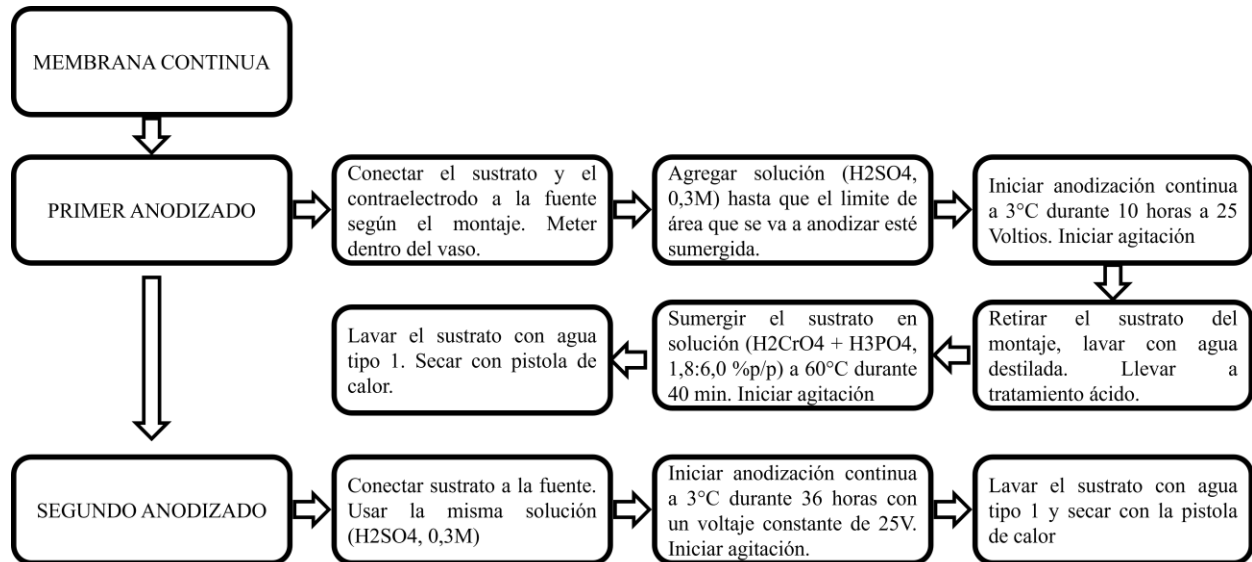
3.4.3. Segunda anodización continua.

Utilizando la fuente de voltaje se realizó la segunda anodización del sustrato con ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 0,3 M) utilizando las mismas condiciones que el primer anodizado, voltaje constante (25 V) a temperatura de 3°C durante 36 horas. El extenso tiempo de anodizado es necesario para que se forme una membrana nanoporosa continua de más de $100\ \mu\text{m}$ de espesor.

El grosor de membrana inicial es esencial para la formación de nanocontenedores en la etapa de anodización pulsada ya que ayuda a disipar el efecto Joule (Y. Wang, Santos, et al., 2015).

Figura 12

Diagrama de flujo de la metodología para la construcción de membrana nanoporosa continua.



3.4.4. Anodización Pulsada

La anodización por pulsos se llevó a cabo utilizando la misma solución electrolítica (H₂SO₄, 0,3 M) con agitación constante y temperatura de 3°C. Para otros experimentos se utilizó una solución electrolítica modificada con etanol (EtOH, 10, 15, 20, %) para favorecer la formación de nanocontenedores individuales (Li et al., 2006). Una diferencia respecto al primer anodizado está en que el proceso se realizó en condiciones galvanostáticas. Se programó la fuente para realizar una serie pulsos de anodización suave ($j_{MA} = 3.26 \text{ mA/cm}^2$; $t_{MA} = 5 \text{ s}$) y anodización fuerte ($j_{HA} = 368.52 \text{ mA/cm}^2$; $t_{HA} = 2 \text{ s}$) durante 30 ciclos con el fin de formar los nanocontenedores o también llamada membrana pulsada (Y. Wang, Santos, et al., 2015).

3.4.5. *Tratamiento posterior a la anodización pulsada*

Una vez obtenida la membrana pulsada, se llevó el sustrato a un segundo tratamiento ácido para eliminar el aluminio metálico en el interior y tener solamente la membrana continua y pulsada hecha de óxido de aluminio. Para esto se utilizó una mezcla acuosa de sulfato de cobre (CuSO_4) y ácido clorhídrico (HCl) (0,2 M:6,1 M). El tiempo de tratamiento ácido duró de 30 a 60 minutos dependiendo de la cantidad de Al metálico que no se oxidó. El sustrato era sacado cuando se veía únicamente la membrana de óxido de aluminio en el fondo de la solución sin manchas rojas del aluminio metálico disolviéndose en el ácido. Este tratamiento se realizó de acuerdo con la literatura (Cepeda, 2018; Jiménez, 2019). Luego de conseguir separar las membranas (membrana continua + membrana pulsada) de óxido de aluminio del aluminio metálico se realizó un proceso de sonicación del sustrato en la matriz ácida para liberar los nanocontenedores de la membrana pulsada y formar un coloide de nanocontenedores libres en solución (Domagalski et al., 2021). Los nanocontenedores en solución se llevaron a unos tubos de centrifugación para poder lavarlos removiendo el ácido sobrenadante y así poderlos recolectar para el análisis SEM.

Figura 13

Procedimientos de tratamiento ácido y centrifugación después de la anodización pulsada.



3.4.6. Caracterización de los nanotubos.

Los nanocontenedores y las superficies de las membranas pulsadas fueron caracterizadas por microscopia electrónica de barrido SEM, a una temperatura de 25°C y utilizando el equipo proporcionado por el laboratorio de microscopia de la Universidad Industrial de Santander FEI Quanta 650 FEG® (ThermoFisher Scientific©, Hillsboro, Oregon, EE.UU.) en un rango de 0,5 a 100,0 μm .

4. Resultados y análisis de resultados.

4.1. Anodización.

4.1.1. Anodización continua.

Los resultados de la anodización continua se ven representados en curvas de intensidad de corriente vs el tiempo de anodizado. Debido a que la anodización continua se lleva a cabo en condiciones de potencial constante, la curva de voltaje vs tiempo de anodizado es una línea recta con pendiente cero. Para la anodización continua solo se muestran las curvas de intensidad de corriente.

Figura 14

Curva de primera anodización continúa usando H_2SO_4 (0,3M) como electrólito.

