

Síntesis y caracterización fisicoquímica de nanotubos de alúmina anódica

Julián David Pérez Orozco

Trabajo de Grado para Optar el título de Químico

Director

Fabián Alirio Ríos Angarita

Químico, PhD.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2026

### Dedicatoria

Dedico este trabajo, en primer lugar, a Dios, por darme la vida, la fortaleza y la claridad  
necesarias para culminar este proceso.

A mis padres, Jeanette y Carlos Abel, por su amor y apoyo incondicional y por brindarme  
todo lo necesario para llegar hasta aquí.

A mi hermana María Camila, por creer en mí, mirarme como ejemplo y fortalecerme con  
su motivación.

A mi novia, Danna Carolina, por su constante apoyo, por acompañarme en los momentos  
difíciles y convertir mis dudas en pasos firmes.

“No se trata de la fuerza con la que golpeas. Se trata de la fuerza con la que puedes  
recibir un golpe y seguir adelante; de cuánto puedes aguantar y seguir avanzando.

¡Así es como se gana!”

— Rocky Balboa, *Rocky Balboa* (2006).

### **Agradecimientos**

Al profesor Dr. Fabián Ríos director de este proyecto, por su orientación, guía académica y apoyo en los procesos de gestión y trámites institucionales.

Al personal de la Red Tecnoparque SENA, especialmente a María Angélica Moreno, a don Héctor Vera y Daniel Carvajal por su apoyo técnico, la facilitación de infraestructura, materiales, horas de equipo de mecanizado y corte y el acompañamiento en el uso de SEM, fundamental para el desarrollo de este trabajo.

Al profesional analista Carlos Villarreal, responsable del Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander, por su colaboración en la realización de los análisis mediante SEM.

Al personal de la división de carpintería y mantenimiento tecnológico de la universidad, don Polo, Sahir, Henry, Nelson y Elisain, por su apoyo en el mecanizado de piezas y el suministro de materiales.

Al personal del Laboratorio de Síntesis Orgánica (LSO), bajo la dirección del profesor Dr. Alirio Palma, especialmente a Diana y Geraldine, por su valiosa colaboración mediante el préstamo de reactivos y equipos, así como por su permanente disposición para brindar apoyo durante el desarrollo de este trabajo.

A Melisa Estévez, encargada del Laboratorio de Química Inorgánica 217, por su colaboración en el préstamo de materiales y equipos, además de su hospitalidad y apoyo durante las actividades experimentales.

Al colega Carlos Daniel Martínez, por su ánimo, apoyo con materiales y disposición para contribuir en distintas etapas de este trabajo.

A todos ellos, así como a las demás personas que de una u otra manera aportaron al desarrollo y culminación de este proyecto, expreso mi más sincero agradecimiento.

**Tabla de Contenido**

	Página
<b>Introducción .....</b>	<b>21</b>
<b>1. Estado del arte.....</b>	<b>25</b>
<b>2. Marco teórico.....</b>	<b>49</b>
2.1 Óxido de aluminio anódico .....	49
2.2 Estructura de celda unitaria de las membranas porosas.....	51
2.3 Composición química de la celda unitaria .....	54
2.4 Región externa de la celda y obtención de nanoestructuras .....	54
2.5 Región interna y varilla intersticial.....	55
2.6 Reacciones químicas durante el crecimiento en estado estacionario de AAO poroso.....	57
2.7 Anodización en estado estacionario y regímenes de crecimiento .....	59
2.8 Anodización en estado no estacionario .....	63
2.9 Liberación de AANTs .....	67
2.10 Pretratamiento de la superficie: electropulido del aluminio .....	67
2.11 Fuerza iónica .....	69
<b>3. Objetivos .....</b>	<b>71</b>
3.1 Objetivo General.....	71
3.2 Objetivos Específicos.....	71
<b>4. Marco metodológico.....</b>	<b>72</b>
4.1 Reactivos.....	72
4.2 Infraestructura experimental .....	72

4.2.1 ARC I (Anodizing Reaction Chamber I): diseño y fabricación .....	72
4.2.2 Celda de electropulido: adecuación .....	85
4.2.3 Sistema de recirculación de refrigerante .....	88
4.2.4 Configuración de los montajes experimentales .....	91
4.3 Validación operativa del reactor ARC-1 .....	91
4.3.1 Establecimiento y verificación de condiciones térmicas iniciales.....	91
4.3.2 Estabilidad del suministro eléctrico y evaluación de la disipación de calor generado .....	93
4.4 Síntesis de AANTs .....	95
4.4.1 Pretratamiento .....	95
4.4.2 Anodización.....	95
4.4.3 Liberación de nanotubos de alúmina anódica (AANTs) .....	96
4.5 Caracterización fisicoquímica de las muestras .....	100
4.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía EDS.....	100
4.5.2 Dispersión dinámica de luz (DLS) y potencial zeta ( $\zeta$ ) .....	103
4.5.2.1 Preparación y ajuste de soluciones tampón (I = 0.15 M).....	103
4.5.2.2 Preparación de suspensiones y determinación de concentración.....	104
4.5.2.3 Evaluación de estabilidad coloidal en función del pH y del medio químico.....	105
4.5.3 Espectroscopía FTIR-ATR .....	108
<b>5. Resultados y discusión .....</b>	<b>110</b>
5.1 Infraestructura Experimental .....	110
5.1.1 Establecimiento y verificación de condiciones térmicas iniciales.....	110
5.1.2 Evaluación térmica bajo condiciones de anodización ( $\Delta T$ del sistema) .....	112
5.1.3 Estabilidad mecánica, suministro eléctrico y control del proceso .....	113

5.2 Síntesis de AANTs .....	114
5.2.1 <i>Electropulido del aluminio</i> .....	114
5.2.2 <i>Anodización</i> .....	118
5.2.3 <i>Liberación de AANTs</i> .....	137
5.3 Análisis elemental superficial (EDS).....	146
5.4 Espectroscopía FTIR-ATR.....	147
5.4 Dispersión dinámica de luz (DLS) y potencial zeta ( $\zeta$ ) .....	149
<b>6. Conclusiones .....</b>	<b>155</b>
<b>Referencias bibliográficas .....</b>	<b>157</b>
<b>Apéndices .....</b>	<b>170</b>

**Lista de Tablas**

	<b>Página</b>
<b>Tabla 1</b> Distribución de tamaño de los AANTs en diferentes soluciones acuosas. ....	36
<b>Tabla 2</b> Análisis de carga superficial y distribución de tamaño de los AANTs. ....	38
<b>Tabla 3</b> Análisis de distribución de tamaño y potencial zeta en diferentes soluciones acuosas..	40
<b>Tabla 4</b> Parámetros de medición para DLS y potencial $\zeta$ . ....	107
<b>Tabla 5</b> Densidad de poros ( $\rho_p$ ) y porosidad superficial (P) de las membranas CPAA y PPAA.	126
<b>Tabla 6</b> Comparación de parámetros cinéticos de anodización pulsada bajo diferentes condiciones de densidad de corriente y carga por pulso. ....	130
<b>Tabla 7</b> Espesores de fracciones de membrana obtenida. ....	133
<b>Tabla 8</b> Resumen de carga total, carga por régimen y eficiencia de crecimiento para muestras de 91 pulsos. Tamaño muestral $n = 3$ .....	136
<b>Tabla 9</b> Comparación de la distribución longitudinal de AANTs. ....	139
<b>Tabla 10</b> Análisis comparativo de los parámetros geométricos del diámetro externo y la relación de aspecto frente a la literatura. ....	142
<b>Tabla 11</b> Análisis comparativo del diámetro interno apical frente a la literatura. ....	145
<b>Tabla 12</b> Análisis comparativo de la composición elemental superficial porcentual en peso frente a la literatura. ....	146
<b>Tabla 13</b> Asignación de bandas FTIR-ATR para la PPAA (AANTs soportados).....	148
<b>Tabla 14</b> Distribución de diámetro hidrodinámico y potencial $\zeta$ de los AANTs en diferentes soluciones acuosas. ....	151

## Lista de Figuras

	<b>Página</b>
<b>Figura 1</b> Esquema del proceso de anodización de aluminio y estructura idealizada de óxido de aluminio anódico poroso (AAO). .....	26
<b>Figura 2</b> Proceso de anodización y micrografías SEM de AAO autoordenado.....	27
<b>Figura 3</b> Esquema conceptual que describe la fabricación de AANTs mediante anodización pulsada. ....	29
<b>Figura 4</b> Diagrama esquemático de una celda electroquímica básica para la anodización de sustratos de aluminio.....	33
<b>Figura 5</b> Diagrama esquemático de la celda electroquímica utilizada en los experimentos de anodización dura (HA).....	35
<b>Figura 6</b> Caracterización del potencial $\zeta$ de AANTs y nanopartículas de alúmina.....	37
<b>Figura 7</b> Modificación superficial con organosilanos en membranas de AAO. ....	44
<b>Figura 8</b> El esquema muestra la construcción del recubrimiento de nanotubos de cinamaldehído-TiO <sub>2</sub> sensible al pH (TNT-CIN), e ilustra sus efectos. ....	47
<b>Figura 9</b> Representación esquemática de las morfologías de las membranas de óxido anódico de aluminio (AAO): tipo barrera (no porosa) y tipo porosa. ....	49
<b>Figura 10</b> Representación esquemática de la formación de AAO tipo barrera bajo voltaje constante: (a) perfil de densidad de corriente–tiempo (J–t), (b) cambios dimensionales antes y después de la anodización. ....	50

- Figura 11** Diagramas esquemáticos de membranas de AAO poroso formadas bajo voltaje constante. (a) Un transitorio J-t y la cinética del crecimiento de óxido poroso sobre aluminio. (b) Cambios dimensionales antes y después de la anodización..... 52
- Figura 12** Diagramas esquemáticos de la membrana de AAO (a) y estructura de la sección transversal (b)..... 53
- Figura 13** Diagrama esquemático de un poro de alúmina anódica nanoporosa que muestra la distribución de la composición química dentro de las paredes del poro. a) Vista superior. b) Vista de la sección transversal. c) Imagen de microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM) de la vista superior de un NAA fabricado con ácido oxálico 0.3 M a 40 V..... 55
- Figura 14** Diagrama esquemático de la estructura de barras intersticiales. .... 56
- Figura 15** Vista inferior de las capas barrera de membranas de AAO porosas. (a) Después de la remoción del sustrato de Al; (b) después de una inmersión en solución acuosa de HCl/CuCl<sub>2</sub> (c) después de una inmersión en solución de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 5 %; (d) extendiendo el tiempo en HCl/CuCl<sub>2</sub>. .... 57
- Figura 16** Resumen de la relación entre la distancia interporo y el voltaje de anodización para el crecimiento de poros autoordenados..... 61
- Figura 17** (a) Trascientes j-V durante la anodización pulsada de aluminio y (b) planos de fractura para AANTs. .... 65
- Figura 18** Diagrama esquemático que indica la diferencia en el gradiente de concentración sobre las protuberancias y los valles en la superficie del ánodo. .... 69
- Figura 19** Esquema simplificado del ARC I. .... 73
- Figura 20** Despiece del ARC I con identificación de sus componentes. El elemento (a) corresponde al ventilador de corriente continua (12 V) utilizado para la refrigeración del motor del sistema de agitación..... 74

- Figura 21** Diseño y fabricación de las placas del reactor: (a) diseño asistido por computadora en Autodesk Fusion 360 (interfaz del software) y (b) corte de placas de PMMA. .... 77
- Figura 22** Placa de PTFE: vista superior con ranura para junta tórica de sellado con el cilindro de PVC (a) y vista inferior con ranura para sellado del electrolito contra el ánodo (b). .... 78
- Figura 23** Placa de refrigeración: (a) configuración base con tubería de cobre embebida en disipador, (b) proceso de recubrimiento con aislamiento térmico. .... 79
- Figura 24** Contraelectrodo de malla de platino y su soporte de PTFE con alambre de conexión con alambre de platino y extensión de cobre. .... 81
- Figura 25** Proceso de fabricación del impulsor: (a) mecanizado por torneado y (b) componente final ensamblado. .... 83
- Figura 26** Celda de anodización selectiva "ARC I" ensamblada. .... 84
- Figura 27** Sistema de electropulido: (a) esquema simplificado de componentes y conexiones; (b) montaje experimental real. .... 87
- Figura 28** Sistema de recirculación y purga del fluido refrigerante: (a) Esquema simplificado del circuito común y configuraciones para (b) celda de electropulido y (c) sistema ARC I. .... 89
- Figura 29** Montajes completos de los reactores con los equipos acoplados y circuito de refrigeración líquida. (a) Celda de electropulido y (b) Reactor ARC 1. .... 92
- Figura 30** Sistema de refrigeración por recirculación líquida (común entre reactores): (a) panel de válvulas del circuito principal compartido por ambos reactores y (b) Thermo Scientific Haake A25 SC150. .... 93
- Figura 31** Termómetro digital tipo K modelo TM-902C. .... 94
- Figura 32** (a) Termómetro digital Fluke 54 II B y (b) montaje experimental para el registro de temperatura del electrolito y la placa de disipación. .... 94
- Figura 33** Sistema de ataque químico selectivo a 0 °C. .... 98

**Figura 34** Secuencia del proceso de separación del sustrato de aluminio y obtención de la suspensión de AANTs. (a) lámina de aluminio recién sintetizada con la membrana de AAO sobre el sustrato sin separar; (b) lámina sobre la placa de cobre después del ataque químico; (c) lámina con aluminio parcialmente consumido; (d) finalización de la separación mediante aplicación de mezcla fría sobre el vidrio de reloj; (e) membrana de AAO libre del sustrato de aluminio; (f) membrana lavada en vial previo a la sonicación; (g) membrana sometida a ataque químico adicional; (h) membrana en proceso de sonicación en agua tipo 1; (i) membrana sonicada inmersa en la suspensión generada; (j) suspensión final de AANTs. .... 99

**Figura 35** Muestras preparadas para caracterización SEM-EDS: (a) corte transversal de la membrana; (b) vista frontal de la membrana exponiendo la superficie nanotubular; (c) vista posterior de la membrana correspondiente a la región de óxido anódico obtenido a través de anodización continua; (d) AANTs depositados por drop casting desde suspensión acuosa (agua tipo 1); (e) AANTs depositados por drop casting desde suspensión en etanol absoluto..... 102

**Figura 36** Equipos de microscopía electrónica de barrido empleados: (a) FE-SEM QUANTA FEG 650 (UIS) y (b) columna del SEM TESCAN VEGA 3 (Tecnoparque Nodo Bucaramanga) ..... 103

**Figura 37** Montaje experimental para el ajuste de pH de soluciones tampón. .... 104

**Figura 38** Membranas M1, M2, M3 y M4 recién sintetizadas sobre sustrato de aluminio. .... 105

**Figura 39** Semimicrobalanza MS105DU durante el pesaje de un vial que contiene una membrana. .... 106

**Figura 40** Montaje para ajuste de pH de soluciones para redispersión..... 106

**Figura 41** Equipos y accesorios empleados en las mediciones de DLS y potencial  $\zeta$ : (a) Zetasizer Nano ZS90 y (b) cubeta óptica de poliestireno (izquierda) y celda capilar plegada DTS1070 (derecha). .... 108