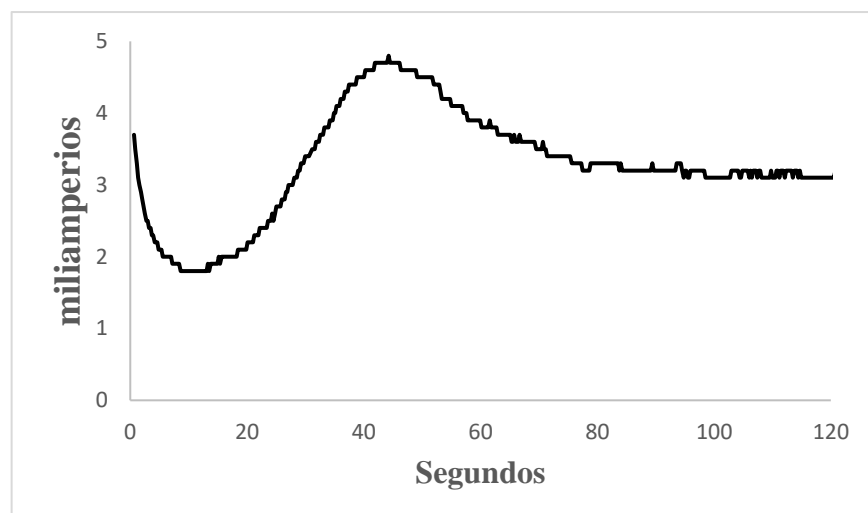
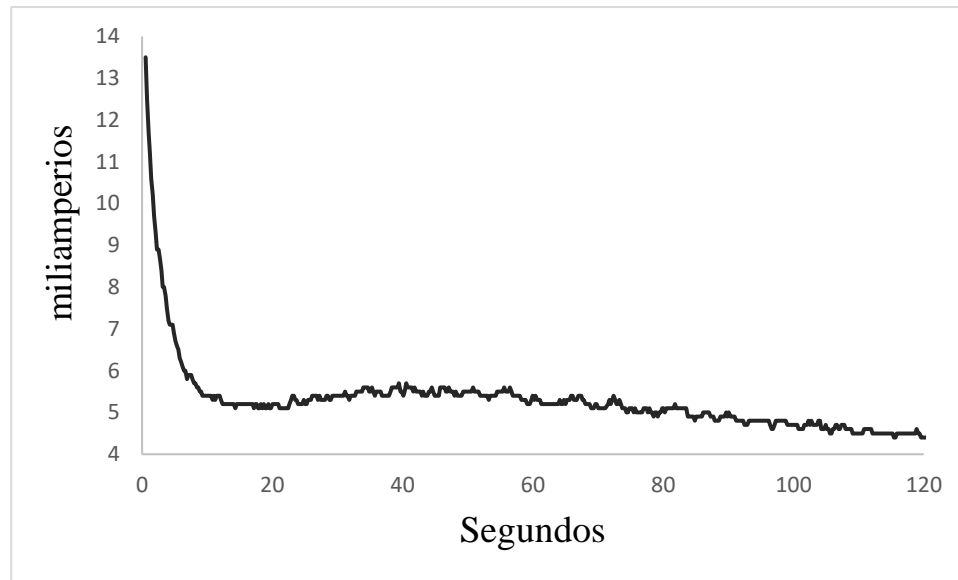


Figura 15

Curva de segunda anodización continua usando H_2SO_4 (0,3M) como electrólito.



Las curvas de anodización continua para el electrólito ácido sulfúrico 0,3 M se muestran en la figura (14 y 15). Las gráficas muestran el comportamiento de la intensidad de corriente en función del tiempo de anodización. El comportamiento observado en las gráficas es el esperado de una anodización en electrólito ácido que permite la disolución parcial del óxido que se va formando (Keller et al., 1953).

La Figura (14) empieza con una pendiente negativa que indica un decaimiento en la intensidad de corriente a través del sistema. Esto pasa ya que en los primeros segundos de anodización se empieza a formar una película continua de óxido lo cual hace que aumente la resistencia hacia el paso de la corriente desde el electrolito hasta el ánodo de aluminio metálico. Posteriormente la curva llega a un mínimo de intensidad de corriente que representa el máximo grosor que alcanza la película continua de óxido inicial. A partir del punto mínimo de intensidad de corriente, hay un incremento representado en una pendiente positiva, esto sucede debido a la formación de porosidades irregulares e imperfecciones en el interior de la película continua de

óxido la cual ahora se va volviendo una membrana porosa irregular haciendo que se creen caminos donde pasa la corriente a través del óxido hacia el aluminio y se ve representado en la disminución de la resistencia y un aumento de la densidad de corriente.

Después de llegar a un máximo de intensidad de corriente, el sistema empieza a estabilizarse en lo que es un equilibrio entre la formación y disolución de la película de óxido poroso dejando una película continua y delgada de óxido en el fondo del poro cuyo grosor es constante (interfase aluminio/óxido) mientras va creciendo el grosor de la membrana porosa de óxido (interfase óxido/electrolito). Ahora la densidad de corriente se va manteniendo estable en lo que es una pendiente cero que representa el crecimiento estable de la membrana porosa durante el tiempo que se le permita o hasta que se acabe el aluminio del ánodo.

La técnica para obtener membranas nanoporosas organizadas y simétricas implica llevar a cabo una segunda anodización en lo que se conoce como anodización en dos pasos. Durante la anodización continua que representa la Figura (14) se forman porosidades irregulares no simétricas durante el crecimiento de la membrana. Esta primera anodización continua es importante porque a pesar de que se forman poros irregulares, al dejar anodizar por más de 20 horas se empiezan a formar poros organizados y simétricos en el fondo del poro. Después de la primera anodización continua, se remueve todo el óxido que se formó en la superficie del sustrato con una mezcla acuosa de ácido crómico (H_2CrO_4) y ácido fosfórico (H_3PO_4) (1,8:6; %p/p) permaneciendo solo la superficie del aluminio metálico con una plantilla de los poros organizados y simétricos.

Después del tratamiento ácido se continua la segunda anodización con voltaje constante de 60V y se obtiene la curva de intensidad de corriente mostrada en la Figura (15). Se puede observar que la curva de la segunda anodización muestra comportamientos similares a la primera

anodización ya que ocurren los mismos fenómenos de formación de película continua inicial y una posterior formación de los poros. Pero ya no se forman poros irregulares debido a que la superficie del metal está configurada con la platilla de los poros organizados de la primera anodización, y esto hace que el proceso sea mucho más estable energéticamente y se formen poros nanoporosos organizados y simétricos. El tiempo que duró la segunda anodización fue de 36 horas para conseguir un grosor superior a los 100 μm . Para conocer este tiempo de anodización fue necesario realizar un seguimiento del crecimiento de las membranas porosas usando ácido sulfúrico como electrolito.

4.1.2. Crecimiento de las membranas

Se hizo un seguimiento de la velocidad de crecimiento de las membranas nanoporosas con el fin de establecer los tiempos de anodización requeridos para alcanzar un grosor de membrana deseado. En este caso, para alcanzar el objetivo de sintetizar los nanocontenedores, era necesario saber cuánto tiempo debía anodizarse continuamente para obtener al menos 100,0 μm de espesor.

El seguimiento de la velocidad de crecimientos se hizo para el segundo anodizado utilizando ácido sulfúrico. Gracias a las mediciones realizadas con el microscopio convencional, y comparando el grosor de membranas con un estándar conocido (lámina de aluminio de 250,0 μm de grosor) fue de utilidad el software ImageJ para comparar el grosor de membrana con una lámina de aluminio estándar (Goodfellow Cambridge Limited© Cambridgeshire, Inglaterra) (250,0 μm) y así hacer hasta 10 mediciones en diferentes regiones del sustrato analizado. Después de calcular un promedio de grosor para las diferentes mediciones a diferentes horas de anodización continua se realizó un ajuste matemático de grosor en función del tiempo y así una gráfica de la velocidad de crecimiento de la segunda anodización.

Figura 16

Imágenes de grosor de membranas continuas obtenidas con microscopio de luz.



Tabla 2

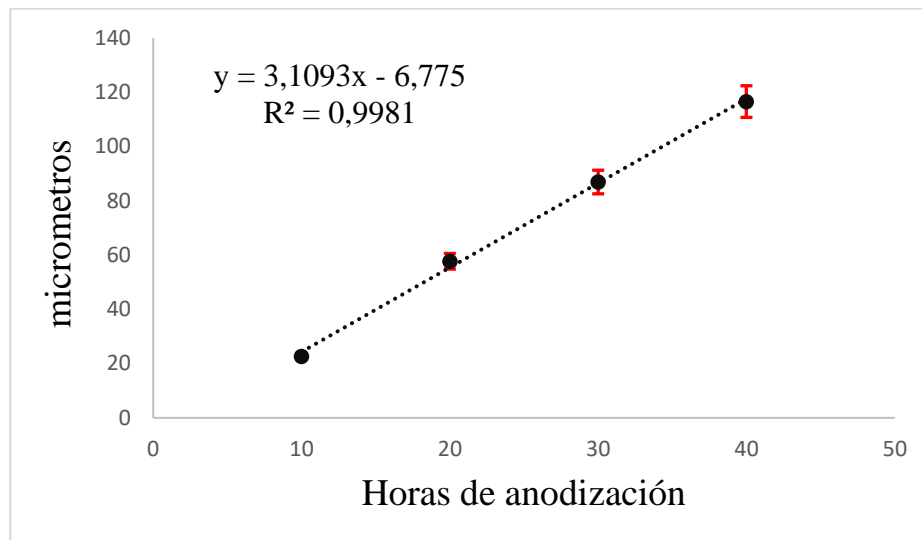
Resultados de medición de grosor de membrana continua.

	10 horas.	20 horas	30 horas	40 horas
Promedio	22,645	57,707	86,908	116,561
	± 3,269 μm	± 5,250 μm	± 4,052 μm	± 7,748 μm

Nota. Se hicieron repetidas mediciones con el fin de tener un valor de grosor promedio.

Figura 17

Representación de la velocidad de crecimiento de membranas nanoporosas en función del tiempo en horas utilizando ácido sulfúrico como electrolito.



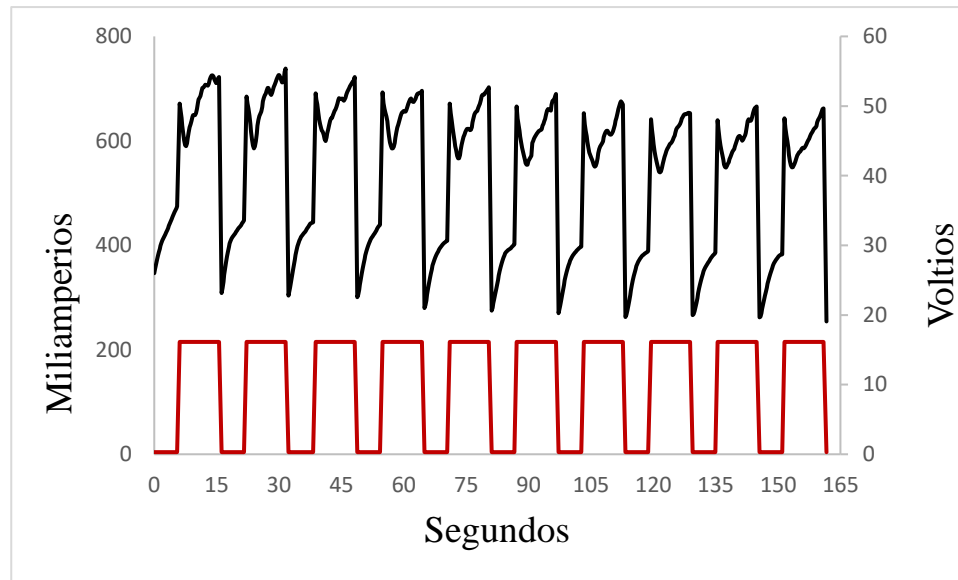
Al estudiar la velocidad de crecimiento de la membrana continua fue posible construir una línea de tendencia cuya ecuación ($y = 3,1093x - 6,775$) permite extrapolar para un valor de grosor de $100 \mu\text{m}$, resultando un tiempo de $34,34$ horas de anodización necesarias según las condiciones del laboratorio para conseguir el grosor de membrana objetivo para el electrolito ácido sulfúrico $0,3 \text{ M}$.

4.1.3. Anodización Pulsada.

La anodización por pulsos se realizó en condiciones galvanostáticas utilizando los valores sugeridos por Santos (2015), que consiste en pulsos de anodización suave ($j_{\text{MA}} = 3,26 \text{ mA/cm}^2$; $t_{\text{MA}} = 5 \text{ s}$) y anodización fuerte ($j_{\text{HA}} = 210,0 \text{ mA/cm}^2$; $t_{\text{HA}} = 10 \text{ s}$) durante 30 ciclos.

Figura 18

Curva de anodización pulsada usando H_2SO_4 (0,3M) como electrolito



Nota. La gráfica superior corresponde al voltaje en función del tiempo y la curva inferior corresponde a la intensidad de corriente que se mantuvo constante en cada etapa de la anodización por pulsos.

Para aumentar la eficiencia de formación de nanocontenedores ordenados se tuvo en cuenta la modificación del electrolito sugerida por Losic el cual utilizó solución electrolítica modificada constituida por ácido sulfúrico (H_2SO_4 0,3 M) adicionando etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, pureza 96%) para tener la solución electrolítica con diferentes concentraciones. Para los experimentos también se utilizó solución de ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 0,3 M) modificado con etanol. Los resultados obtenidos se ven representados en la recuperación de voltaje como un delta de potencial durante el tiempo que dura la anodización fuerte en un ciclo. Debido a que estos valores de recuperación de voltaje son muy variables en cada ciclo, para cada experimento se tuvo en cuenta la curva de anodización fuerte con el delta de voltaje de mayor valor entre todos los ciclos de anodización pulsada. Los resultados se muestran en la tabla (3).

Tabla 3

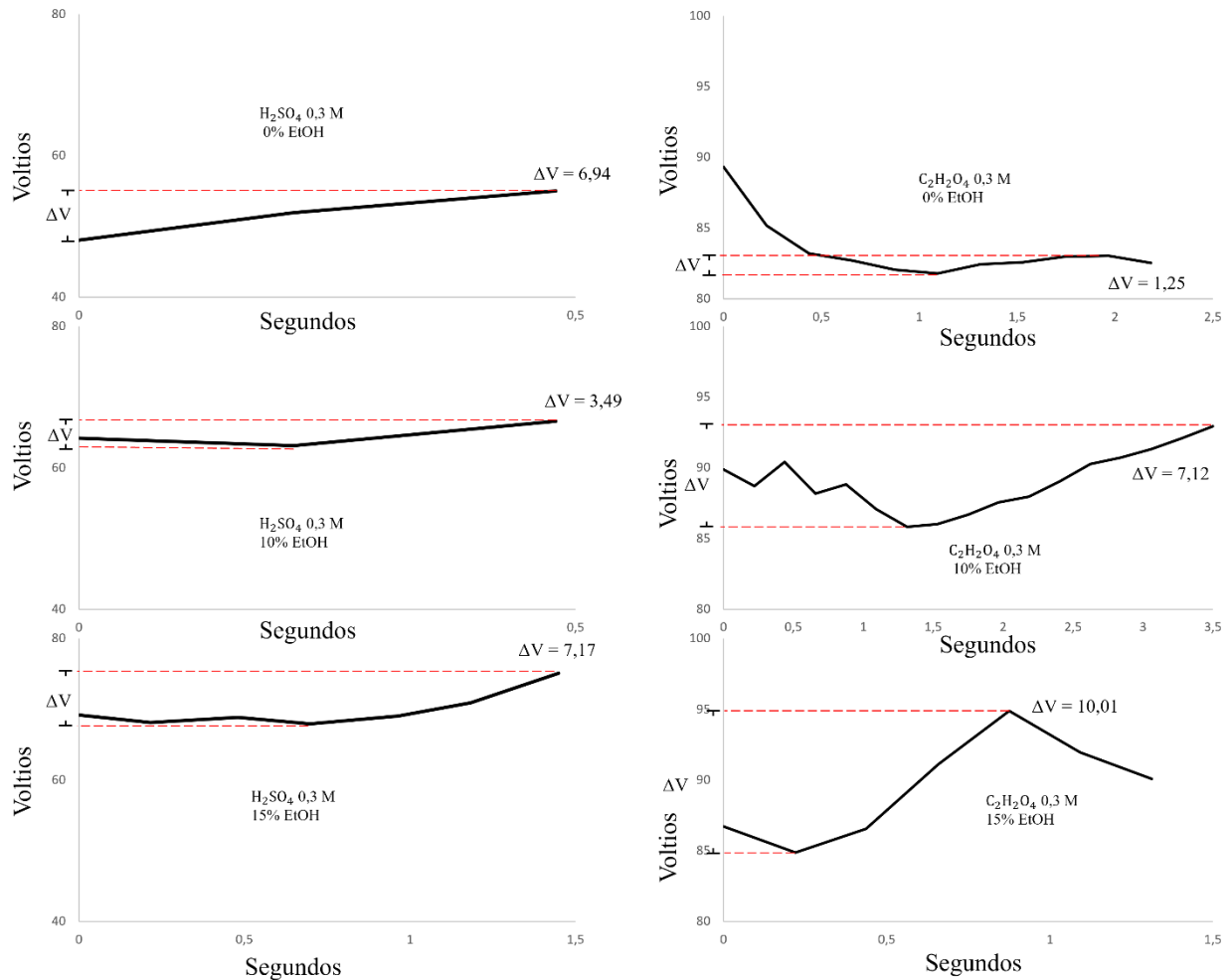
Parámetros de anodización pulsada con electrolito modificado con etanol y resultados de máxima recuperación de voltaje obtenida.