**Figura 42** Espectrómetro FT/IR-4X1 con accesorio ATR PRO 4X (JASCO Corporation)..... 109

- Figura 43** Cinética de enfriamiento del sistema dual de refrigeración. Comparativa entre el comportamiento térmico de la placa de contacto y el electrolito bajo condiciones de recirculación a  $-1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . .....110
- Figura 44** Evolución del voltaje (V) y la intensidad de corriente (I) en función del tiempo durante el proceso de electropulido del aluminio bajo condiciones galvanostáticas. ....114
- Figura 45** Caracterización morfológica de la superficie de aluminio. (a) Fotografía de la lámina de aluminio tras el proceso de electropulido; (b) Micrografía óptica (10X) de la superficie en estado inicial (sin tratamiento), mostrando estrías de laminación y rayaduras; (c) Micrografía óptica (NA) de la interfaz aire-electrolito, donde se aprecia la formación de pitting por inestabilidad de la capa pasiva; (d) Micrografía óptica (10X) de la región central electropulida, evidenciando una superficie homogénea y suavizada. ....117
- Figura 46** Registro fotográfico de las caras de la membrana de PAA obtenida (a) CPAA y (b) PPAA con sus respectivas micrografías SEM de alta magnificación (c) y (d). Anodización continua a 50 V, 3 min a  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . y anodización pulsada  $j_{HA} = 368.42\text{ mA}$ ,  $t_{HA} = 2\text{ s}$ ,  $j_{MA} = 3.16\text{ mA/cm}^2$  y  $t_{MA} = 5\text{ s}$ , 70 pulsos,  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ....119
- Figura 47** Evolución de la densidad de corriente durante la anodización continua a 50 V en  $0.3\text{ M H}_2\text{SO}_4$ . .... 121
- Figura 48** Distribución de la distancia interporo ( $D_{int}$ ) en CPAA y PPAA mediante diagrama de caja y bigotes..... 123
- Figura 49** Distribución del diámetro de poro ( $D_p$ ) en CPAA y PPAA mediante diagrama de caja y bigotes. .... 125
- Figura 50** Perfil de anodización pulsada obtenido durante la fabricación de AANTs bajo condiciones galvanostáticas de  $j_{HA} = 368.4\text{ mA/cm}^2$  con  $t_{HA} = 2\text{ s}$  y  $j_{MA} = 3.1\text{ mA/cm}^2$  con  $t_{MA} = 5\text{ s}$ . .... 127
- Figura 51** Perfiles de densidad de corriente y voltaje en función del tiempo para las etapas (a) (I) y (b) (II). Se identifican las variables críticas de control: el voltaje base ( $V_{offset}$ ) la amplitud de

voltaje ( $V_{amp}$ ), el voltaje de recuperación ( $V_{diff}$ ) y la variación de voltaje en la fase MA ( $\Delta VMA$ ), componentes que definen la cinética de carga-descarga del sistema. .... 128

**Figura 52** Variación de (a)  $V_{amp}$  y (b)  $V_{offset}$  en función del número de pulso con ajuste lineal para una muestra representativa. La línea de referencia roja discontinua corresponde al tiempo de transición  $t_{TC}$ , utilizado para segmentar los datos en las regiones de análisis (Secciones I y II).131

**Figura 53** Micrografía SEM de sección transversal de la membrana e identificación de fracciones total (verde) CPAA (rojo) y PPAA (azul). .... 133

**Figura 54** Micrografía SEM de la sección transversal de la membrana de PAA. .... 134

**Figura 55** Producto final. (a) Suspensión coloidal de AANTs en agua ultrapura tipo 1 tras el proceso de sonicación y (b) micrografía SEM de los AANTs liberados. .... 137

**Figura 56** Histograma de la longitud de nanotubos ( $L_{AANTs}$ ) con ajuste a distribución normal. 138

**Figura 57** Variación del diámetro externo a lo largo del eje longitudinal de AANTs (escala 500 nm). .... 140

**Figura 58** Distribución del diámetro externo de nanotubos ( $D_{ext}$ ) en regiones apical y estable mediante diagrama de caja y bigotes. .... 141

**Figura 59** Evidencia de estructura tubular en AANTs fabricados mediante SEM. .... 143

**Figura 60** Distribución del  $d_{in}$  mediante diagrama de caja y bigotes. .... 144

**Figura 61** Morfología de nanotubos soportados en membrana pulsada (PPAA) y heterogeneidades estructurales (escala de 1  $\mu m$ ). .... 145

**Figura 62** Análisis puntual composicional (EDS) PPAA (AANTs soportados). .... 146

**Figura 63** Espectro de infrarrojo por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) de la PPAA (AANTs soportados). .... 148

**Figura 65** Evaluación de la estabilidad coloidal de las suspensiones de AANTs en función del pH: Variación del diámetro hidrodinámico promedio (símbolos negros) y del potencial  $\zeta$  (símbolos azules). ..... 152

**Lista de Apéndices**

	<b>Página</b>
<b>Apéndice A</b> Variación de (a) $V_{amp}$ y (b) $V_{offset}$ en función del número de pulso con ajuste lineal para la segunda muestra representativa. La línea de referencia roja discontinua corresponde al tiempo de transición $t_{TC}$ , utilizado para segmentar los datos en las regiones I y II. ....	170
<b>Apéndice B</b> Variación de (a) $V_{amp}$ y (b) $V_{offset}$ en función del número de pulso con ajuste lineal para la tercera muestra representativa. La línea de referencia roja discontinua corresponde al tiempo de transición $t_{TC}$ , utilizado para segmentar los datos en las regiones I y II. ....	171
<b>Apéndice C</b> Distribución de tamaño hidrodinámico $D_h$ y distribución de potencial $\zeta$ ponderada por intensidad (DLS) para las muestras M1, M2, M3 y M4. En algunos casos, la gráfica de distribución de potencial $\zeta$ no pudo generarse debido a limitaciones del software de adquisición; en dichos casos, se reportan directamente los valores obtenidos a partir de la medición.....	172

**Abreviaturas y Acrónimos**

<b>AAO</b>	<i>Anodic Alumina Oxide</i> (Óxido de aluminio anódico)
<b>AANTs</b>	<i>Anodic Alumina Nanotubes</i> (Nanotubos de alúmina anódica)
<b>APTS</b>	3-aminopropiltriétoxissilano
<b>APTMS</b>	3-aminopropiltrimetoxissilano
<b>BTS</b>	Butiltrimetoxissilano
<b>CA</b>	<i>Continuous Anodization</i> (Anodización continua)
<b>CPAA</b>	<i>Continuous Porous Anodic Alumina</i> (Alúmina anódica porosa continua)
<b>CIN</b>	Trans-cinamaldehído
<b>DLS</b>	<i>Dynamic Light Scattering</i> (Dispersión de luz dinámica)
<b>DMEM</b>	<i>Dulbecco's Modified Eagle Medium</i> (Medio Eagle modificado de Dubelcco)
<b>DTMS</b>	Dodeciltrimetoxissilano
<b>EDS</b>	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> (Espectrometría de dispersión de energía de rayos X)
<b>FCS</b>	<i>Fetal Calf Serum</i> (Suero fetal bovino)
<b>FTIR-ATR</b>	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance</i> (Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada)
<b>FKM</b>	Fluoroelastómero a base de fluorocarbono
<b>HA</b>	<i>Hard Anodization</i> (Anodización dura)
<b>MA</b>	<i>Mild Anodization</i> (Anodización suave)
<b>MTS</b>	Metiltrimetoxissilano
<b>NAA</b>	<i>Nanoporous Anodic Alumina</i> (Alumina anódica nanoporosa)

<b>OTS</b>	Octadeciltrimetoxisilano
<b>PA</b>	<i>Pulse Anodization</i> (Anodización pulsada)
<b>PAA</b>	<i>Porous Anodic Alumina</i> (Alúmina anódica porosa)
<b>PAH</b>	<i>Poly(allylamine hydrochloride)</i> Clorhidrato de polialilamina
<b>PBS</b>	<i>Phosphate-buffered saline</i> (Tampón fosfato salino)
<b>PDI</b>	<i>Polydispersity Index</i> (Índice de polidispersión)
<b>PSS</b>	<i>Polystyrenesulfonic Acid</i> (Ácido poliestireno sulfónico)
<b>PPAA</b>	<i>Porous Pulse Anodic Alumina</i> (Alúmina anódica porosa pulsada)
<b>RPMI</b>	<i>Roswell Park Memorial Institute</i> (Medio del Roswell Park Memorial Institute)
<b>SLC</b>	Sistema de liberación controlada
<b>SEM</b>	<i>Scanning electron microscopy</i> (Microscopía electrónica de barrido)
<b>TNT</b>	<i>Titanium Nanotubes</i> (Nanotubos de óxido de titanio)

### Resumen

- Título:** Síntesis y caracterización fisicoquímica de nanotubos de alúmina anódica\*
- Autor:** Julián David Pérez Orozco\*\*
- Palabras clave:** Nanotubos de alúmina anódica, régimen galvanostático, anodización pulsada, estabilidad coloidal, fuerza iónica.

### Descripción:

Los nanotubos de alúmina anódica (AANTs) por sus siglas en inglés, son nanopartículas biológicamente inertes que pueden ser diseñadas con alta precisión estructural. Debido a su biodisponibilidad y a su naturaleza intrínsecamente hueca, se posicionan como materiales modelo para el estudio y desarrollo de sistemas de liberación controlada (SLC), aplicaciones en catálisis, nanofabricación y sistemas de detección (*sensing*). El desarrollo de este material, la mejor comprensión de la técnica de fabricación, el conocimiento de sus propiedades fisicoquímicas y el portafolio de posibilidades de funcionalización pueden ser de valor en futuros experimentos, proporcionando alternativas a soluciones ya establecidas.

La síntesis de AANTs se realizó mediante anodización pulsada en régimen galvanostático empleando una celda de anodización selectiva desarrollada en el laboratorio. Se obtuvieron nanotubos de alúmina con diámetro de poro de  $38.1 \pm 6.9$  nm y longitud de  $749.7 \pm 69.2$  nm. Adicionalmente, se identificó una diferenciación del diámetro externo a lo largo de la estructura tubular, con valores comprendidos entre  $122.6 \pm 20.0$  nm y  $161.8 \pm 14.7$  nm, resultando en relaciones de aspecto entre  $4.63 \pm 0.60$  y  $6.12 \pm 1.14$ . Asimismo, se confirmó una composición predominantemente basada en aluminio y oxígeno, junto con la presencia de azufre asociada a la incorporación de iones sulfato provenientes del electrolito empleado durante la anodización. También se evidenció la presencia de grupos hidroxilo superficiales, lo que sugiere una superficie químicamente activa y potencialmente apta para posteriores procesos de funcionalización. Finalmente, la evaluación del comportamiento coloidal de los AANTs en diferentes medios acuosos mostró una marcada dependencia del tamaño hidrodinámico y de la carga superficial con el pH y la composición del medio.

---

\* Trabajo de grado.

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Director: Fabián Alirio Ríos Angarita, Químico Ph.D.

### Abstract

**Title:** Synthesis and physicochemical characterization of anodic alumina nanotubes\*

**Author:** Julián David Pérez Orozco\*\*

**Key words:** Anodic alumina nanotubes, galvanostatic regime, pulse anodization, colloidal stability, ionic strength.

### Description:

Anodic alumina nanotubes (AANTs) are biologically inert nanoparticles that can be engineered with high structural precision. Due to their biodisponibility and intrinsically hollow nature, they have emerged as model materials for the study and development of controlled release systems (CRS), as well as for applications in catalysis, nanofabrication, and sensing systems. The development of this material, a deeper understanding of its fabrication technique, knowledge of its physicochemical properties, and the range of available functionalization strategies may provide value for future experimental approaches by offering alternatives to already established solutions.

The synthesis of AANTs was carried out through pulsed anodization under galvanostatic conditions using a selective anodization cell developed in the laboratory. Alumina nanotubes with a pore diameter of  $38.1 \pm 6.9$  nm and a length of  $749.7 \pm 69.2$  nm were obtained. Additionally, a differentiation in the external diameter along the tubular structure was identified, with values ranging from  $122.6 \pm 20.0$  nm to  $161.8 \pm 14.7$  nm, resulting in aspect ratios between  $4.63 \pm 0.60$  and  $6.12 \pm 1.14$ . Furthermore, a composition predominantly based on aluminum and oxygen was confirmed, together with the presence of sulfur associated with the incorporation of sulfate ions from the electrolyte used during anodization. Surface hydroxyl groups were also identified, suggesting a chemically active surface potentially suitable for further functionalization processes. Finally, the evaluation of the colloidal behavior of AANTs in different aqueous media revealed a strong dependence of both hydrodynamic size and surface charge on pH and medium composition.

---

\* Bachelor Thesis.

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Director: Fabián Alirio Ríos Angarita, Chemist, Ph.D.

## Introducción

Los nanomateriales son materiales que se componen de partículas no ligadas o en estado agregado o aglomerado, donde al menos una de sus dimensiones externas se encuentra entre 1 y 100 nanómetros (Xiaoli y Longquan, 2018). La nanotecnología, entendida como la disciplina dedicada al diseño, la síntesis y la aplicación de nanomateriales, ha despertado un creciente interés por sus propiedades únicas y su potencial transformador en múltiples sectores de la nueva era industrial, tales como la biomedicina, la agricultura, la electrónica, la energía, el control de la contaminación, la ingeniería de alimentos, el transporte, las telecomunicaciones, la cosmética, los recubrimientos, la ciencia de materiales y la ingeniería mecánica (Mekuye y Abera, 2023). Este dinamismo se refleja también en el mercado global de la nanotecnología, el cual se proyecta que pasará de 68 000 millones de dólares en 2023 a 183 700 millones en 2028, con una tasa de crecimiento anual compuesta del 22,0% en dicho periodo (BCC Publishing, 2023).

Un nanotransportador o nanocontenedor es un nanomaterial utilizado como vehículo de transporte de otra sustancia, como un fármaco (Namdari et al., 2017). Una de las aplicaciones clave de estos nanomateriales es en la fabricación de sistemas de liberación controlada (SLC) de compuestos activos, ya sean fármacos, agroquímicos, nutracéuticos, inhibidores de corrosión, agentes biocidas, entre otros (Clifford et al., 2008; Feng et al., 2015; Michailidis et al., 2017; Nematollahi et al., 2021; Yang et al., 2018). El principal desafío radica en lograr una liberación controlada, específica y eficiente que evite la degradación prematura de la molécula, minimice los efectos secundarios y garantice una concentración óptima en el sitio de acción. En el contexto biomédico, por ejemplo, la liberación controlada de fármacos mediante nanomateriales sensibles a estímulos externos como la variación del pH, la temperatura, el ultrasonido, la fuerza eléctrica y

magnética, la luz, o la presencia de algunas enzimas, permite superar limitaciones críticas de la administración de fármacos tradicional (comprimidos, cápsulas, inyectables, etc.), como la toxicidad sistémica por falta de selectividad, la baja biodisponibilidad y la corta vida media de los agentes terapéuticos (Abelow et al., 2014; Aw et al., 2012; Boissenot et al., 2016; Cao et al., 2019; Kumeria et al., 2015; Nematollahi et al., 2021; Zhao et al., 2018). En agricultura, los fertilizantes tradicionales, por su alta solubilidad y baja estabilidad térmica, se pierden por lixiviación, volatilización y evaporación, lo que causa eutrofización, lluvia ácida y emisiones de gases de efecto invernadero, además de disminuir su eficiencia y elevar los costos; para ello se han desarrollado fertilizantes de liberación lenta o controlada que optimizan el aprovechamiento de nutrientes y reducen el impacto ambiental (Li et al., 2019). De forma análoga, los pesticidas de liberación sensible a estímulos liberan el activo únicamente en el entorno diana, minimizando residuos y riesgos para organismos no objetivo (Du et al., 2025). En el sector alimentario, los SLC basados en nanotransportadores han potenciado el diseño de formulaciones tecno-funcionales que mejoran la estabilidad y eficacia de ingredientes bioactivos en alimentos y en el organismo humano (Boostani y Jafari, 2021). En la industria naval, los recubrimientos para prevenir la bioincrustación con liberación controlada de biocidas prolongan la protección de cascos y estructuras, reduciendo la contaminación marina gracias a su lenta liberación (Ali et al., 2020).

Muchos de los SLC basados en nanocontenedores existentes presentan desafíos importantes, en el ámbito biomédico por ejemplo, los liposomas, a pesar de su biocompatibilidad y versatilidad, enfrentan problemas como capacidad limitada para encapsular ciertos compuestos macromoleculares o hidrofóbicos, inestabilidad por oxidación e hidrólisis, riesgo de fuga del fármaco durante el almacenamiento y en el organismo y altos costos de producción (Eugster y Luciani, 2025); Por su parte, las micelas poliméricas, aunque presentan ventajas como menor

tamaño y buena capacidad de solubilización, adolecen de baja estabilidad en medios biológicos, naturaleza dinámica que complica su caracterización, y problemas de disociación prematura que afectan la entrega eficiente del fármaco en condiciones *in vivo* (Ghezzi et al., 2021). Las nanopartículas metálicas pueden presentar problemas de toxicidad, riesgo de bioacumulación y requieren procesos de síntesis complejos que generan residuos contaminantes (Chandrakala et al., 2022). Además, varios de estos sistemas requieren procesos de síntesis complejos y costosos, difíciles de escalar industrialmente, y con limitaciones para modular con precisión la cinética de liberación de carga y sus parámetros estructurales. Esta situación plantea la necesidad urgente de plataformas alternativas que combinen biocompatibilidad, estabilidad, capacidad de carga, control sobre la liberación y estructura, y viabilidad de producción a gran escala.