Electrólito	% C ₂ H ₅ OH	Tiempo HA	Corriente HA	Max Voltaje recuperado
H ₂ SO ₄	0 %	1 (s)	368,5 mA	6,94 V
H ₂ SO ₄	10 %	1 (s)	368,5 mA	3,49 V
H ₂ SO ₄	15 %	2 (s)	368,5 mA	7,17 V
C ₂ H ₂ O ₄	0 %	3 (s)	368,5 mA	1,25 V
C ₂ H ₂ O ₄	10 %	4 (s)	368,5 mA	7,12 V
C ₂ H ₂ O ₄	15 %	2 (s)	368,5 mA	10,01 V

Los resultados que se obtuvieron no muestran un comportamiento como el que fue descrito por Santos, (2015). Según mencionan la adición de etanol ayuda en la evolución del efecto Joule al fondo de los nanoporos y se vería representado en una diferencia de potencial mayor en la curva de recuperación de voltaje durante la etapa de anodización fuerte. Sin embargo, al adicionar 10% etanol y dejar el mismo tiempo de anodización fuerte no se observó un aumento en el delta de voltaje, por el contrario, el delta de voltaje fue menor que el ensayo sin modificar el electrolito.

Figura 19

Curvas de anodización fuerte con mayor recuperación de voltaje para distintos electrolitos modificados con etanol.



En el caso de la modificación con 15% etanol si se observó una diferencia ligeramente mayor obteniéndose un máximo de recuperación de voltaje de 7,17 voltios para el electrolito ácido sulfúrico. Debido a que los resultados para la modificación de ácido sulfúrico no siguen una tendencia, es posible que otras variables causen este comportamiento que no concuerda con los resultados expuestos por Santos. Es necesario hacer más estudios de este fenómeno para obtener de manera eficiente nanocontenedores más cortos de la escala de los 500,00 nm.

La modificación del electrolito a base de ácido oxálico si mostró un comportamiento como describía Santos. Al aumentar la concentración de etanol se ve un aumento en la recuperación de voltaje durante la etapa de anodización fuerte. Al comparar el electrolito sin modificar con el que contiene 15% etanol se observa un comportamiento similar al que describió Santos ya que al adicionar etanol permite disminuir el tiempo de anodización de 3 segundos a dos segundos y se obtiene mayor valor de recuperación de voltaje. Sin embargo, esta tendencia no se vio representada en el electrolito con 10% etanol, ya que por el contrario fue necesario aumentar el tiempo de anodización fuerte para tener un aumento de recuperación de voltaje.

A pesar de que los resultados no muestran una tendencia tan clara, se concluyó que la modificación con 15 % etanol es más adecuada para la fabricación de nanocontenedores ultracortos de la escala de 500,00 nm ya que se consiguió la recuperación de voltaje con un tiempo de anodización fuerte de 2 segundos. Los sustratos que fueron tratados con ácido oxálico modificado con 15% etanol fueron elegidos para llevar al análisis SEM para observar la presencia de nanoestructuras.

4.2. Análisis SEM

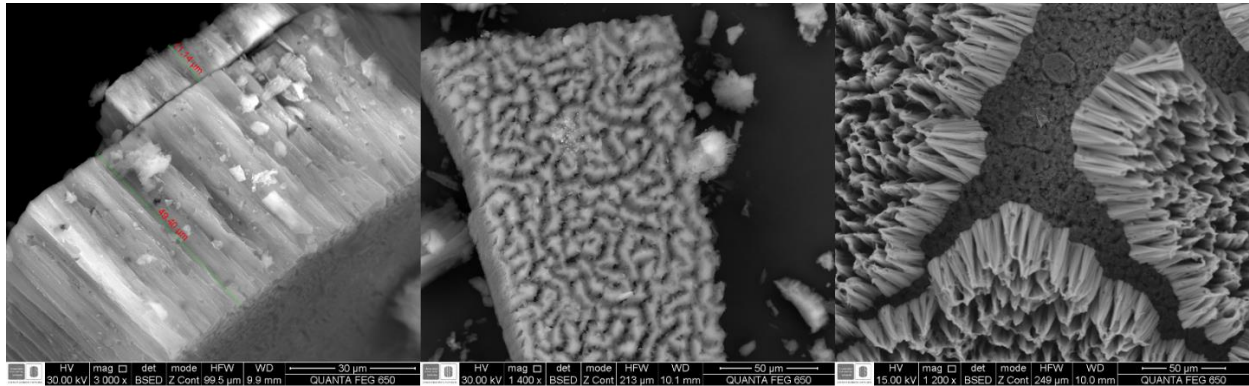
Una vez sintetizadas las membranas de óxido de aluminio, se sometieron los sustratos al tratamiento ácido para eliminar el aluminio metálico restante, después de lavado y secado se llevó a cabo el análisis de microscopía electrónica de barrido para poder caracterizar las superficies e identificar las presencias de nanoestructuras en forma de nanotubos.

4.2.1. Membranas de óxido de aluminio.

El primer análisis SEM fue realizado después de los ensayos preliminares con el fin de observar si los procedimientos y condiciones de reacción que se estaban usando hasta ese punto permitían la formación de membranas nanoporosas y la formación de nanocontenedores.

Figura 20

Imágenes obtenidas por análisis de microscopía electrónica de barrido SEM.

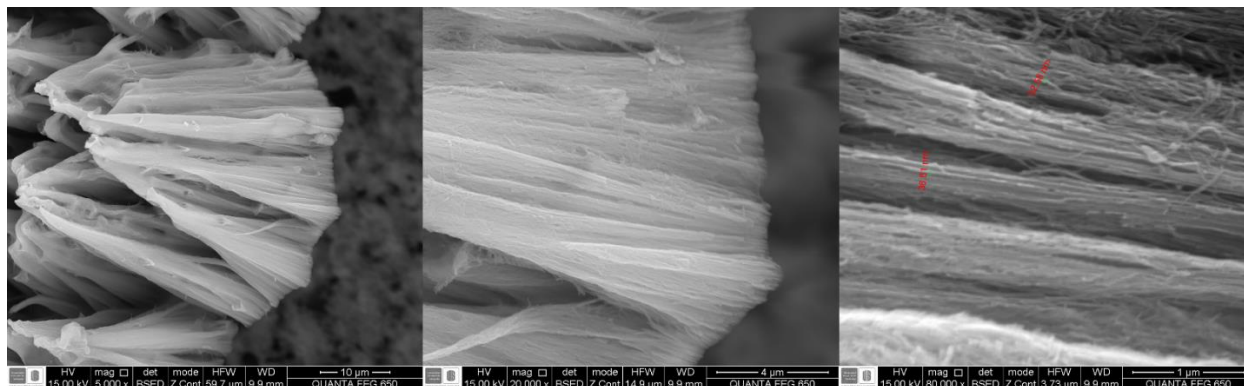


Nota. Resultados de primer análisis SEM. Superficies de membranas nanoporosas de óxido de aluminio construidas utilizando ácido sulfúrico 0,3 M como electrolito.