Los nanotubos, estructuras alargadas y huecas de alta relación de aspecto, destacan entre los nanomateriales siendo objeto de miles de estudios sobre sus métodos de funcionalización y aplicaciones, especialmente los nanotubos de carbono (Hughes et al., 2024). Por su parte, la alúmina anódica porosa u óxido de aluminio anódico (AAO) se obtiene mediante anodización electroquímica del aluminio en un electrolito ácido, un procedimiento sencillo y respetuoso con el medio ambiente que permite generar en la superficie del ánodo una red hexagonal de poros perfectamente alineados (Losic y Santos, 2015). Ajustando las condiciones de anodización, es posible variar el diámetro de estos poros a lo largo de la profundidad o incluso combinar diámetros distintos en una misma muestra (Lee et al., 2006). Bajo densidades de corriente elevadas pueden formarse uniones más débiles entre celdas adyacentes, dando lugar al fenómeno de separación celular, que, junto con pulsos de corriente alternante, produce estructuras moduladas muy regulares que, tras un tratamiento posterior, se transforman en nanotubos de alúmina anódica (AANTs), libres de contaminantes catalíticos y con superficies ricas en grupos hidroxilo, lo que facilita su

posterior modificación covalente o electrostática (Domagalski et al., 2020; Lee et al., 2008a; Wang et al., 2015a).

Los AANTs constituyen una solución prometedora como SLC, ya que su síntesis por anodización es sencilla y económica, permite diseñar a medida sus propiedades estructurales y fisicoquímicas (diámetro, longitud y carga superficial) mediante el ajuste de parámetros de proceso, y ofrece además estabilidad química, biocompatibilidad, nanotoxicidad controlable, alta capacidad de carga gracias a su estructura tubular 1D y una superficie rica en  $-OH$  para una funcionalización versátil (Domagalski et al., 2020, 2021; Sun et al., 2019; Wang et al., 2014; Wang et al., 2015b, 2015c). En este contexto, el presente trabajo se enfoca en el diseño y fabricación de un sistema de anodización para la síntesis de nanotubos de alúmina anódica (AANTs), así como en la caracterización de su morfología, composición y propiedades fisicoquímicas superficiales. A través de la implementación de anodización pulsada adaptada a las condiciones del laboratorio, se busca establecer las relaciones entre los parámetros de síntesis y las características estructurales obtenidas, junto con la evaluación de su comportamiento en suspensión en función del pH. De esta manera, se sientan las bases experimentales y conceptuales para el desarrollo futuro de plataformas basadas en AANTs orientadas a sistemas de liberación controlada.

Los resultados parciales de esta investigación fueron presentados en el *V Workshop on Adsorption, Catalysis and Porous Materials (V WACPM)*, evento institucionalizado por la Universidad de los Andes, realizado del 19 al 21 de noviembre de 2025. El trabajo fue expuesto bajo la modalidad de póster, en el cual se presentaron los avances relacionados con la síntesis y caracterización de nanotubos de alúmina anódica obtenidos mediante anodización pulsada.

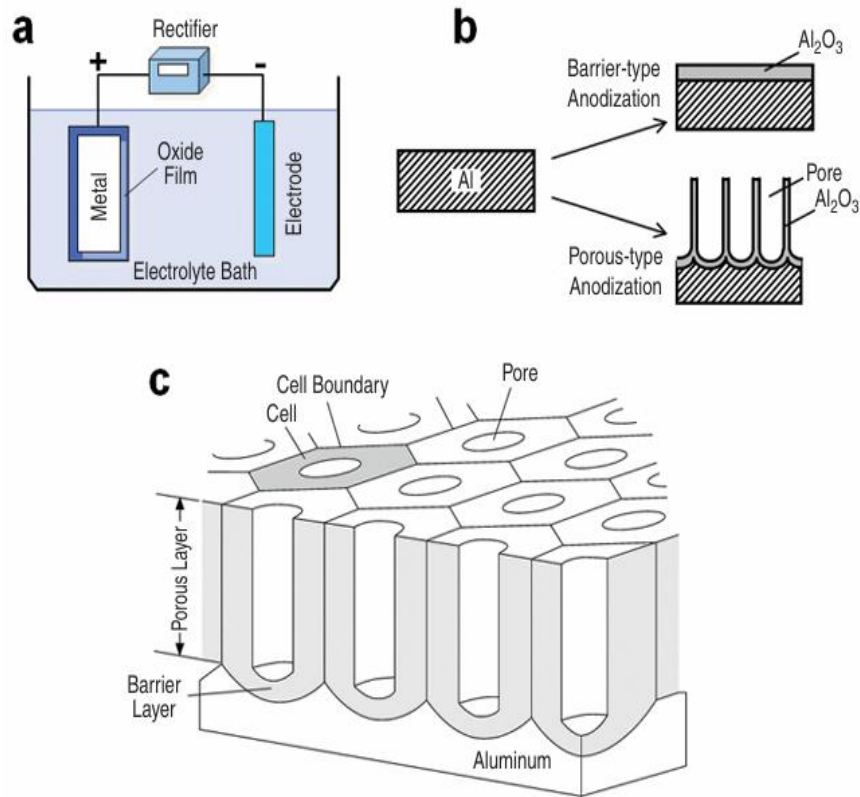
## 1. Estado del arte

La anodización (ver Figura 1) es un proceso electroquímico mediante el cual un metal (generalmente aluminio o aleaciones similares) actúa como ánodo en un baño ácido, y al aplicarse un potencial o densidad de corriente controlados se genera simultáneamente: formación de óxido en la interfaz metal/óxido, donde los iones migran bajo el campo eléctrico y crecen nuevas capas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y disolución química del óxido en la interfaz óxido/electrolito, que abre y mantiene los poros durante el proceso.

Bajo condiciones adecuadas, este equilibrio da lugar a una película de óxido poroso con poros cilíndricos y paralelos que atraviesan todo el espesor, creciendo perpendicularmente al sustrato metálico, lo que convierte a la anodización en una técnica versátil para producir membranas y plantillas de óxido de aluminio con estructura nano- y mesoporosa altamente ordenada. La Figura 2 ilustra el protocolo clásico empleado en investigación para la obtención de alumina anódica: la anodización suave (*Mild Anodization*, MA), comúnmente implementada mediante un esquema de dos etapas en modo potencioestático y bajo voltajes moderados (típicamente 25 V en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 40 V en  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  y 195 V en  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , correspondientes a los regímenes más utilizados). Tras un primer anodizado, el óxido formado se elimina químicamente, generando una superficie pretexturizada que actúa como plantilla para un segundo anodizado, en el cual se desarrollan poros altamente ordenados en arreglos hexagonales (regímenes de autoorganización), con distancias interpóricas características de aproximadamente 63, 100 y 500 nm, respectivamente (Lee, 2010).

**Figura 1**

Esquema del proceso de anodización de aluminio y estructura idealizada de óxido de aluminio anódico poroso (AAO).

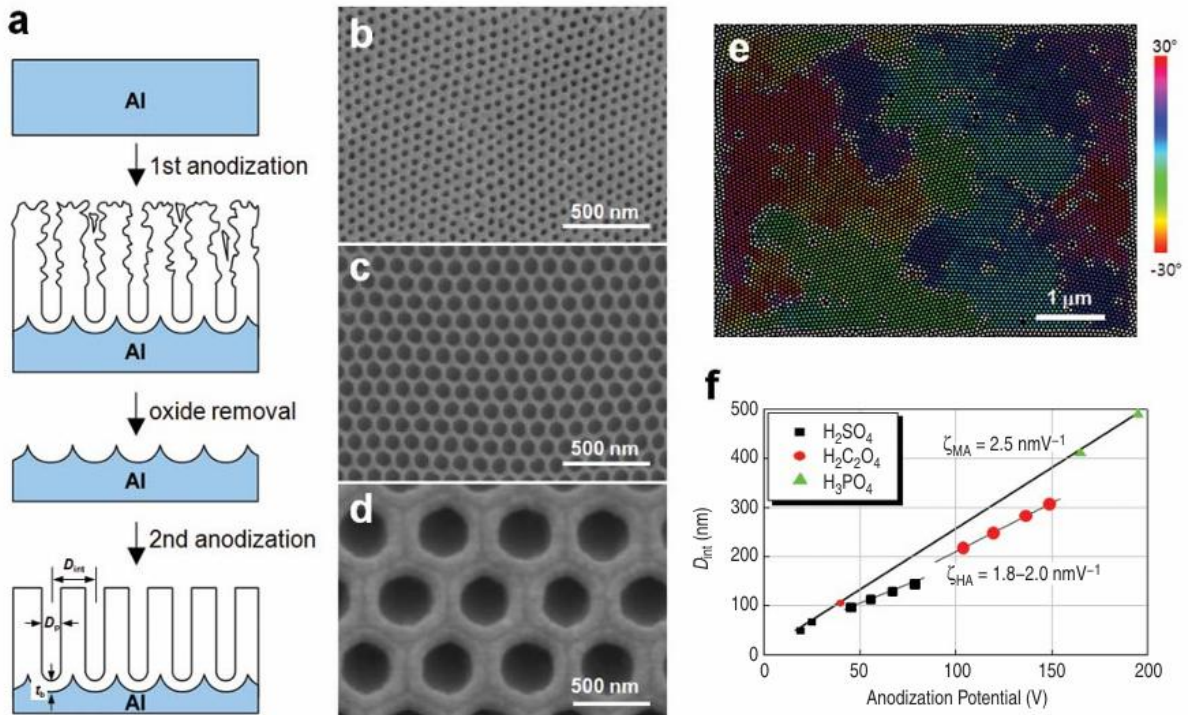


*Nota.* Ilustraciones esquemáticas que muestran (a) un montaje simplificado de anodización, (b) dos tipos de anodización de aluminio y (c) una estructura idealizada de óxido de aluminio anódico (AAO) producida por anodización de tipo poroso. Tomado de *The Anodization of Aluminum for Nanotechnology Applications* (p.58), por Lee, 2010, JOM: The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society.

Si bien este enfoque permite obtener estructuras con elevada uniformidad, con diámetros de poro entre 20 y 400 nm y profundidades que pueden alcanzar decenas a cientos de micrómetros, presenta como limitaciones principales los largos tiempos de procesamiento (superiores a 24 h) y la restricción a un rango relativamente estrecho de parámetros geométricos.

Figura 2

Proceso de anodización y micrografías SEM de AAO autoordenado.



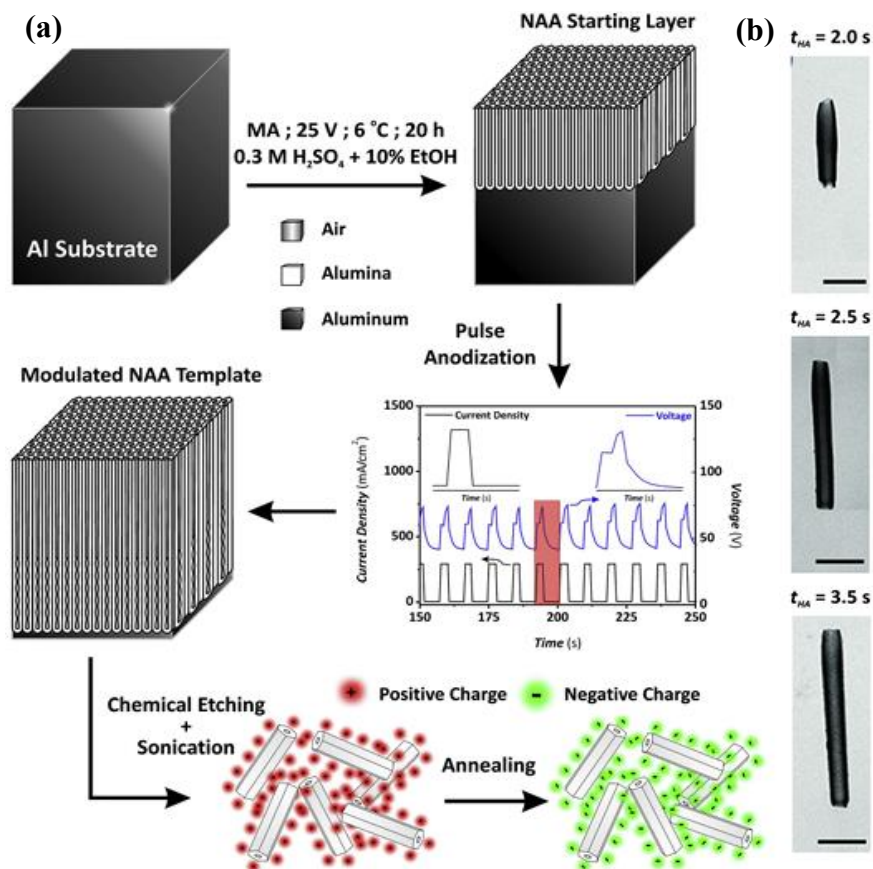
*Nota.* (a) Procedimiento esquemático de la anodización suave convencional de dos pasos (MA) para obtener óxido de aluminio anódico (AAO) autoordenado. (b–d) Micrografías SEM representativas de AAO autoordenado producido por MA usando (b) 0,3 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 25 V, (c) 0,3 M de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  a 40 V y (d) 1 % en peso de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 195 V. (e) Imagen SEM codificada por colores de AAO formado mediante el proceso de dos pasos de MA con 0,3 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 25 V, que muestra una estructura polidominio. Cada área con el mismo color corresponde a un dominio. Los poros sin coordinación hexagonal aparente (es decir, poros defectuosos) están marcados en blanco. (f) Resumen de los potenciales de autoordenación y la distancia interpórica correspondiente ( $D_{\text{nt}}$ ) en anodización suave (MA) y anodización dura (HA). Tomado de *The Anodization of Aluminum for Nanotechnology Applications* (p.58), por Lee, 2010, JOM: The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society.

Para acelerar la formación de óxido y ampliar los rangos dimensionales, la anodización dura (*Hard Anodization*, HA) emplea densidades de corriente significativamente superiores ( $>30$  mA/cm<sup>2</sup>) y, a menudo, temperaturas bajas. Mediante la incorporación de una fina capa protectora previa, se evita la ruptura eléctrica (*electric breakdown*), asociada a la superación de un voltaje crítico a partir del cual se desencadena un fenómeno de avalancha electrónica (*electron avalanche*). Bajo estas condiciones, el sistema experimenta un incremento abrupto de la corriente (corriente de avalancha), lo que favorece la liberación intensa de calor y puede conducir al quemado y a la degradación de la AAO porosa. De este modo, se logra un crecimiento de óxido entre 25 y 35 veces más rápido que en MA, conservando la ordenación estructural y ampliando las distancias interporosas a 200–300 nm (e incluso mayores, según protocolos recientes en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o electrolitos modificados) (Lee et al., 2006).

La anodización por pulsos (*Pulse Anodization*, PA) se basa en la alternancia controlada de breves ciclos de anodización MA y HA mediante la modulación del potencial o la corriente. Esta estrategia permite regular longitudinalmente el diámetro de los poros y, al mismo tiempo, disipar el calor generado durante la HA, evitando el “quemado” del óxido. Como se muestra en la Figura 3, este enfoque posibilita la formación de arquitecturas nanoporosas jerárquicas y favorece la creación de zonas estructuralmente débiles que facilitan la separación de las “células” del óxido. El uso de ácido sulfúrico como electrolito bajo estas condiciones permite la obtención de nanotubos de alúmina anódica (AANTs) con dimensiones bien definidas (Lee et al., 2008a; Wang, et al., 2015a). En este sentido, la síntesis de AANTs por anodización pulsada representa una evolución de los métodos clásicos de anodización suave, al ofrecer un mayor control sobre la arquitectura nanoporosa y simplificar la posterior liberación de nanotubos individuales.

**Figura 3**

Esquema conceptual que describe la fabricación de AANTs mediante anodización pulsada.