La Figura (20) muestra los resultados del análisis SEM que se le realizaron a las primeras membranas de óxido de aluminio que se sintetizaron como pruebas preliminares utilizando las condiciones y parámetros sugeridos por Abel Santos y Dusan Losic quienes sugerían un tiempo de anodización continua de 20 horas a 25,0 Voltios, según sus resultados este tiempo era suficiente para obtener una membrana continua de 110 μm (Y. Wang, Santos, et al., 2015). Sin embargo se pudo comprobar que en las condiciones del laboratorio este tiempo de 20 horas no fue suficiente ya que apenas se obtuvo una membrana continua de 49,40 μm que se pudo observar en el primer análisis SEM.

Figura 21

Resultados de primer análisis SEM. Superficies de membranas nanoporosas

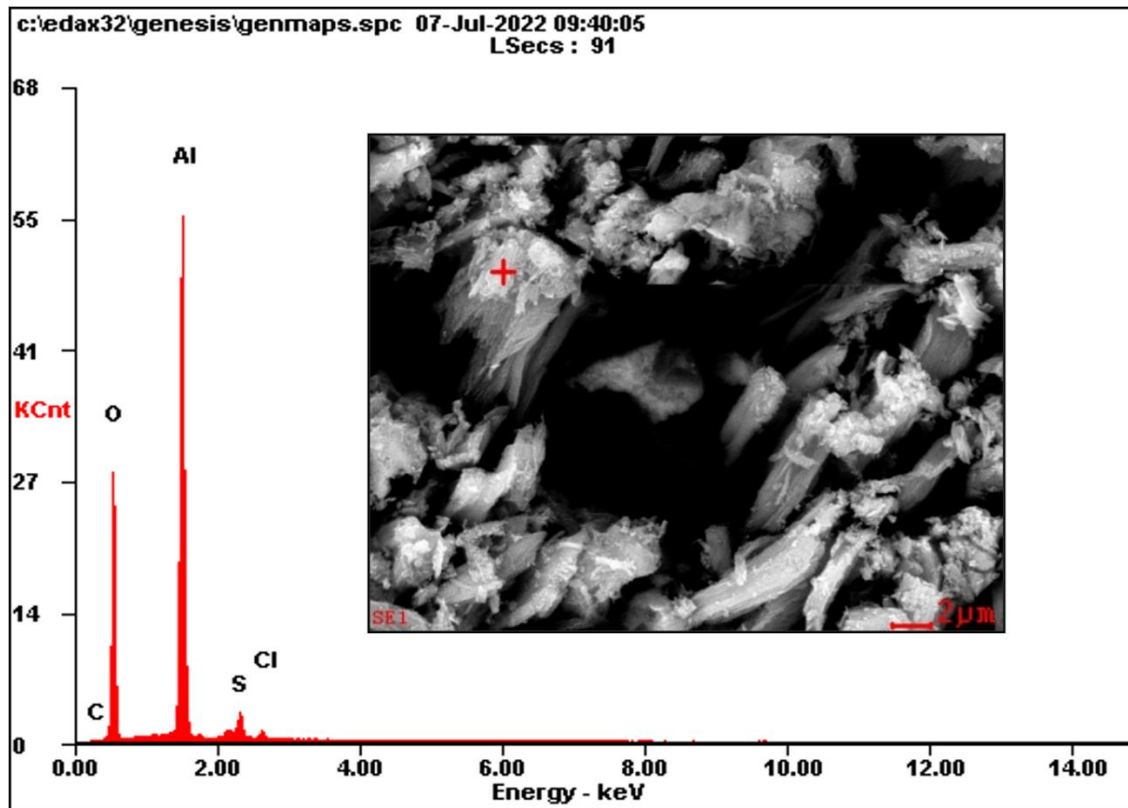


Nota. Superficies de membranas nanoporosas de óxido de aluminio construidas utilizando ácido sulfúrico 0,3 M como electrolito.

Debido a que no se consiguió una membrana continua superior a 100 μm , no se consiguió la formación de nano contenedores cortos en la etapa de anodización pulsada, esto se confirma ya que no se observaron nanoestructuras como se esperaba. En vez de eso se observaron estructuras en forma de nanocables que componían la membrana continua que no alcanzo los 100 μm de grosor. En un artículo publicado en 2010 reportaron la obtención de una estructura similar a la que se observó en la Figura (21) donde los nanocables se aglomeran entre sí en forma de punta. Este fenómeno se puede atribuir a las fuerzas capilares entre los nanocables después que se elimina el aluminio durante el tratamiento acido. Cuando se expone los nanoalambres al ácido se reduce la resistencia a la flexión y hace que se vayan deformando (Sulka et al., 2010).

Figura 22

Análisis de composición elemental en la superficie de la membrana de óxido de aluminio obtenido por el análisis SEM.

**Tabla 4**

Composición elemental de la superficie de la membrana de óxido de aluminio

Elemento	% Peso	% Atómico
CK	0,54	0,94
OK	41,34	54,44
AlK	52,62	41,09
SK	4,15	2,73
ClK	1,36	0,81

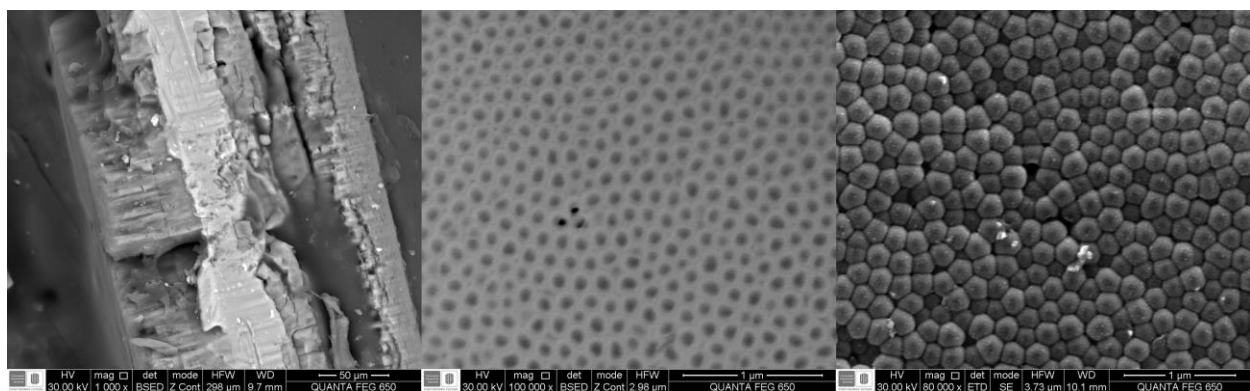
La mayor parte de la composición elemental de la superficie es aluminio y oxígeno lo cual confirma que es en su mayoría óxido de aluminio. Se puede observar una leve presencia de azufre que puede representar contaminación proveniente del electrolito a base de ácido sulfúrico. También se observa una contaminación de cloro que puede provenir del HCl utilizado para remover el aluminio después de la anodización pulsada.

Los resultados obtenidos del primer análisis SEM permitieron concluir que las condiciones de anodizado continuo en las membranas que se utilizó ácido sulfúrico requerían más tiempo de anodizado continuo del sugerido por la literatura para poder alcanzar el grosor de capa inicial de al menos 100 micrómetros.

Se realizó un segundo análisis SEM después de haber estudiado la velocidad de crecimiento y encontrado que se requería un tiempo de al menos 36 horas para obtener un grosor de membrana continua de al menos 100 μm .