*Nota.* a. Anodización suave (MA), seguida de anodización pulsada (PA) para crecer AAO con un diámetro de nanoporo modulado (NB: perfil representativo de densidad de corriente–voltaje de una plantilla de alúmina anódica modulada). Después del grabado químico y la sonicación, se liberan los nanotubos. La carga superficial de los AANTs puede ajustarse de positiva a negativa mediante tratamiento térmico (annealing). b. Micrografías TEM de AANTs obtenidos a tiempos de anodización dura  $t_{HA}$  de 2.0, 2.5 y 3.5 s (barra de escala: 200 nm). *Imagen elaborada por el autor a partir de las Figuras 1 y 6 de “Tailor-engineered structural and physico-chemical properties of anodic alumina nanotubes by pulse anodization: A step forward”, por Domagalski et al., 2020, Microporous and Mesoporous Materials, 303, 110264. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110264>.*

Entre los trabajos pioneros en este campo se destaca el estudio de Lee et al. (2008a), en el cual los sustratos de aluminio son previamente electropulidos utilizando una mezcla de ácido perclórico y etanol (1:4, v/v) con el fin de reducir la rugosidad superficial y asegurar un crecimiento homogéneo del óxido. Posteriormente, se realiza una anodización inicial potencioestática en ácido sulfúrico 0.3 M a 50 V y 1 °C durante 3 min generando una capa base de alúmina. A continuación, se aplica anodización pulsada en modo galvanostático, alternando pulsos de baja y alta densidad de corriente controlados electrónicamente mediante una fuente programable. Esta estrategia permite modular el diámetro de los poros y el espesor de las paredes, promoviendo la formación de regiones estructuralmente frágiles entre celdas. Tras la anodización, el aluminio remanente se elimina químicamente mediante una solución de  $\text{CuCl}_2/\text{HCl}$ , y la liberación de los nanotubos se logra mediante una exposición adicional a la misma solución, seguida de sonicación suave.

Posteriormente, Wang et al. (2015a) optimizaron el enfoque de la PA desarrollado inicialmente por Lee et al. (2008) introduciendo dos modificaciones metodológicas con el objetivo de fabricar AANTs ultracortos de menos de 500 nm de longitud. El principal desafío identificado por los autores radica en que, al intentar reducir la longitud de los nanotubos mediante la disminución de la duración del pulso de alta densidad de corriente (HA) a solo 1 segundo, la generación de calor por efecto Joule resulta insuficiente. Esta baja acumulación de calor impide una recuperación de voltaje completa (parámetro que describe el restablecimiento del campo eléctrico tras un decaimiento capacitivo inicial en cada pulso y que señala la disolución de la capa barrera formada en la sección HA del pulso previo) y la generación de oxígeno suficiente, la cual está directamente asociada a la generación de gas en la base del nanoporo y a la formación de vacíos y especies de hidróxido de aluminio en las fronteras entre celdas. Estos productos inducen

el debilitamiento estructural necesario para la separación celular y la escisión en las interfaces MA/HA. En ausencia de una generación adecuada de oxígeno, no se promueve eficazmente este efecto de separación, lo que limita la formación de zonas de baja densidad estructural y, en consecuencia, impide la liberación de los nanotubos..

En primer lugar, sustituyeron la capa inicial de óxido generada mediante anodización breve de alto campo (50 V) (Chu et al., 2005) por una etapa MA prolongada. Este procedimiento produce una capa de AAO altamente ordenada de aproximadamente 110  $\mu\text{m}$  de espesor. En segundo lugar, introdujeron la adición de etanol (10% v/v) al electrolito. De acuerdo con el estudio, el elevado espesor de la membrana inicial actúa limitando la disipación térmica desde el fondo del nanoporo hacia el seno del electrolito, mientras que la presencia de etanol (10% v/v) modifica las propiedades físicoquímicas del electrolito reduciendo su eficiencia para remover el calor generado. A diferencia de su uso convencional como refrigerante en procesos de anodización de alto campo a temperaturas menores a 0 °C, los autores demostraron que, en este protocolo, el etanol es ineficiente para disipar la energía térmica generada durante el pulso HA.

Complementariamente, Domagalski et al. (2020) realizaron un estudio sistemático sobre la ingeniería estructural avanzada de los AANTs mediante PA. Este trabajo profundiza en la correlación entre los parámetros de fabricación y las propiedades físicoquímicas finales, demostrando que la duración del pulso HA presenta una dependencia lineal con la longitud de los nanotubos. Esta relación permite ajustar su dimensión longitudinal (desde 422 hasta 1010 nm) de manera independiente al diámetro interno y externo, facilitando un control geométrico preciso.

Asimismo, los autores identificaron que la densidad de corriente aplicada durante la etapa HA influye directamente en la carga superficial de los nanotubos. Específicamente, el potencial zeta ( $\zeta$ ) puede ser modulado entre 25 y 8.5 mV mediante el ajuste de la corriente, e incluso alcanzar

valores negativos ( $-6.3$  mV) a través de tratamientos térmicos de recocido (*annealing*). No obstante, se determinó que temperaturas superiores a  $850$  °C provocan la degradación estructural de los AANTs debido a la pérdida de agua y la descomposición de especies de azufre.

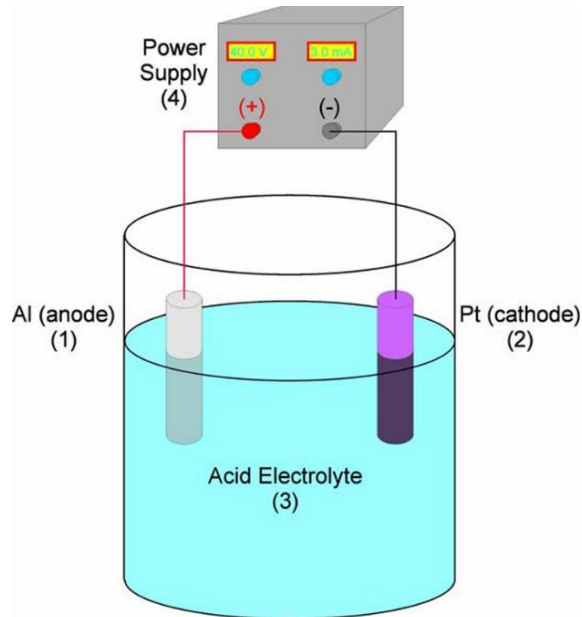
En cuanto al proceso de obtención, el estudio establece protocolos optimizados para la liberación de los nanotubos mediante sonicación. Se determinó que la integridad estructural se ve comprometida ante tiempos de sonicación prolongados o temperaturas de baño elevadas ( $>40$  °C). Por el contrario, la implementación de sonicación a baja temperatura ( $15$  °C) durante un periodo moderado ( $1$  h) maximiza el rendimiento de liberación sin degradar la morfología. Estas condiciones, junto con la posterior redispersión en soluciones tampón, resultan fundamentales para mejorar la estabilidad coloidal y facilitar la aplicabilidad de los AANTs en áreas como la detección óptica, la catálisis y sistemas de liberación controlada.

En conjunto, estos estudios evidencian una evolución metodológica desde el enfoque demostrativo inicial de Lee, et al. hacia protocolos más robustos y reproducibles desarrollados por Wanget al. y Domagalski et al., que permiten no solo la obtención de AANTs con dimensiones controladas, sino también su manipulación y caracterización en suspensión.

La fabricación de nanotubos de alúmina anódica (AANTs) requiere una infraestructura experimental altamente controlada, cuyo diseño ha evolucionado en respuesta a la necesidad de regular variables críticas como la temperatura, la distribución del campo eléctrico y la estabilidad del electrolito durante procesos altamente exotérmicos. En su forma más básica (ver Figura 4), una celda electroquímica para anodización de aluminio está compuesta por cuatro elementos fundamentales: un ánodo (sustrato de aluminio), un cátodo (usualmente de platino), un electrolito ácido que actúa como medio de transporte iónico, y una fuente de alimentación que proporciona el potencial o la densidad de corriente necesaria para inducir la oxidación anódica.

**Figura 4**

Diagrama esquemático de una celda electroquímica básica para la anodización de sustratos de aluminio.



*Nota.* Tomado de *Structural Engineering of Nanoporous Anodic Alumina and Applications* (p. 27), por Santos, 2011, [Tesis Doctoral], Universitat Rovira i Virgili.

Bajo estas condiciones, el aluminio se oxida en la interfase metal/óxido, generando  $\text{Al}^{3+}$  y electrones, mientras que especies oxígeno derivadas del electrolito migran para formar la matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Losic y Santos, 2015). Sin embargo, la literatura muestra que la calidad de las estructuras obtenidas no depende solo de la composición del electrolito o del programa eléctrico, sino de la capacidad real del montaje para disipar calor, estabilizar la temperatura del sistema y mantener una distribución homogénea del electrolito sobre la superficie del ánodo (Domagalski, 2021; Lee et al., 2006; Noormohammadi et al., 2020; Santos, 2011). En ese sentido, los diseños reportados por los diferentes autores convergen en una misma lógica de ingeniería: un cuerpo de celda resistente químicamente, típicamente fabricado en teflón o materiales poliméricos inertes, un sistema de

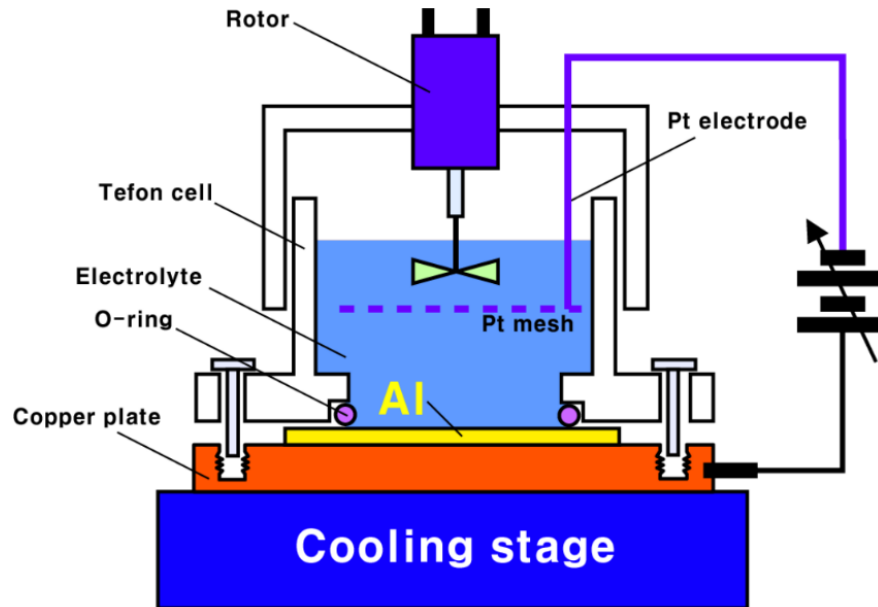
sellado mediante O-ring para delimitar el área activa de anodización, una placa metálica conductora que actúa como soporte térmico y eléctrico del aluminio, y un sistema de agitación o recirculación que homogenice la interfase ánodo/electrolito. Aunque las configuraciones varían en el detalle constructivo, la arquitectura funcional es la misma: evacuar el calor generado en la interfase de anodización con la mayor eficiencia posible antes de que comprometa la estabilidad de la capa de óxido.

Los trabajos de Lee et al. (2006), Santos (2011) y Domagalski (2021) muestran precisamente la reutilización de un mismo principio de diseño: colocar el sustrato de aluminio en contacto íntimo con una placa de alta conductividad térmica, generalmente de cobre, acoplada a un sistema de enfriamiento externo (ver Figura 5). En estos montajes, el control térmico por la base se convierte en el elemento central de la celda, porque permite extraer el calor Joule generado durante la anodización dura y evitar fenómenos de colapso de la estructura porosa. La celda se completa con un compartimento de teflón que contiene el electrolito y con un contraelectrodo (cátodo de platino), mientras que la agitación se orienta a asegurar uniformidad térmica y de concentración en la zona activa a través de un impulsor. En otras palabras, el diseño no cambia en su lógica esencial: lo que cambia entre autores es el grado de refinamiento del mismo esquema.

Una vez obtenidos los AANTs bajo estas condiciones, resulta fundamental evaluar su estabilidad en suspensión. La estabilidad coloidal de los AANTs ha sido evaluada en la literatura principalmente a través de dispersión dinámica de luz (DLS) y potencial  $\zeta$ . Wang et al. (2014) demostraron que los AANTs presentan una estabilidad coloidal y una carga superficial marcadamente dependientes tanto del pH como de la naturaleza química del medio dispersante, los resultados se muestran en la Tabla 1. Los autores determinaron que los nanotubos poseen una carga positiva en medios ácidos ( $\text{pH} < 4.5$ ) la cual transiciona hacia valores negativos al aumentar

**Figura 5**

Diagrama esquemático de la celda electroquímica utilizada en los experimentos de anodización dura (HA).



la basicidad, alcanzando un valor máximo de  $-25.5 \pm 1.1$  mV a pH 5. Aunque se observan coloides estables en el rango de pH 5 a 8, el potencial  $\zeta$  muestra un incremento hacia valores menos negativos por encima de pH 7 (llegando a  $-14.1 \pm 0.7$  mV a pH 8). Este comportamiento anómalo a pH básico se atribuye a la química asimétrica de las paredes del nanotubo la pared externa contiene grupos hidroxilo (-OH) intrínsecos de la alúmina (AlMuhaysh et al., 2025) que mantienen una carga altamente negativa en medios básicos. La pared interna presenta grupos sulfato derivados del proceso de anodización en ácido sulfúrico. Los autores sugieren que estos grupos adquieren carga positiva por encima de pH 7, lo que eleva el potencial  $\zeta$  global de la estructura sin comprometer la dispersión homogénea, la cual es sostenida por la fuerte repulsión electrostática de la superficie exterior (ver Figura 6). Respecto a la influencia del medio, el estudio observó que la estabilidad disminuye en soluciones con alta fuerza iónica, como el PBS (pH 7.2), donde el diámetro hidrodinámico aumenta hasta alcanzar los  $588.4 \pm 32.0$  nm.

**Tabla 1**

Distribución de tamaño de los AANTs en diferentes soluciones acuosas.

Medio	Tamaño (nm) <sup>a</sup>	PDI <sup>b</sup>	Potencial $\zeta$ (mV)
pH 3.7	473.6 $\pm$ 38.2	0.277 $\pm$ 0.016	22.8 $\pm$ 0.4
pH 4.2	574.0 $\pm$ 37.9	0.314 $\pm$ 0.052	14.9 $\pm$ 1.6
pH 5.0	356.0 $\pm$ 11.4	0.222 $\pm$ 0.012	-25.5 $\pm$ 1.1
pH 6.0	444.6 $\pm$ 11.5	0.215 $\pm$ 0.048	-22.8 $\pm$ 0.9
pH 7.0	301.3 $\pm$ 6.6	0.139 $\pm$ 0.006	-20.0 $\pm$ 0.8
pH 8.0	302.8 $\pm$ 1.6	0.126 $\pm$ 0.023	-14.1 $\pm$ 0.7
PBS (pH 7.2)	588.4 $\pm$ 32.0	0.332 $\pm$ 0.021	-15.5 $\pm$ 0.3
DMEM	344.8 $\pm$ 11.5	0.370 $\pm$ 0.025	-10.3 $\pm$ 0.1

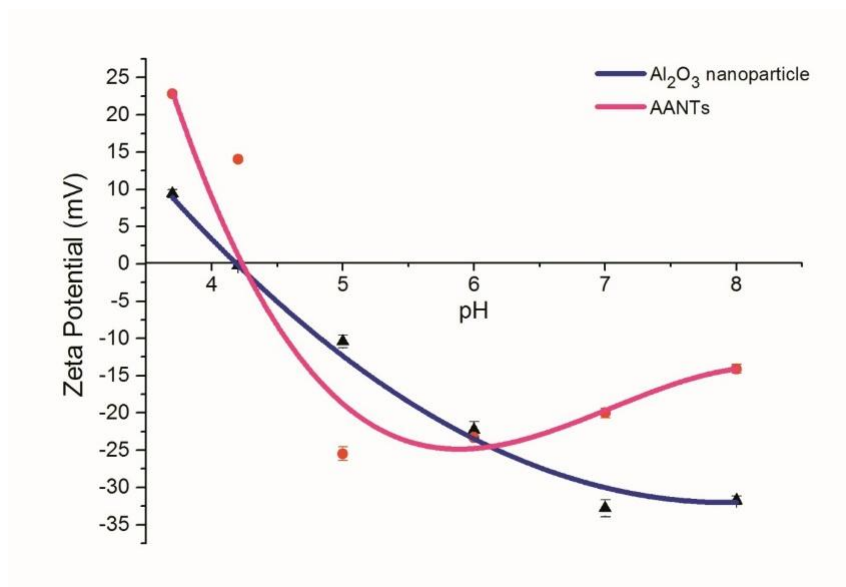
*Nota:* Los datos corresponden a muestras sintetizadas bajo condiciones de PA idénticas a las del presente estudio, empleando densidades de corriente de 3.1 mA/cm<sup>2</sup> durante 5 s para la etapa de anodización suave (MA) y 368.42 mA/cm<sup>2</sup> durante 2 s para la etapa de anodización dura (HA). Adaptado de "Structurally engineered anodic alumina nanotubes as nano-carriers for delivery of anticancer therapeutics", por Wang et al. 2014, *Biomaterials*, 35(21), p. 5520 (<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.03.059>).

- <sup>a</sup>: Los valores representan la media de al menos tres experimentos;  $\pm$ : desviación estándar.
- <sup>b</sup>: PDI: índice de polidispersión.
- PBS: Tampón fosfato salino (Phosphate-buffered saline).
- DMEM: Medio Eagle Modificado de Dulbecco (Dulbecco's Modified Eagle Medium).

Este incremento se debe, según otros trabajos, al apantallamiento de las cargas superficiales, lo que se refleja en una reducción del valor absoluto del potencial  $\zeta$  hasta  $-15.5 \pm 0.3$  mV (Zareei et al., 2019).

**Figura 6**

Caracterización del potencial  $\zeta$  de AANTs y nanopartículas de alúmina.



*Nota.* Tomado de "Structurally engineered anodic alumina nanotubes as nano-carriers for delivery of anticancer therapeutics," por Wang et al., 2014, *Biomaterials*, 35(21), p. 5520 (<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.03.059>).

Por el contrario, en medios biológicos complejos como el DMEM suplementado con suero fetal bovino (FCS), la dispersión mejora notablemente al reducirse el diámetro. Aunque en este medio el potencial  $\zeta$  es menor, la estabilidad es mayor, según los autores, gracias a la formación de una "corona proteica" que actúa mediante repulsión estérica.

Para aislar el aporte de la superficie externa, Wang et al., (2015c) modificaron selectivamente la pared interna con polielectrolitos como ácido poliestireno sulfónico (PSS, aniónico) y clorhidrato de polialilamina (PAH, catiónico). En ese sistema, la funcionalización interna no alteró de forma marcada el diámetro hidrodinámico, pero sí modificó de manera clara el potencial  $\zeta$  (Ver tabla 2). Mientras los AANTs originales poseen un potencial  $\zeta$  positivo en agua ultrapura, la incorporación interna de PSS lo desplaza drásticamente hacia un valor casi neutro.

En contraste, cuando el polímero se aplicó de forma no selectiva en ambas superficies interna y externa (AANTs-PSS), la carga negativa se intensificó.

**Tabla 2**

Análisis de carga superficial y distribución de tamaño de los AANTs.

Muestra	Tamaño (nm) <sup>a</sup>	PDI <sup>b</sup>	Potencial $\zeta$ (mV) <sup>c</sup>
AANTs	475.6 ± 38.2	0.21 ± 0.03	27.0 ± 0.6
AANTs-interno PSS	485.4 ± 57.9	0.28 ± 0.05	-1.8 ± 0.4
AANTs-PSS	450.4 ± 4.9	0.24 ± 0.01	-33.1 ± 0.5
AANTs-interno PAH	456.8 ± 21.4	0.23 ± 0.02	26.8 ± 0.6
AANTs-PAH	496.2 ± 11.0	0.26 ± 0.04	54.8 ± 0.9

- <sup>a</sup>: Los valores representan la media de al menos tres experimentos;  $\pm$ : desviación estándar.
- <sup>b</sup>: PDI: índice de polidispersión.
- <sup>c</sup>: Todo el análisis de distribución de tamaño y potencial  $\zeta$  se realizó en agua ultrapura a pH 5.8.
- PSS: Ácido poliestireno sulfónico.
- PAH: Clorhidrato de polialilamina. AANTs-interno: Se refiere a la funcionalización selectiva de la pared interna del nanotubo.

*Nota:* Los datos corresponden a muestras sintetizadas bajo condiciones de PA idénticas a las del presente estudio, empleando densidades de corriente de 3.1 mA/cm<sup>2</sup> durante 5 s para la etapa de anodización suave (MA) y 368.42 mA/cm<sup>2</sup> durante 2 s para la etapa de anodización dura (HA). Adaptado de "Bioinert Anodic Alumina Nanotubes for Targeting of Endoplasmic Reticulum Stress and Autophagic Signaling: A Combinatorial Nanotube-Based Drug Delivery System for Enhancing Cancer Therapy", por Wang et al, 2015, ACS Applied Materials & Interfaces, 7(49), Información Suplementaria, Tabla S1. (<https://doi.org/10.1021/acsami.5b07557>).

Por otro lado, la funcionalización interna con PAH no alteró la carga respecto a los nanotubos originales, pero el recubrimiento total (AANTs-PAH) resultó en una fuerte carga positiva. Estos resultados confirman que tanto la superficie interna como la externa están cargadas positivamente, pero a niveles distintos, demostrando que la carga electrocinética es sumamente sensible a la química interfacial de cada pared y que el estado coloidal depende de la interacción entre la asimetría de superficie y el entorno iónico o proteico del medio.

En un estudio paralelo, Wang et al. (2015c) demostraron que el diámetro hidrodinámico en agua ultrapura depende linealmente de la longitud del nanotubo, reportando valores crecientes de 358 nm, 484 nm y 804 nm para nanotubos cortos (S), medianos (M) y largos (L), respectivamente, a pesar de mantener diámetros constantes (Ver tabla 3). Este comportamiento coloidal se ve fuertemente influenciado por el entorno químico. En medio biológico salino Roswell Park Memorial Institute (RPMI 1640) el tamaño hidrodinámico aumenta de forma considerable (hasta alcanzar  $1615 \pm 59.1$  nm para los AANTs-L) se sugiere que la elevada fuerza iónica promueve la agregación por apantallamiento electrostático. En este mismo medio, la adición de suero fetal bovino (RPMI + 10% FCS) estabiliza las suspensiones, homogeneizando los diámetros hidrodinámicos entre 467 y 480 nm para todas las longitudes. Este efecto de dispersión se atribuye nuevamente a la formación de una corona proteica que enmascara las diferencias geométricas y genera fuerzas de repulsión estérica que superan las fuerzas de agregación. Finalmente, se observó que la carga superficial también es sensible al medio, virando de valores positivos en agua ( $\sim 20$  mV) a valores negativos (entre -8 y -16 mV) en medios biológicos y tampones como el PBS. En términos generales, estos estudios muestran que los AANTs no pueden tratarse como partículas coloidales simples, porque su respuesta depende de su geometría anisotrópica, de la

heterogeneidad entre la pared interna y externa y de la interacción con especies del medio, incluyendo iones y proteínas.

**Tabla 3**

Análisis de distribución de tamaño y potencial zeta en diferentes soluciones acuosas.

	AANTs-S (Cortos)	AANTs-M (Medios)	AANTs-L (Largos)
Longitud ( $\mu\text{m}$ )	$0.7 \pm 0.5$	$2.5 \pm 1.5$	$5.8 \pm 3.9$
Diámetro exterior (nm)	$90.0 \pm 10.0$	$90.0 \pm 10.0$	$90.0 \pm 10.0$
Diámetro interior (nm)	$33.0 \pm 8.0$	$33.0 \pm 8.0$	$33.0 \pm 8.0$
Relación de aspecto	$7.8 \pm 0.11$	$27.7 \pm 0.01$	$63.3 \pm 0.01$
<b>Diámetro hidrodinámico (nm)</b>			
Mill-Q H <sub>2</sub> O	$358.6 \pm 7.0$	$483.9 \pm 11.8$	$804.0 \pm 25.9$
RPMI 1640	$724.7 \pm 81.8$	$1438.3 \pm 124.0$	$1615 \pm 59.1$
RPMI 1640 10% FCS	$467.4 \pm 1.4$	$475.3 \pm 23.7$	$480 \pm 7.4$
<b>Potencial <math>\zeta</math> (mV)</b>			
Mill-Q H <sub>2</sub> O	$20.7 \pm 2.6$	$20.3 \pm 0.6$	$21.1 \pm 0.3$
RPMI 1640	$-16.3 \pm 0.8$	$-16.0 \pm 0.5$	$-10.0 \pm 0.1$
RPMI 1640 10% FCS	$-11.3 \pm 0.8$	$-8.4 \pm 0.6$	$-12.1 \pm 0.2$

- RPMI: Roswell Park Memorial Institute médium (Medio del Roswell Park Memorial Institute).
- FCS: Fetal Calf Serum (Suero fetal bovino).

*Nota:* Los datos de AANTs-S (Cortos) corresponden a muestras sintetizadas bajo condiciones de PA idénticas a las del presente estudio, empleando densidades de corriente de  $3.1 \text{ mA/cm}^2$  durante 5 s para la etapa de anodización suave (MA) y  $368.42 \text{ mA/cm}^2$  durante 2 s para la etapa de anodización dura (HA). Adaptado de "Systematic in vitro nanotoxicity study on anodic alumina nanotubes with engineered aspect ratio: Understanding nanotoxicity by a nanomaterial model" por Wang et al., 2015, Biomaterials, 46, p. 120. (<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.12.008>).

El diámetro hidrodinámico medido por DLS se interpreta entonces como un tamaño equivalente influenciado tanto por la longitud del nanotubo como por su estado de agregación y por la capa de solvatación o especies adsorbidas sobre la superficie (Zareei et al., 2019).

Posteriormente, Sun et al. (2019) analizaron AANTs obtenidos mediante anodización pulsada siguiendo el protocolo de Wang et al. (2015a), con densidades de corriente de 3.16 mA/cm<sup>2</sup> (5 s, MA) y 473.7 mA/cm<sup>2</sup> (2 s, HA). Los autores reportaron un potencial  $\zeta$  de  $20.0 \pm 0.4$  mV en agua ultrapura y una longitud media de aproximadamente 480 nm. Estos hallazgos guardan consistencia con lo reportado por Domagalski et al. (2020), quienes determinaron que el potencial  $\zeta$  de los AANTs disminuye linealmente a medida que aumenta la densidad de corriente en la etapa dura.

A partir del descubrimiento AANTs mediante anodización pulsada, este campo ha experimentado un notable desarrollo. Investigaciones recientes han permitido no solo optimizar el control sobre la longitud, el diámetro y la carga superficial de los nanotubos mediante la regulación de la densidad de corriente y la duración de los pulsos, sino también mejorar su rendimiento como sistemas de liberación controlada (Aw y Losic, 2016). Por ejemplo, se ha demostrado que los AANTs pueden cargarse eficientemente con proteínas modelo como Apo2L/TRAIL e inducir apoptosis en células cancerosas, mostrando una alta capacidad de carga (hasta 104  $\mu$ g/mg) y gran potencial en terapias dirigidas (Wang et al., 2014). Paralelamente, estudios toxicológicos in vitro e in vivo han confirmado su baja citotoxicidad y biocompatibilidad con una ventana tóxica de relación de aspecto de 7.8, aunque a dosis elevadas pueden producir efectos hepáticos moderados, lo que evidencia la necesidad de recubrimientos como polietilenglicol para mejorar su comportamiento biológico (Wang et al., 2017; Wang et al., 2015c). Además, investigaciones recientes han demostrado el uso exitoso de AANTs en terapias combinatorias dirigidas, como

vehículos para la liberación de taspigargina en conjunto con inhibidores de autofagia como la 3-metiladenina, logrando una potenciación del efecto citotóxico sobre células cancerígenas al inducir simultáneamente estrés del retículo endoplasmático y bloqueo de la autofagia (Wang et al., 2015b). Adicionalmente, se ha identificado que estos nanotubos ingresan a las células a través de rutas específicas como la macropinocitosis y pueden inducir autofagia, lo cual influye en su degradación intracelular y refuerza su papel como nanotransportadores funcionales (Sun et al., 2019).

Como se ha descrito, la superficie rica en grupos hidroxilo de los AANTs y su geometría hueca permiten una funcionalización diferencial entre el interior y el exterior, esto facilita el diseño de sistemas multifuncionales sin necesidad de pasos de purificación complejos. Por otro lado, se ha observado que las unidades estructurales alargadas de los AANTs exhiben una notable plasticidad, lo que evidencia un nivel significativo de flexibilidad mecánica, una característica poco común en materiales de alta relación de aspecto (Esmaily et al., 2017). Recientemente, se han fabricado MAANTs (AANTs decorados con nanopartículas magnéticas), capaces de liberar proteínas sensibles a enzimas como la catepsina B y ser dirigidos mediante campos magnéticos, ampliando sus aplicaciones en detección y separación selectiva (Domagalski et al., 2021). Estos avances consolidan a los AANTs como una plataforma versátil y prometedora para aplicaciones biomédicas, en particular para la administración inteligente de fármacos.

La modificación superficial de membranas de óxido de aluminio anódico mediante silanización ha demostrado ser una estrategia eficaz para incorporar funcionalidades específicas. Este proceso aprovecha la reactividad de los organosilanos con los grupos hidroxilo del óxido, actuando como agentes enlazantes que permiten la inmovilización de nanopartículas, polímeros, proteínas, ADN y otras moléculas. El proceso de fijación empieza con la hidrólisis de los ligandos lábiles del silano dado lugar a la formación de grupos silanol (Si-OH), estos se condensan entre sí

formando oligómeros, e interactúan inicialmente mediante puentes de hidrógeno con los grupos -OH del sustrato. Finalmente, durante el curado térmico, se forman enlaces covalentes tipo siloxano (Si-O-Al) (ver Figura 7) (Arkles, 2011). Para favorecer este acoplamiento, la superficie se preactiva mediante un tratamiento con peróxido de hidrógeno, lo cual incrementa la densidad de grupos hidroxilos disponibles (Wang et al., 2014).

La silanización de la superficie de AAO se ha empleado como estrategia para modular su humectabilidad, permitiendo, por ejemplo, diseñar membranas con comportamiento de “válvulas iónicas” sensibles a la presencia de surfactantes, alternando entre estados hidrofóbico (“off”) e hidrofílico (“on”) mediante la fijación de octadeciltrimetoxisilano (OTS) sobre poros de 200 nm (Steinle et al., 2002). También se han desarrollado membranas sensibles al pH utilizando mezclas de APTMS y butiltrimetoxisilano (BTS), cuyas propiedades de permeabilidad varían según el grado de protonación del grupo amino (Rios y Smirnov, 2011).