Figura 23

Resultados de segundo análisis SEM. Superficies de membranas nanoporosas de óxido de aluminio construidas utilizando ácido oxálico 0,3 M como electrolito.



Los resultados del segundo análisis SEM muestran que las condiciones de reacción permitieron la formación de membranas nanoporosas organizadas como se esperaba. Al analizar las imágenes SEM se concluye que dichas membranas tuvieron un tamaño de poro de 91 ± 9 nm

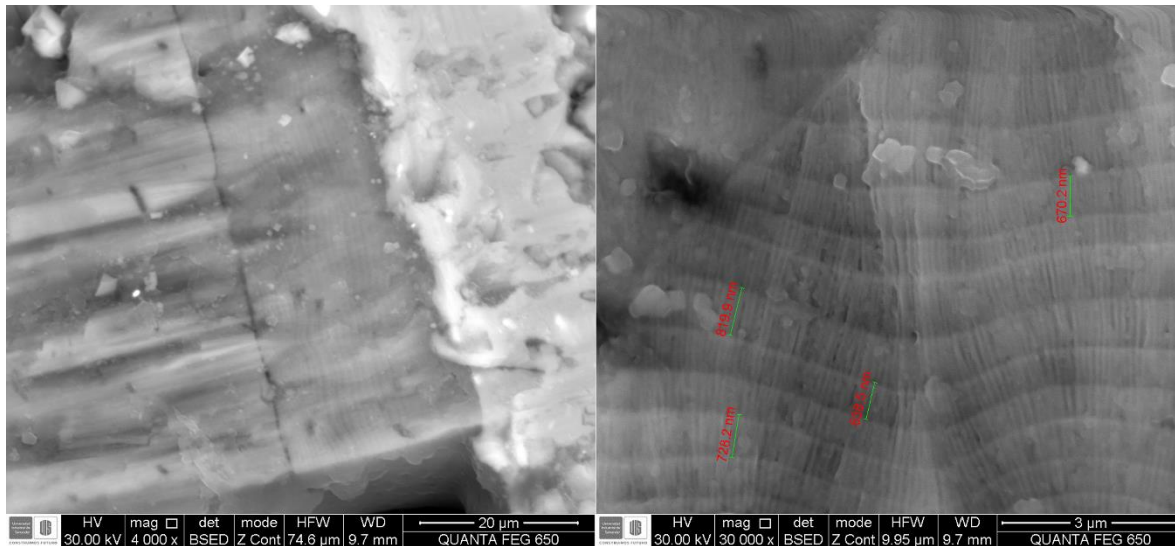
y una distancia interporo de 155 ± 12 nm. Estos resultados concuerdan con valores de distancia interporo de membranas creadas con ácido oxálico que se han reportado la literatura (Cepeda, 2018; Mir et al., 2020).

4.2.2. Nanoestructuras.

En el segundo análisis de microscopía electrónica de barrido se observó la presencia de nanoestructuras formadas producto de la anodización pulsada en los sustratos tratados con ácido oxálico con electrolito modificado con 15% etanol. Los resultados se muestran en la Figura (24).

Figura 24

Resultados de segundo análisis SEM. Nanoestructuras de óxido de aluminio construidas utilizando ácido sulfúrico 0,3 M como electrolito.



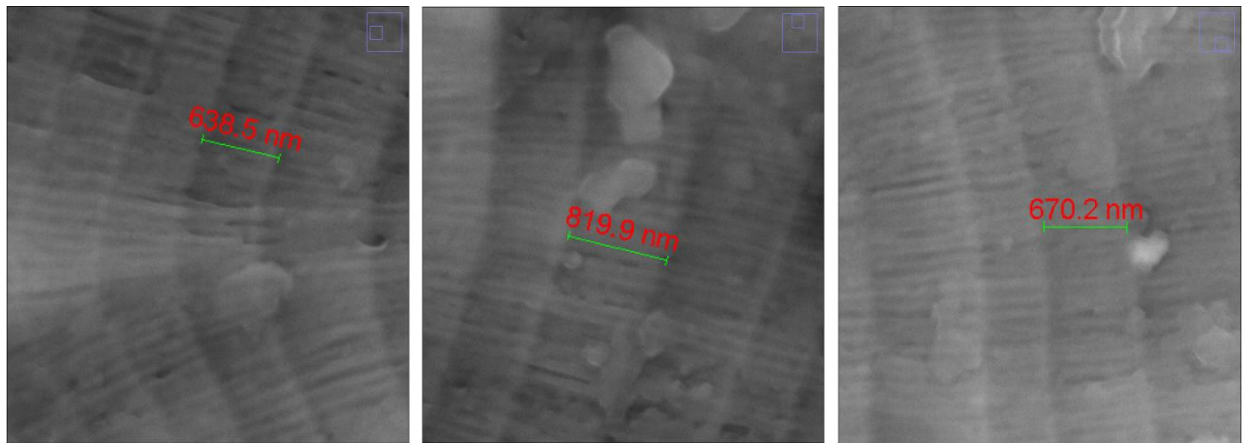
La Figura (25) corresponde a la sección transversal del sustrato sin tratamiento ácido y se puede observar la conjunción entre la membrana formada por anodización continua y justo después la membrana formada por anodización pulsada, la cual por el otro extremo está unida al aluminio metálico lo cual confirma el mecanismo de formación de las estructuras de óxido de aluminio que se forman desde el fondo en lo que es la interfaz metal/óxido hacia afuera en lo que es la interfaz óxido/electrolito. Al hacer una ampliación a la zona de la membrana creada por

pulsos se puede observar un patrón de líneas que separa lo que parece diferentes interfaces o capas de óxido de aluminio. Lo que se ve es la modulación de la pared de los nanocontenedores producto de la anodización por pulsos, en otras palabras, son los nanocontenedores organizados con pared modulada que los separa unos de otros. Estas secciones más delgadas que separan los nanotubos se forman durante el ciclo de anodización suave, mientras que la dimensión longitudinal del nanotubo se forma durante la anodización fuerte.

Al hacer la medición de estas nanoestructuras con el software ImageJ se encuentra que las dimensiones de los nanocontenedores sintetizados son de 664 ± 107 nm. El análisis SEM permitió confirmar la presencia de las nanoestructuras formadas por anodización pulsada.

Figura 25

Nanocontenedores con pared modulada.

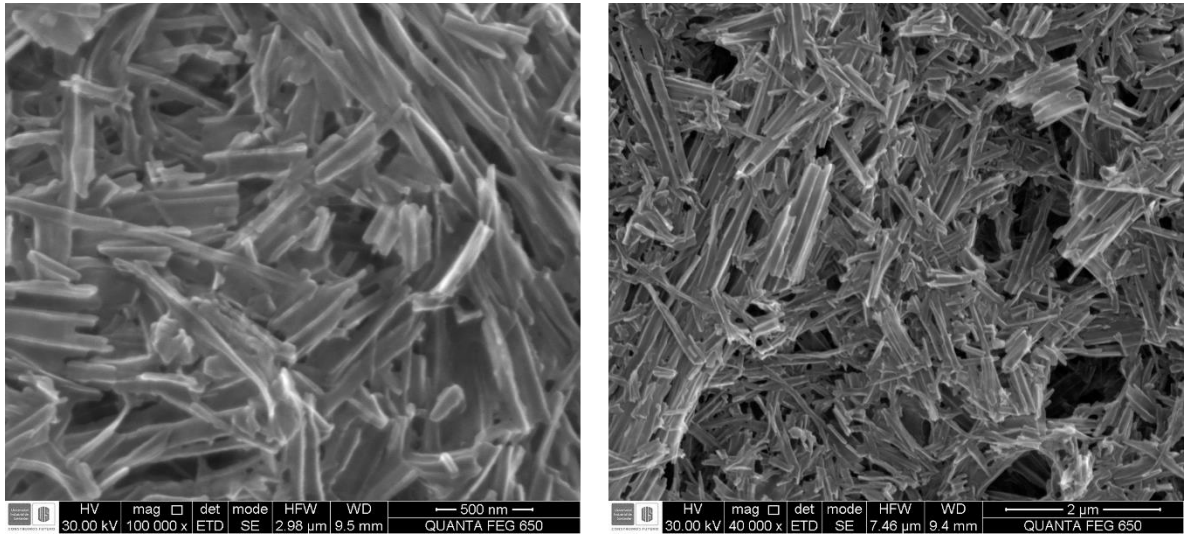


Es necesario aclarar que en la Figura (25) se puede observar una contaminación superficial de un compuesto ajeno a la membrana y al sustrato. Esta contaminación es pegante acrílico que básicamente son polímeros. La causa de esta contaminación se debe a que se utilizó el pegante para fijar el sustrato de manera alineada y perpendicular al porta muestras del equipo de medición SEM y así poder conseguir la imagen de la sección transversal y poder ver los nanocontenedores organizados.