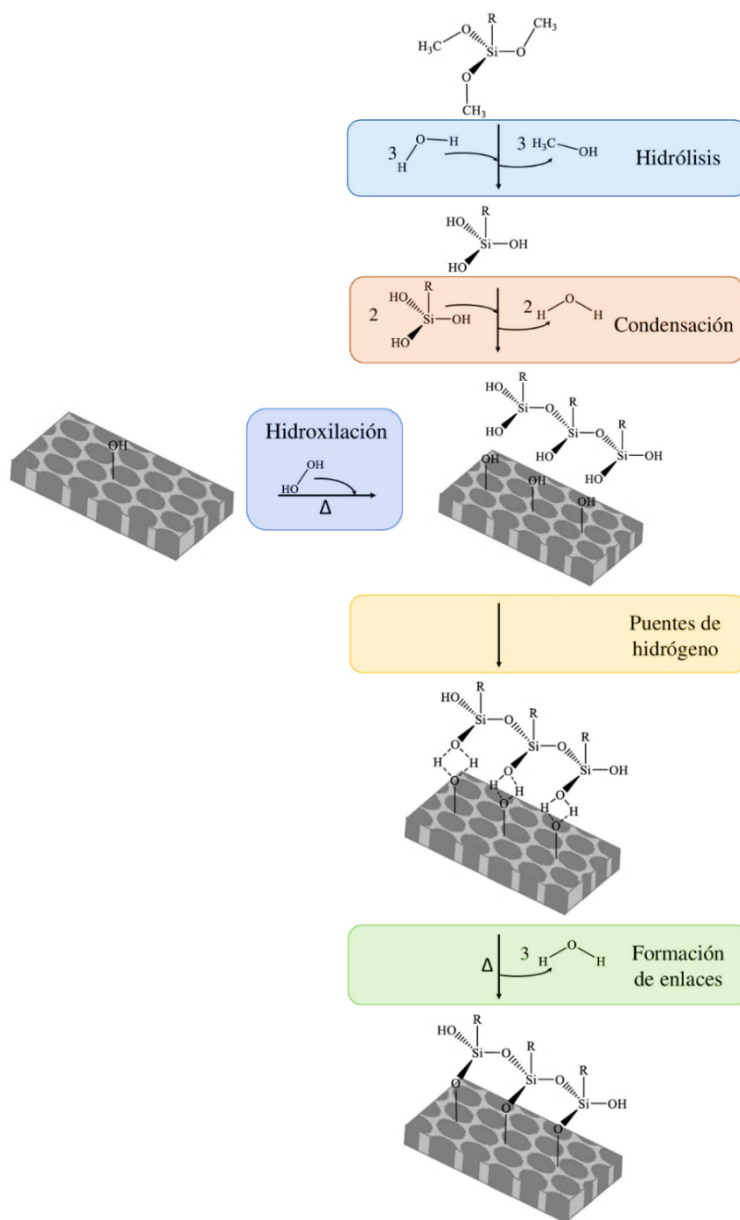
Más recientemente, se ha demostrado que la longitud de la cadena alifática en silanos como metiltrimetoxisilano (MTS), BTS u OTS influye directamente en el carácter hidrofóbico de las membranas modificadas y permite ajustar con precisión su energía superficial. Aunque todas las mezclas evaluadas mostraron sensibilidad al pH, se observó que, a mayor longitud de la cadena alifática, mayor es la hidrofobicidad de la superficie. En particular, las combinaciones APTMS/BTS y APTMS/MTS funcionaron eficazmente como válvulas sensibles al pH, manteniéndose en estado “on” (hidrofílico) a  $\text{pH} < 5$  y en estado “off” (hidrofóbico) a  $\text{pH} > 7$  (Nieto et al., 2017).

Tras una revisión exhaustiva de la literatura, se ha observado que el diseño de nanotubos de alúmina anódica (AANTs) modificados superficialmente mediante silanos para aplicaciones en

liberación controlada y respuesta a estímulos específicos sigue siendo un campo con gran potencial de exploración.

### Figura 7

Modificación superficial con organosilanos en membranas de AAO.



*Nota.* Tomado de A. Jiménez (2019), Diseño y Síntesis de Nanopartículas de Alúmina Porosa y su Evaluación como Nanocontenedores Inteligentes (p. 33), Universidad Industrial de Santander.

Se ha logrado, como ya se mencionó, una funcionalización selectiva de las paredes internas de los AANTs mediante silanización con APTES, lo que permitió la incorporación dirigida de un conjugado de albúmina con isotiocianato de fluoresceína y su posterior liberación estimulada por la enzima cathepsina B, validando el uso de estos sistemas como plataformas inteligentes para detección proteolítica y liberación activada en condiciones fisiológicas (Domagalski et al., 2021).

Complementariamente, se ha demostrado que la combinación de silanos APTMS y dodeciltrimetoxisilano (DTMS) en proporciones definidas, permite obtener superficies de alúmina anódica con comportamiento hidrofóbico a pH neutro e hidrofílico a pH ácido, evidenciando una respuesta dependiente del entorno; este sistema fue aplicado exitosamente como nanocontenedor sensible al pH para la liberación de Safranina O (Jiménez, 2019). Sin embargo, estos sistemas clásicos basados en la funcionalización con aminas presentan una vida útil funcional limitada (~24 h) porque la alta nucleofilia de los grupos  $\text{-NH}_2$  favorece la formación espontánea de carbamatos al reaccionar con  $\text{CO}_2$  atmosférico, alterando la humectabilidad y la respuesta pH-dependiente (Nieto, 2019). De hecho, esa misma reactividad amina- $\text{CO}_2$  se ha explotado deliberadamente en sistemas de captura de  $\text{CO}_2$ , donde materiales impregnados con aminas retienen el gas, y la capacidad y velocidad de captura dependen de la carga amínica y de las propiedades texturales del soporte (Lashaki et al., 2019).

La química de enlace covalente dinámico agrupa reacciones reversibles que, bajo estímulos externos como pH, temperatura o luz, permiten la formación y ruptura controlada de enlaces covalentes. Entre estas, la condensación de carbonilos (aldehídos o cetonas) con aminas para formar iminas (bases de Schiff,  $\text{C=N}$ ) es de las más estudiadas por su sencillez, especificidad y reversibilidad: el enlace  $\text{C=N}$  se crea en condiciones neutras o alcalinas y se hidroliza rápidamente en medio ácido, recuperando los grupos originales. Esta dinámica ha sido aprovechada tanto en la

construcción de marcos covalentes y estructuras moleculares 2D/3D, como en el diseño de nanomateriales con liberación controlada de fármacos o agentes bioactivos, donde la ruptura de la imina a pH bajo desencadena la liberación de la carga (Belowich y Stoddart, 2012; Huang et al., 2020; Jin et al., 2013).

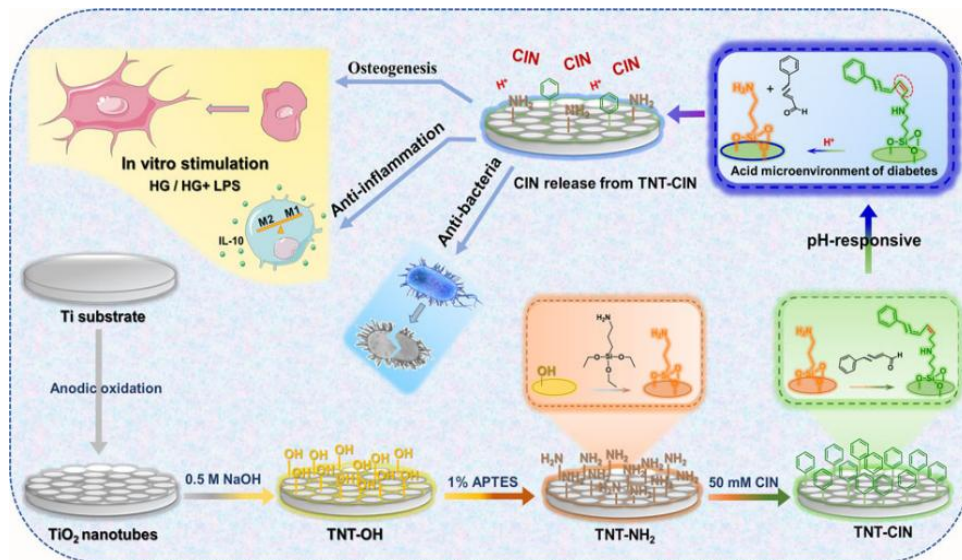
Recientemente se diseñaron y caracterizaron nanopartículas de sílice mesoporosa funcionalizadas con transferrina mediante un enlace imina sensible al pH para la liberación controlada del fármaco hidrofóbico camptotecina. El sistema mostró una liberación modulada por pH, ajustándose a un modelo cinético de primer orden y dominado por difusión de Fick (Jackson et al., 2023). También se ha evaluado la liberación controlada de aldehídos desde bases de Schiff formadas entre quitosano y cinco aldehídos naturales, destacando el cinamaldehído por su alta eficiencia de injerto (94.65%) y liberación sensible al pH (4–6). Su estructura favorece la formación reversible del enlace imina, permitiendo no solo la liberación controlada sino también la regeneración del sistema mediante reinjerto del aldehído (Lin et al., 2023).

En otro estudio se desarrolló un recubrimiento multifuncional sensible al pH basado en nanotubos de óxido de titanio cargados con cinamaldehído (TNT-CIN), destinado a mejorar los implantes dentales en pacientes con diabetes. Se fabricó mediante oxidación anódica, hidroxilación, silanización y reacción de formación de base de Schiff. El sistema mostró liberación controlada de CIN en condiciones de pH bajo, típicas de la inflamación (ver figura 8). En condiciones simuladas de diabetes, TNT-CIN promovió mejor la diferenciación osteogénica, redujo la inflamación y presentó mayor resistencia antibacteriana frente a *P. gingivalis* y *S. mutans* en comparación con TNT sin fármaco, sugiriendo su utilidad para mejorar la integración de implantes dentales en pacientes diabéticos (Lee et al., 2022). En línea con estas estrategias, se diseñó un sistema similar aplicado tanto a polvos como a películas porosas de óxido de titanio,

mostró una liberación acelerada del aldehído en condiciones ácidas (pH 5.0), mientras que en medios neutros (pH 7.4) la liberación fue significativamente menor, exponiendo su potencial como plataforma de liberación dirigida en entornos específicos como sitios inflamados o alimentos en deterioro.

### Figura 8

El esquema muestra la construcción del recubrimiento de nanotubos de cinamaldehído-TiO<sub>2</sub> sensible al pH (TNT-CIN), e ilustra sus efectos.



*Nota.* Tomado de *pH-responsive cinnamaldehyde-TiO<sub>2</sub> nanotube coating: fabrication and functions in a simulated diabetes condition*, de Lee et al., 2022, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 33, artículo 63. (<https://doi.org/10.1007/s10856-022-06683-2>).

Además, gracias a la actividad fotocatalítica del material soporte, las películas pudieron regenerarse mediante irradiación ultravioleta, permitiendo la reintegración del cinamaldehído y reutilización del sistema. Esta estrategia resalta la versatilidad y eficiencia de los enlaces imina en matrices inorgánicas para el diseño de recubrimientos funcionales, con aplicaciones prometedoras en la industria alimentaria y biomédica (Cionti et al., 2021).

Karade et al. (2021) desarrollaron una nanoformulación basada en esferas de óxido de hierro superparamagnético funcionalizadas con una monocapa de APTES, preservando su magnetización. El fármaco Nintedanib fue conjugado mediante enlaces imina sensibles al pH, logrando una carga del 23,6% y una liberación del 85% en 48 h a pH 5.5, con liberación prolongada a pH 7.4. La formulación mostró citotoxicidad dependiente de la dosis en células L-132, con una reducción del 75% en viabilidad a 100  $\mu\text{g/mL}$ , demostrando su potencial en sistemas de liberación controlada.

Partiendo de los antecedentes descritos, este trabajo se enfoca en la síntesis y caracterización fisicoquímica de nanotubos de alúmina anódica (AANTs) como etapa fundamental para su potencial aplicación futura en sistemas de liberación controlada sensibles al pH. En particular, se considera la relevancia de las propiedades superficiales de los AANTs como la presencia de grupos hidroxilo, la carga superficial y su variación con el pH debido a su papel determinante en procesos posteriores de modificación química y funcionalización. Como se ha descrito, diversos estudios han mostrado que estrategias de funcionalización basadas en organosilanos sensibles al pH y en la formación de enlaces reversibles, como las iminas, permiten modular la estabilidad y la respuesta química de superficies de alúmina, superando limitaciones observadas en sistemas previos basados en óxido de aluminio anódico, tales como la pérdida de funcionalidad asociada a la alta reactividad de los grupos amino frente al  $\text{CO}_2$  atmosférico y la consecuente formación de carbamatos superficiales. En este contexto, la caracterización detallada de la morfología, la composición y el comportamiento superficial de los AANTs sintetizados constituye un paso clave para establecer las condiciones estructurales y fisicoquímicas necesarias que permitan, en trabajos posteriores, el desarrollo racional de plataformas funcionalizadas con respuesta controlada al pH para aplicaciones tecnológicas y biomédicas.

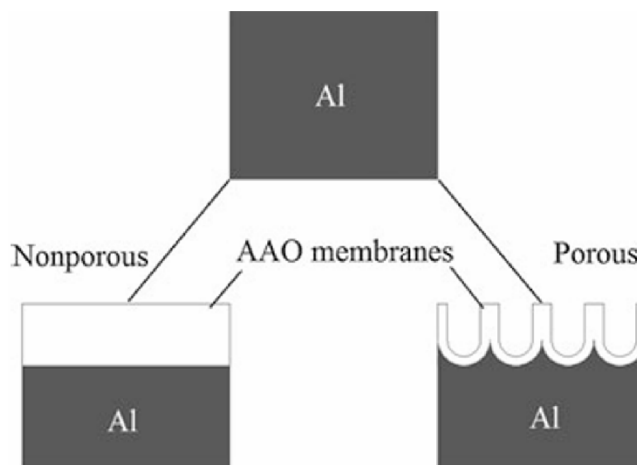
## 2. Marco teórico

### 2.1 Óxido de aluminio anódico

Las membranas de óxido anódico de aluminio (AAO) pueden presentar dos morfologías principales: tipo barrera (no porosa) y tipo porosa. La formación de una u otra depende de la naturaleza química del electrolito empleado. En electrolitos neutros (pH 5–7), como boratos y oxalatos, se forman típicamente membranas compactas o tipo barrera. En cambio, en electrolitos ácidos como ácido sulfúrico, oxálico y fosfórico, se generan membranas porosas (ver Figura 9).

#### Figura 9

Representación esquemática de las morfologías de las membranas de óxido anódico de aluminio (AAO): tipo barrera (no porosa) y tipo porosa.



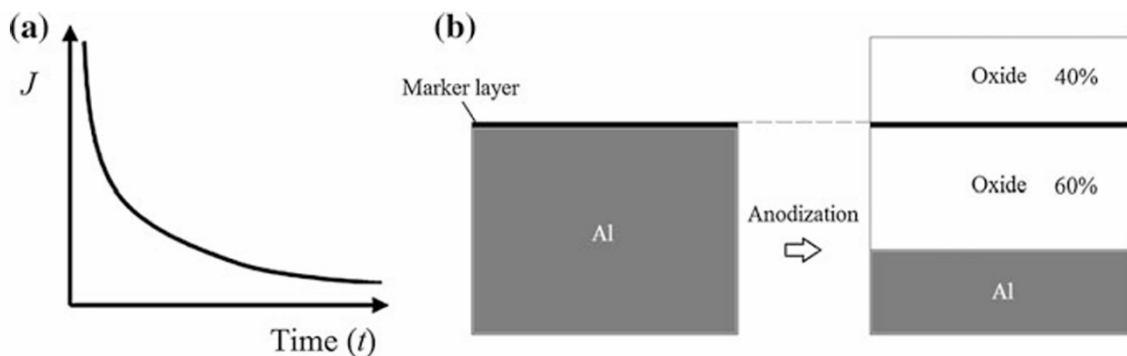
*Nota.* Tomado de *Nanoporous Alumina: Fabrication, Structure, Properties and Applications* (p. 2), por D. Losic y A. Santos (Eds.), 2015, Springer International Publishing. (<https://doi.org/10.1007/978-3-319-20334-8>).

Las membranas AAO tipo barrera se caracterizan por formar una capa de óxido compacta, amorfa, uniforme en espesor y prácticamente insoluble en el electrolito de formación. Cuando la anodización se realiza a voltaje constante, la densidad de corriente definida disminuye exponencialmente con el tiempo (ver Figura 10).

En condiciones ideales, la capa barrera se forma con 100 % de eficiencia de corriente (Losic y Santos, 2015a).

### Figura 10

Representación esquemática de la formación de AAO tipo barrera bajo voltaje constante: (a) perfil de densidad de corriente–tiempo ( $J-t$ ), (b) cambios dimensionales antes y después de la anodización.



*Nota.* Tomado de *Nanoporous Alumina: Fabrication, Structure, Properties and Applications* (p. 3), por Losic y Santos, 2015, Springer International Publishing. (<https://doi.org/10.1007/978-3-319-20334-8>).

A diferencia de las membranas tipo barrera, en las membranas porosas el espesor del óxido no depende del voltaje aplicado y puede alcanzar varios cientos de micrómetros. Bajo voltaje constante, la evolución de la densidad de corriente con el tiempo puede dividirse en cuatro etapas (ver Figura 11).