Además de las imágenes de sección transversal también se tomaron imágenes SEM de los nanocontenedores liberados. Para liberarlos se sonicaron las membranas y se recolectaron con ayuda de una centrifuga.

Figura 26

Nanocontenedores liberados después de tratamiento ácido y sonicación.



La Figura (26) muestra el resultado de la liberación de casi todas las membranas construidas por anodización pulsada que se fabricaron a lo largo del proyecto. Lo cual implica que es una mezcla de todos los sustratos y por eso no se ven nanoestructuras homogéneas o iguales, puede concluirse que algunos procesos de tratamiento ácido fueron incompletos y se evidencia en la presencia de clústeres de nanocontenedores no liberados, unos más cortos otras más largos superpuestos unos encima de otros ya que el disolvente de etanol en el que estaban libres se evapora por el vacío de la cámara del equipo de medición SEM. A pesar de esta implicación de nanoestructuras irregulares, es posible identificar la presencia de nanocontenedores individuales liberados producto de la anodización pulsada, lo cual confirma el cumplimiento del objetivo del proyecto de sintetizar nanocontenedores de óxido de aluminio utilizando esta técnica.

5. Conclusiones

La síntesis de nanocontenedores de alúmina se realizó con éxito utilizando la técnica de anodización pulsada. La anodización durante 36 horas con ácido sulfúrico 0,3 M permitió obtener membranas nanoporosas de grosor de más de 100 μm .

La anodización por pulsos se realizó en condiciones de corriente constante utilizando como plantillas las membranas nanoporosas de 100 μm . Se encontró que el electrolito ácido oxálico modificado con 15% etanol generó las condiciones adecuadas para la fabricación de nanocontenedores ultracortos.

El sustrato con los nanocontenedores anclados a la membrana continua fue tratado con disolución $\text{CuSO}_4 + \text{HCl}$. Como resultado el aluminio sobrante fue eliminado del sustrato. Los nanocontenedores fueron liberados por el proceso de sonicación en disolución ácida y lavados con agua desionizada para neutralizar el pH.

El análisis SEM permitió confirmar la presencia de nanocontenedores sintetizados por anodización pulsada. Se encontró que las condiciones de reacción permitieron la modulación de la pared de los nanoporos de manera efectiva para generar nanocontenedores ultracortos individuales con longitud promedio $664 \pm 107 \text{ nm}$.

6. Recomendaciones

Realizar más experimentos modificando la duración del pulso de anodización fuerte puede permitir obtener nanocontenedores de dimensiones específicas.

El tratamiento ácido para remover el aluminio restante del sustrato requiere tiempos muy largos, sin embargo, es muy importante neutralizar el pH de la disolución coloidal. Si se guardan los nanocontenedores en disolución con pH bajo es muy seguro que el óxido de aluminio se disuelva y se pierda por completo los nanocontenedores.

7. Bibliografía

- Aguilar-Pujol, M., Ramírez-Jiménez, R., Xifre-Perez, E., Cortijo-Campos, S., Bartolomé, J., Marsal, L. F., & de Andrés, A. (2020). Supported Ultra-Thin Alumina Membranes with Graphene as Efficient Interference Enhanced Raman Scattering Platforms for Sensing. *Nanomaterials*, *10*(5), 830. <https://doi.org/10.3390/nano10050830>
- Amouzadeh Tabrizi, M., Ferré-Borrull, J., & Marsal, L. F. (2020a). Remote biosensor for the determination of trypsin by using nanoporous anodic alumina as a three-dimensional nanostructured material. *Scientific Reports*, *10*(1), 2356. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-59287-7>
- Amouzadeh Tabrizi, M., Ferré-Borrull, J., & Marsal, L. F. (2020b). Highly sensitive remote biosensor for the determination of lead (II) ions by using nanoporous anodic alumina modified with DNAzyme. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *321*, 128314. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128314>
- Bengough, G. D. , and S. J. M. (1923). *Improved process of protecting surfaces of aluminium of aluminium alloys.*
- Buff, H. Liebigs Ann. Chem. 1857, 3, 265.
- Busch, M., Kityk, A. V., Piecek, W., Hofmann, T., Wallacher, D., Całus, S., Kula, P., Steinhart, M., Eich, M., & Huber, P. (2017). A ferroelectric liquid crystal confined in cylindrical nanopores: reversible smectic layer buckling, enhanced light rotation and extremely fast electro-optically active Goldstone excitations. *Nanoscale*, *9*(48), 19086–19099. <https://doi.org/10.1039/C7NR07273B>
- Cai, Y., Chen, D., Li, N., Xu, Q., Li, H., He, J., & Lu, J. (2018). A smart membrane with antifouling capability and switchable oil wettability for high-efficiency oil/water emulsions

separation. *Journal of Membrane Science*, 555, 69–77.

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.042>

Cepeda, K. (2018). *Fabricación de membranas nanoporosas de alúmina funcionalizadas como membranas de intercambio iónico y estudio de la influencia del diámetro de poro*. Universidad Industrial de Santander .

Christophersen, M., Carstensen, J., Feuerhake, A., & Föll, H. (2000). Crystal orientation and electrolyte dependence for macropore nucleation and stable growth on p-type Si. *Materials Science and Engineering: B*, 69–70, 194–198. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(99\)00262-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00262-7)

Chu, S. Z., Wada, K., Inoue, S., Isogai, M., Katsuta, Y., & Yasumori, A. (2006). Large-Scale Fabrication of Ordered Nanoporous Alumina Films with Arbitrary Pore Intervals by Critical-Potential Anodization. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(9), B384. <https://doi.org/10.1149/1.2218822>

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. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(85\)80034-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(85)80034-6)

Domagalski, J. T., Xifre-Perez, E., & Marsal, L. F. (2021). Recent Advances in Nanoporous Anodic Alumina: Principles, Engineering, and Applications. *Nanomaterials*, 11(2), 430. <https://doi.org/10.3390/nano11020430>

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. <https://doi.org/10.1038/337147a0>