Etapa I: Al aplicar el voltaje, la densidad de corriente aumenta bruscamente debido a la electrólisis del agua y luego comienza a formarse una delgada capa barrera compacta sobre la superficie del aluminio.

Etapa II: A medida que la capa barrera crece, la resistencia del sistema aumenta y la densidad de corriente cae rápidamente hasta alcanzar un mínimo. En esta etapa pueden formarse pequeños canales o trayectorias iniciales dentro de la capa barrera, antes de que aparezcan los poros reales.

Etapa III: Algunos de esos canales evolucionan hacia poros verdaderos. Esto reduce la resistencia total y provoca un aumento gradual de la densidad de corriente hasta un máximo regional.

Etapa IV: Conforme avanza la anodización, los poros crecen y se ensanchan por disolución y fusión con poros vecinos, disminuyendo la densidad de poros. Finalmente, el sistema alcanza un estado casi estacionario en el que el crecimiento y la disolución se equilibran dinámicamente.

En este tipo de membranas, el óxido es ligeramente soluble en el electrolito formado. La eficiencia de corriente ideal es apenas superior al 60 %.

El espesor de la membrana de AAO es proporcional a la integral de la intensidad de corriente  $I$  (Losic y Santos, 2015)  $Q$  donde es la carga transferida durante el tiempo  $\Delta t$ :

$$Q = \int I(t) dt \quad (1)$$

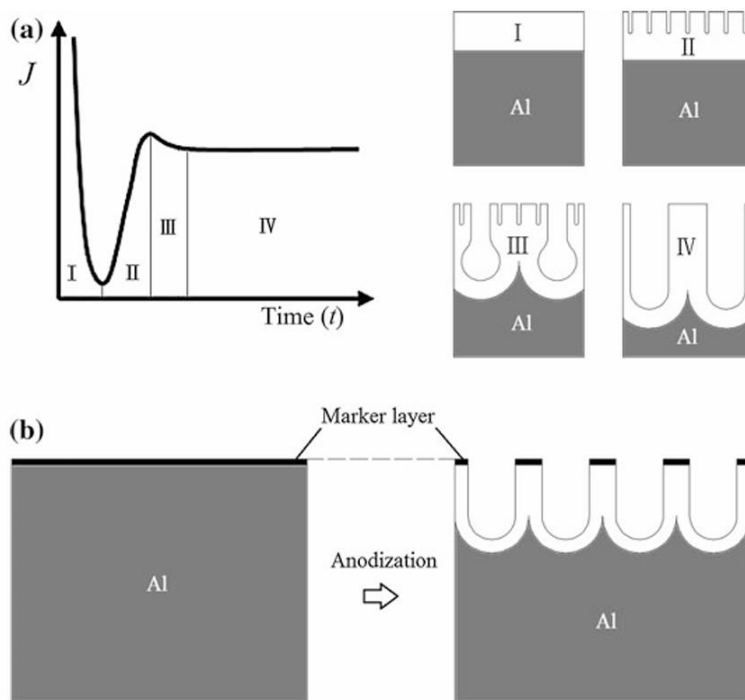
## 2.2 Estructura de celda unitaria de las membranas porosas

Las membranas porosas están formadas por múltiples celdas unitarias hexagonales. Cada celda presenta tres regiones principales: Una capa hexagonal interna o “esqueleto”, formada por

las paredes comunes entre celdas adyacentes. Una capa externa, ubicada entre el poro central y el esqueleto. Una varilla intersticial en el punto triple de unión entre celdas.

### Figura 11

Diagramas esquemáticos de membranas de AAO poroso formadas bajo voltaje constante. (a) Un transitorio J-t y la cinética del crecimiento de óxido poroso sobre aluminio. (b) Cambios dimensionales antes y después de la anodización.



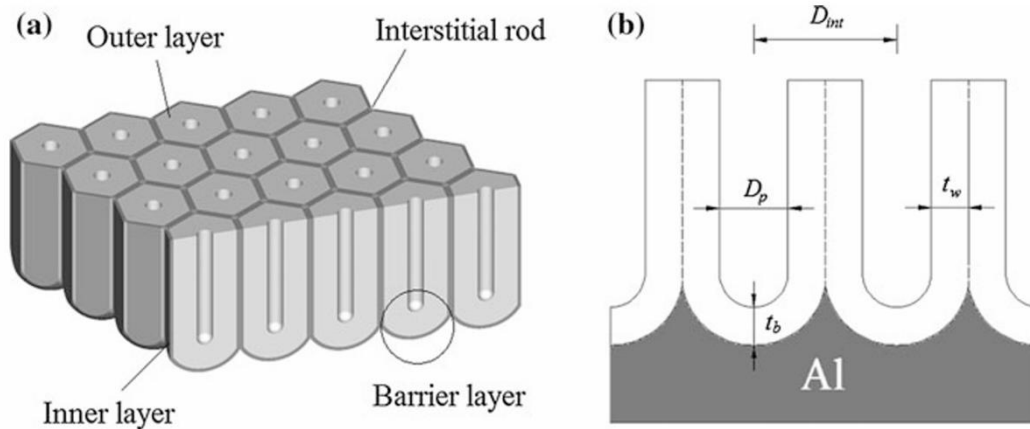
*Nota.* Tomado de *Nanoporous Alumina: Fabrication, Structure, Properties and Applications* (p. 4), por Losic y Santos, 2015, Springer International Publishing. (<https://doi.org/10.1007/978-3-319-20334-8>).

Los parámetros estructurales más importantes son: distancia interporo ( $D_{int}$ ), diámetro de poro ( $D_p$ ), espesor de la capa barrera ( $t_b$ ), espesor de pared ( $t_w$ ), densidad de poros ( $\rho_p$ ) y porosidad ( $P$ ) (ver figura 12).

Para membranas altamente ordenadas, estas magnitudes se relacionan entre sí de la siguiente forma:

### Figura 12

Diagramas esquemáticos de la membrana de AAO (a) y estructura de la sección transversal (b).



Nota. Tomado de *Nanoporous Alumina: Fabrication, Structure, Properties and Applications* (p. 6), por Losic y Santos, 2015, Springer International Publishing. (<https://doi.org/10.1007/978-3-319-20334-8>).

$$D_{int} = D_p + 2t_w \quad (2)$$

$$\rho_p = \frac{2}{\sqrt{3} D_{int}^2} \quad (3)$$

$$P(\%) = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left( \frac{D_p}{D_{int}} \right)^2 100 \quad (4)$$

Estas variables dependen principalmente del tipo de electrolito, el voltaje, la densidad de corriente y la temperatura. Para anodización suave y dura en ácido oxálico a 1 °C, se han reportado relaciones lineales entre distancia interporo ( $D_{int}$ ) y voltaje, con constantes de proporcionalidad cercanas a 2.5 nm/V para MA y 2.0 nm/V para HA (Losic y Santos, 2015).

### 2.3 Composición química de la celda unitaria

Se ha propuesto que la capa interna está compuesta por una alúmina relativamente pura y densa, mientras que la capa externa contiene hidróxido de aluminio con contaminación por radicales ácidos del electrolito.

Análisis más recientes han mostrado que las membranas porosas de AAO están compuestas principalmente por: hidróxido de aluminio,  $Al(OH)_3$ , oxihidróxido de aluminio,  $AlOOH$  y alúmina hidratada,  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ .

La composición química varía dentro de la celda unitaria. En membranas formadas en ácido fosfórico, por ejemplo, se ha observado que: la capa interna corresponde aproximadamente a  $Al_2O_3 \cdot x_1H_2O$ , la capa externa a  $Al_2O_3 \cdot 0.24 AlPO_4 \cdot x_3H_2O$ , y la varilla intersticial a  $Al_2O_3 \cdot 0.018 AlPO_4 \cdot H_2O$  (Losic y Santos, 2015). Esto explica por qué distintas regiones de la membrana presentan comportamiento químico y térmico diferente (ver Figura 13).

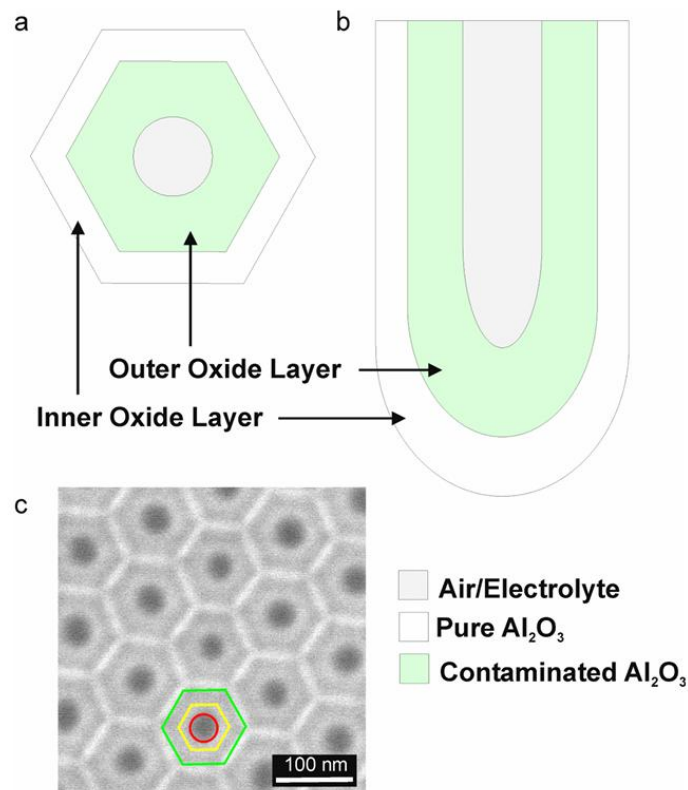
### 2.4 Región externa de la celda y obtención de nanoestructuras

Una propiedad importante de las membranas porosas es que el diámetro de poro puede controlarse mediante el tiempo y la temperatura del ataque químico. El diámetro aumenta linealmente con el tiempo de etching a temperatura fija utilizando solución de ácido fosfórico al 5% (Miyamoto et al., 2022). El proceso de apertura de poros inicia con la disolución preferencial de la capa externa, lo que explica las mayores velocidades de ataque en etapas tempranas, seguido por una disolución más lenta de la capa interna (Santos, 2011).

La disolución de la alúmina en medio ácido puede describirse mediante la protonación de los enlaces Al–O–Al y la subsecuente solubilización del aluminio como especies acuosas según la ecuación (6) (Losic y Santos, 2015).

**Figura 13**

Diagrama esquemático de un poro de alúmina anódica nanoporosa que muestra la distribución de la composición química dentro de las paredes del poro. a) Vista superior. b) Vista de la sección transversal. c) Imagen de microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM) de la vista superior de un NAA fabricado con ácido oxálico 0.3 M a 40 V.



*Nota.* Tomado de *Structural Engineering of Nanoporous Anodic Alumina and Applications* (p. 11), por Santos, 2011, [Tesis Doctoral], Universitat Rovira i Virgili.

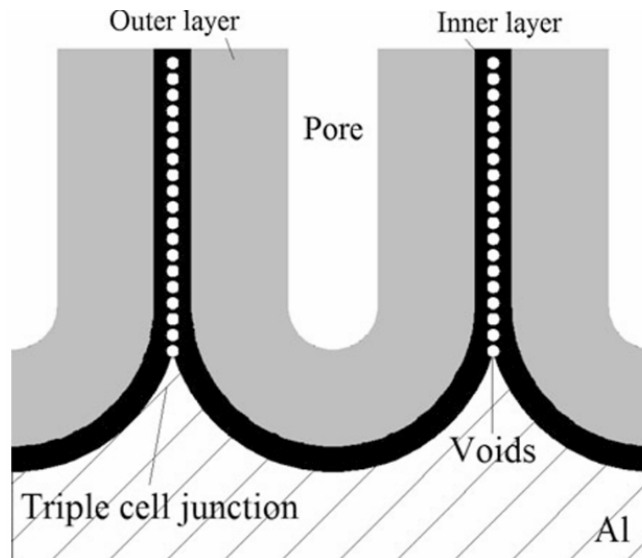
### 2.5 Región interna y varilla intersticial.

La varilla intersticial está compuesta por una combinación de vacíos y óxido/hidróxido de aluminio. Su formación se asocia con alta movilidad de vacancias catiónicas bajo la capa barrera y con tensiones de tracción en el punto triple de unión. Bajo voltajes altos o densidades de corriente

elevadas, las vacancias se condensan y se fusionan, generando cadenas de vacíos dentro de la capa interna (Lee et al., 2008). Estudios posteriores demostraron que el óxido hidratado presente en estas varillas intersticiales se disuelve con facilidad en soluciones acuosas de HCl/CuCl<sub>2</sub> o HCl/CuSO<sub>4</sub>, mientras que la capa barrera de los poros grandes es más resistente. Al disolver selectivamente estas regiones, pueden observarse con claridad poros más pequeños organizados alrededor de cada poro mayor en una estructura hexagonal (ver Figuras 14 y 15).

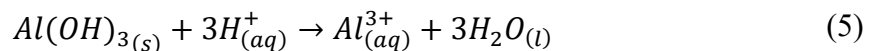
#### Figura 14

Diagrama esquemático de la estructura de barras intersticiales.



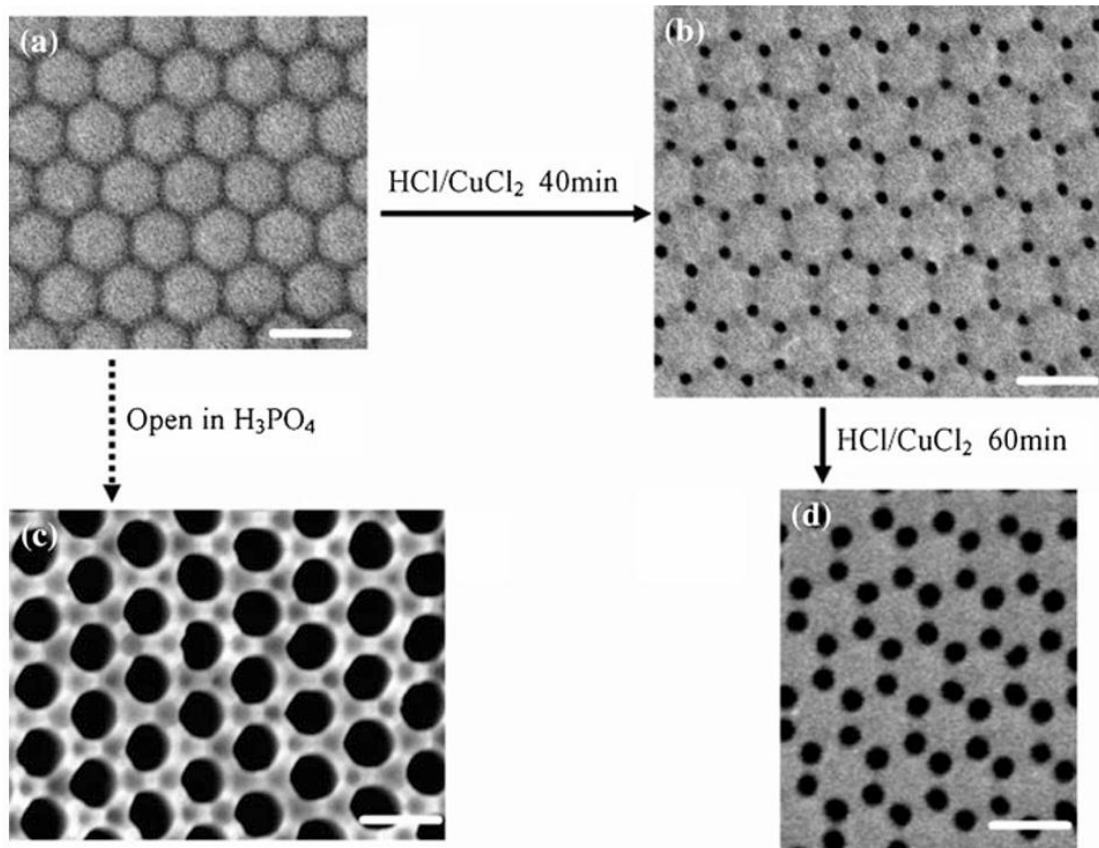
*Nota.* Tomado de *Nanoporous Alumina: Fabrication, Structure, Properties and Applications* (p. 11), por Losic y Santos, 2015, Springer International Publishing. (<https://doi.org/10.1007/978-3-319-20334-8>).