- Furneaux, R. C., Thompson, G. E., & Wood, G. C. (1978). The application of ultramicrotomy to the electronoptical examination of surface films on aluminium. *Corrosion Science*, *18*(10), 853–881. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(78\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0010-938X(78)90009-4)
- Garcia, J., Prida, V. M., Vega, V., Rosa, W. O., Caballero-Flores, R., Iglesias, L., & Hernando, B. (2015). 2D and 3D ordered arrays of Co magnetic nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *383*, 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.165>
- Hu, M., Xing, Z., Cao, Y., Li, Z., Yan, X., Xiu, Z., Zhao, T., Yang, S., & Zhou, W. (2018). Ti³⁺ self-doped mesoporous black TiO₂/SiO₂/g-C₃N₄ sheets heterojunctions as remarkable visible-lightdriven photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, *226*, 499–508. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.069>
- Jiménez, A. (2019). *Diseño y Síntesis de Nanopartículas de Alúmina Porosa y su Evaluación como Nanocontenedores Inteligentes*. Universidad Industrial de Santander .
- Kape, J. M. (1961). Unusual anodizing processes and their practical significance. *Electroplating & Metal Finishing*, *14*, 407–415.
- Keller, F., Hunter, M. S., & Robinson, D. L. (1953). Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum. *Journal of The Electrochemical Society*, *100*(9), 411. <https://doi.org/10.1149/1.2781142>
- Law, C. S., Lim, S. Y., Abell, A. D., & Santos, A. (2018). Real-Time Binding Monitoring between Human Blood Proteins and Heavy Metal Ions in Nanoporous Anodic Alumina Photonic Crystals. *Analytical Chemistry*, *90*(16), 10039–10048. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b02732>

- Lee, W., Ji, R., Gösele, U., & Nielsch, K. (2006). Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nature Materials*, 5(9), 741–747. <https://doi.org/10.1038/nmat1717>
- Lee, W., & Park, S.-J. (2014). Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures. *Chemical Reviews*, 114(15), 7487–7556. <https://doi.org/10.1021/cr500002z>
- Lee, W., Scholz, R., & Gösele, U. (2008). A Continuous Process for Structurally Well-Defined Al₂O₃ Nanotubes Based on Pulse Anodization of Aluminum. *Nano Letters*, 8(8), 2155–2160. <https://doi.org/10.1021/nl080280x>
- Li, Y., Zheng, M., Ma, L., & Shen, W. (2006). Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization. *Nanotechnology*, 17(20), 5101–5105. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/20/010>
- Lim, S. Y., Law, C. S., Bertó-Roselló, F., Liu, L., Markovic, M., Ferré-Borrull, J., Abell, A. D., Voelcker, N. H., Marsal, L. F., & Santos, A. (2020). Tailor-engineered plasmonic single-lattices: harnessing localized surface plasmon resonances for visible-NIR light-enhanced photocatalysis. *Catalysis Science & Technology*, 10(10), 3195–3211. <https://doi.org/10.1039/C9CY02561H>
- Macak, J. M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., & Schmuki, P. (2007). TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11(1–2), 3–18. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.08.004>
- Malinovskis, U., Poplausks, R., Erts, D., Ramser, K., Tamulevičius, S., Tamulevičienė, A., Gu, Y., & Prikulis, J. (2019). High-Density Plasmonic Nanoparticle Arrays Deposited on

- Nanoporous Anodic Alumina Templates for Optical Sensor Applications. *Nanomaterials*, 9(4), 531. <https://doi.org/10.3390/nano9040531>
- Michaelis, A. (2008). *Valve Metal, Si and Ceramic Oxides as Dielectric Films for Passive and Active Electronic Devices* (pp. 1–106). <https://doi.org/10.1002/9783527625307.ch1>
- Mir, M. A., Shah, M. A., & Ganai, P. A. (2020). Nanoporous anodic alumina (NAA) prepared in different electrolytes with different pore sizes for humidity sensing. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(7), 1679–1686. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04683-2>
- Najma, B., Kasi, A. K., Khan Kasi, J., Akbar, A., Bokhari, S. M. A., & Stroe, I. R. (2018). ZnO/AAO photocatalytic membranes for efficient water disinfection: Synthesis, characterization and antibacterial assay. *Applied Surface Science*, 448, 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.063>
- 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. <https://doi.org/10.1021/nl025537k>
- Nieto, A. (2019). *Diseño y fabricación de un nanocontenedor hidrofóbico Inteligente para la liberación controlada de moléculas modelo*. Universidad Industrial de Santander .
- Nishinaga, O., Kikuchi, T., Natsui, S., & Suzuki, R. O. (2013). Rapid fabrication of self-ordered porous alumina with 10-/sub-10-nm-scale nanostructures by selenic acid anodizing. *Scientific Reports*, 3(1), 2748. <https://doi.org/10.1038/srep02748>
- Ono, S., Saito, M., & Asoh, H. (2005). Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes. *Electrochimica Acta*, 51(5), 827–833. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.058>

- Porta-i-Batalla, M., Eckstein, C., Xifré-Pérez, E., Formentín, P., Ferré-Borrull, J., & Marsal, L. F. (2016). Sustained, Controlled and Stimuli-Responsive Drug Release Systems Based on Nanoporous Anodic Alumina with Layer-by-Layer Polyelectrolyte. *Nanoscale Research Letters*, 11(1), 372. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1585-4>
- Runge, J. M. (2018a). A Brief History of Anodizing Aluminum. In *The Metallurgy of Anodizing Aluminum* (pp. 65–148). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-72177-4_2
- Runge, J. M. (2018b). *The Metallurgy of Anodizing Aluminum*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-72177-4>
- Salaheldeen, M., Méndez, M., Vega, V., Fernández, A., & Prida, V. M. (2019). Tuning Nanohole Sizes in Ni Hexagonal Antidot Arrays: Large Perpendicular Magnetic Anisotropy for Spintronic Applications. *ACS Applied Nano Materials*, 2(4), 1866–1875. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b02205>
- Santos, A., Pereira, T., Law, C. S., & Losic, D. (2016). Rational engineering of nanoporous anodic alumina optical bandpass filters. *Nanoscale*, 8(31), 14846–14857. <https://doi.org/10.1039/C6NR03490J>
- Sulka, G. D., Brzózka, A., Zaraska, L., & Jaskuła, M. (2010). Through-hole membranes of nanoporous alumina formed by anodizing in oxalic acid and their applications in fabrication of nanowire arrays. *Electrochimica Acta*, 55(14), 4368–4376. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.048>
- Thompson, G. E. (1997). Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films*, 297(1–2), 192–201. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09440-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09440-0)

- Thompson, G. E., & Wood, G. C. (1981). Porous anodic film formation on aluminium. *Nature*, 290(5803), 230–232. <https://doi.org/10.1038/290230a0>
- Vial, J. C., Bsiesy, A., Gaspard, F., Hérino, R., Ligeon, M., Muller, F., Romestain, R., & Macfarlane, R. M. (1992). Mechanisms of visible-light emission from electro-oxidized porous silicon. *Physical Review B*, 45(24), 14171–14176. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.14171>
- Wang, M., Liu, Y., & Yang, H. (2012). A unified thermodynamic theory for the formation of anodized metal oxide structures. *Electrochimica Acta*, 62, 424–432. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.054>
- Wang, Y., Kaur, G., Chen, Y., Santos, A., Losic, D., & Evdokiou, A. (2015). Bioinert Anodic Alumina Nanotubes for Targeting of Endoplasmic Reticulum Stress and Autophagic Signaling: A Combinatorial Nanotube-Based Drug Delivery System for Enhancing Cancer Therapy. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(49), 27140–27151. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07557>
- Wang, Y., Santos, A., Evdokiou, A., & Losic, D. (2015). Rational Design of Ultra-Short Anodic Alumina Nanotubes by Short-Time Pulse Anodization. *Electrochimica Acta*, 154, 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.056>
- Xu, Y., Thompson, G. E., & Wood, G. C. (1985). Mechanism of anodic film growth on aluminium. *Transactions of the IMF*, 63(1), 98–103. <https://doi.org/10.1080/00202967.1985.11870715>
- Yokoyama, K. (1981). Anodic Oxidation of Aluminum Utilizing Current Recovery Effect. *AES, 2nd. International Symposium on Pulse Plating*.
- Yokoyama, K. (1982). *Advantages of pulse anodizing*.

Apéndice 1

Todas las imágenes tomadas por análisis SEM se muestran a continuación.