La disolución ácida del hidróxido de aluminio puede describirse mediante la siguiente reacción:



**Figura 15**

Vista inferior de las capas barrera de membranas de AAO porosas. (a) Después de la remoción del sustrato de Al; (b) después de una inmersión en solución acuosa de HCl/CuCl<sub>2</sub> (c) después de una inmersión en solución de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 5 %; (d) extendiendo el tiempo en HCl/CuCl<sub>2</sub>.



*Nota.* Tomado de *Nanoporous Alumina: Fabrication, Structure, Properties and Applications* (p. 11), por Losic y Santos, 2015, Springer International Publishing. (<https://doi.org/10.1007/978-3-319-20334-8>).

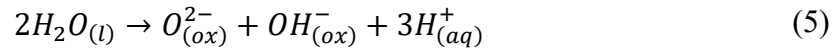
## 2.6 Reacciones químicas durante el crecimiento en estado estacionario de AAO poroso

Durante el crecimiento en estado estacionario de las membranas de alúmina anódica porosa (AAO), los parámetros estructurales de la celda unitaria —distancia interporo ( $D_{int}$ ), diámetro de

poro ( $D_p$ ), espesor de pared ( $t_w$ ), espesor de capa barrera ( $t_b$ ) y la relación de espesores entre la capa interna y externa permanecen constantes. Esto implica que las velocidades de formación y disolución del óxido alcanzan un equilibrio dinámico (Losic y Santos, 2015).

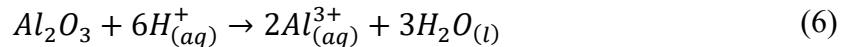
En este régimen, ocurren simultáneamente una serie de reacciones químicas en tres interfaces clave:

Interfaz capa externa / electrolito: en esta región ocurre la disociación heterolítica del agua, generando especies iónicas reactivas:

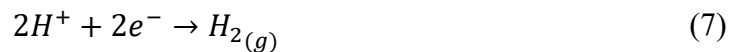


Los aniones  $O^{2-}$  y  $OH^-$  migran hacia el interior bajo la acción del campo eléctrico, mientras que los protones  $H^+$  participan en la disolución del óxido.

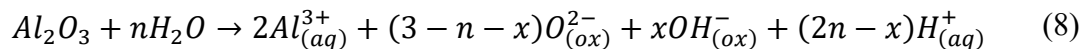
La disolución ácida de la alúmina en esta interfaz se describe como:



Simultáneamente, en el cátodo ocurre la reducción de protones:



Una expresión global propuesta para describir el proceso en esta interfaz es:



donde el parámetro  $n$  está directamente relacionado con la porosidad (P) del material:

$$P = \frac{3}{n + 3} = \left( \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \right) \left( \frac{D_p}{D_{int}} \right) \quad (9)$$

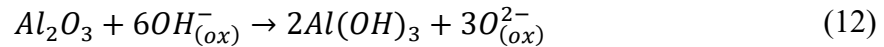
Interfaz capa interna / metal: en esta interfaz ocurre la formación del óxido por oxidación del aluminio:



Posteriormente, los cationes reaccionan con los aniones oxígeno migrantes:



Interfaz capa interna / capa externa: para mantener constante la relación entre capas, ocurren reacciones de transformación del óxido mediadas por iones hidroxilo (Losic y Santos, 2015):



## 2.7 Anodización en estado estacionario y regímenes de crecimiento

Como ya se vio, la morfología y el arreglo de los poros en las membranas de óxido de aluminio anódico poroso (AAO) están gobernados por las reacciones químicas que ocurren en las interfaces óxido/electrolito, óxido/metal y capa interna/capa externa. Durante el proceso de anodización, la disolución del óxido ocurre simultáneamente con la formación de nuevo óxido, estableciéndose un equilibrio dinámico entre ambas contribuciones.

Las velocidades de disolución ( $v_d$ ) y formación ( $v_f$ ) dependen tanto del voltaje aplicado ( $U$ ) como del espesor de la capa barrera ( $t_b$ ). En condiciones de estado estacionario:  $v_d = v_f$ . Bajo este equilibrio, los poros crecen de manera rectilínea y paralela, conservando constantes los parámetros estructurales del sistema. La anodización potencioestática (voltaje constante) es ampliamente utilizada debido a su capacidad para controlar con precisión estos parámetros

estructurales. En este contexto, se distinguen dos regímenes principales: anodización suave (Mild Anodization, MA) y anodización dura (Hard Anodization, HA).

La anodización suave corresponde al régimen clásico de crecimiento de AAO bajo condiciones moderadas de voltaje y densidad de corriente. En procesos MA de una sola etapa, las membranas presentan desorden superficial y ordenamiento en la región cercana a la capa barrera.

Este comportamiento condujo al desarrollo del método de anodización en dos pasos propuesto por Masuda, que permite obtener arreglos altamente ordenados.

Existen tres ventanas típicas de autoorganización:

- Ácido sulfúrico:  $U \approx 25 \text{ V}$ ,  $D_{int} \approx 63 \text{ nm}$
- Ácido oxálico:  $U \approx 40 \text{ V}$ ,  $D_{int} \approx 100 \text{ nm}$
- Ácido fosfórico:  $U \approx 195 \text{ V}$ ,  $D_{int} \approx 500 \text{ nm}$

Una relación empírica ampliamente aceptada establece que:

$$D_{int} = \zeta_{MA} \cdot U \quad (13)$$

donde:

$$\zeta_{MA} \approx 2.5 \text{ nm/V}.$$

Esto permite diseñar estructuras con distancias interpolares específicas mediante el ajuste del voltaje.

Sin embargo, cada electrolito presenta un voltaje límite ( $U_e$ ), por encima del cual ocurre ruptura dieléctrica (burning): ácido sulfúrico:  $U_e \approx 27 \text{ V}$ , ácido oxálico:  $U_e \approx 50 \text{ V}$  y ácido fosfórico:  $U_e \approx 197 \text{ V}$ .

La anodización dura surge como alternativa para superar las limitaciones de la MA, particularmente, baja velocidad de crecimiento, ventanas estrechas de autoorganización

En HA se emplean altos voltajes, altas densidades de corriente y bajas temperaturas. Esto permite, mayor velocidad de crecimiento, mayor rango de ajuste estructural y producción más eficiente. En este régimen, la relación entre distancia interporo y voltaje cambia (ver Figura 16) (Lee et al., 2006):

$$D_{int} = \zeta_{HA} \cdot U \quad (14)$$

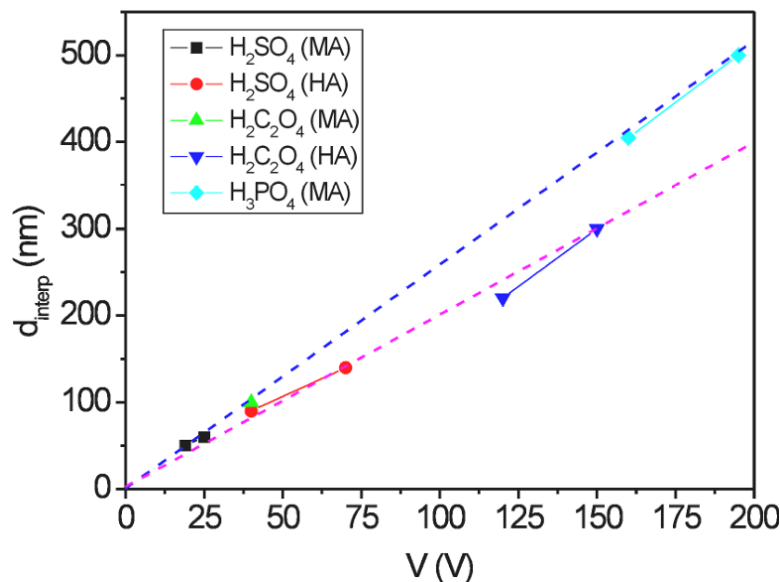
donde:

$$\zeta_{HA} \approx 2.0 \text{ nm/V.}$$

A diferencia de MA, en HA la densidad de corriente ( $j$ ) tiene un efecto significativo: mayor  $j \rightarrow$  mayor estrés mecánico  $\rightarrow$  menor  $D_{int}$ .

### Figura 16

Resumen de la relación entre la distancia interporo y el voltaje de anodización para el crecimiento de poros autoordenados.



*Nota.* Tomado de Structural Engineering of Nanoporous Anodic Alumina and Applications (p.13), por Santos, 2011, [Tesis Doctoral], Universitat Rovira i Virgili

Este comportamiento se asocia a: tensiones compresivas en la interfaz metal/óxido y formación y deshidratación de  $Al(OH)_3$ .

Voltaje máximo y proceso de ruptura: durante la anodización, la densidad de corriente total ( $j$ ) se compone de:

$$j = j_i + j_e \quad (15)$$

donde:

$j_i$ : corriente iónica

$j_e$ : corriente electrónica

A su vez:

$$j_i = j_o + j_c \quad (16)$$

donde:

$j_o$ : corriente de oxidación

$j_c$ : corriente por incorporación de aniones del electrolito

Los aniones del electrolito ( $SO_4^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ) se incorporan a la capa barrera y pueden ionizarse bajo campos eléctricos elevados, generando corriente electrónica por mecanismo de Poole-Frenkel (Losic y Santos, 2015). Cuando esta corriente crece significativamente, puede ocurrir: ruptura dieléctrica o Transición controlada a régimen HA. Finalmente, el rango de operación seguro se define como:

$$U_e < U_{max} < U_b \quad (17)$$

donde:

$U_e$ : inicio de avalancha electrónica

$U_{max}$ : máximo voltaje sin ruptura

$U_b$ : voltaje de ruptura

Influencia del electrolito: Los aniones presentes en el electrolito provienen de disociaciones



La constante de disociación ( $K_a$ ) controla la concentración de aniones disponibles:

Mayor  $K_a \rightarrow$  mayor incorporación  $\rightarrow$  menor  $U_{max}$ . Esto explica la relación experimental:

$U_{max, H_2SO_4} < U_{max, H_2C_2O_4} < U_{max, H_3PO_4}$ . Cabe resaltar que tanto el voltaje máximo de

anodización ( $U_{max}$ ) como el voltaje de ruptura ( $U_b$ ) pueden modificarse mediante cambios en la

concentración y la temperatura del electrolito. Disminuciones en estos parámetros reducen la

cantidad de aniones ácidos disponibles y, por ende, la contribución de la corriente de incorporación

( $J_c$ ), lo que favorece valores más altos de  $U_{max}$  y  $U_b$ . No obstante, el efecto de estas variables es

limitado, por lo que en la práctica el ajuste más efectivo de estos voltajes se logra mediante la

selección del tipo de electrolito.

## 2.8 Anodización en estado no estacionario

Cuando el sistema se perturba (cambios bruscos de voltaje) el equilibrio  $v_d = v_f$  se rompe. El

incremento de voltaje aumenta el campo eléctrico, engrosa la capa barrera existe terminación de

poros existentes. Cuando hay disminución de voltaje, disminuye el campo eléctrico y predomina

la disolución formación de poros ramificados (Zaraska et al., 2012).

Anodización pulsada y dinámica de recuperación del sistema (modelo RC): Con el fin de

superar las limitaciones inherentes a la anodización potenciostática en régimen de alta intensidad

(HA), particularmente la disminución progresiva de la velocidad de crecimiento y los problemas de disipación térmica, se implementó un esquema de anodización pulsada galvanostática en el cual la densidad de corriente se controla directamente para mantener tasas de crecimiento más estables del óxido anódico (Lee et al., 2008).

En este enfoque, se aplican pulsos periódicos compuestos por una etapa de alta densidad de corriente (HA) seguida de una etapa de baja densidad de corriente (MA). Este esquema permite alternar entre condiciones de crecimiento acelerado y fases de relajación del sistema modulando tanto la cinética de formación del óxido como las condiciones térmicas y eléctricas del proceso.

Un aspecto clave observado durante la anodización pulsada es el denominado efecto de recuperación de voltaje particularmente evidente durante los pulsos HA. Experimentalmente, la evolución del voltaje presenta un comportamiento no monótono: un incremento abrupto inicial, seguido por un máximo relativo, una caída transitoria y finalmente un aumento progresivo hacia valores más altos, que en el momento en que se forma óxido (ver Figura 17). Este comportamiento puede describirse mediante un modelo de descarga capacitiva asociado a la capa barrera, la cual actúa como un sistema tipo resistencia-capacitancia (RC):

$$U(t) \approx U_0 \exp\left(\frac{-t}{R_b C_b}\right) \quad (21)$$

donde  $R_b$  y  $C_b$  corresponden a la resistencia y capacitancia de la capa barrera, respectivamente. Este término describe la relajación capacitiva del sistema inmediatamente después de la aplicación del pulso, reflejando la descarga del potencial acumulado en la interfaz óxido/electrolito.

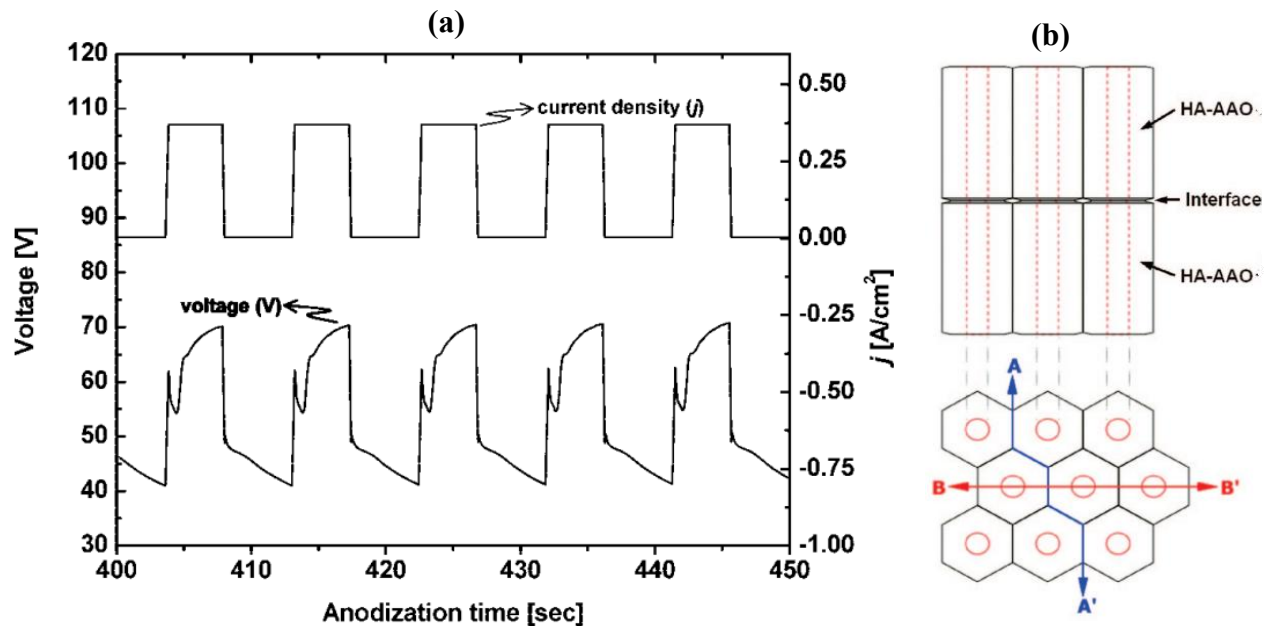
Durante los pulsos HA, el sistema tiene suficiente tiempo y energía para recuperar el voltaje tras esta caída capacitiva, lo que permite continuar el crecimiento del óxido bajo un campo

eléctrico elevado. En contraste, durante los pulsos MA de corta duración, el sistema permanece dominado por esta relajación capacitiva, sin alcanzar una recuperación significativa del voltaje. Bajo estas condiciones, la contribución de los pulsos MA al crecimiento efectivo del óxido puede considerarse despreciable, actuando principalmente como una etapa de estabilización del sistema.

Desde el punto de vista energético, la anodización del aluminio es un proceso globalmente exotérmico, donde la principal fuente de generación de calor no es la reacción química en sí, sino el calentamiento resistivo (efecto Joule) asociado al paso de corriente a través de la capa barrera:

**Figura 17**

(a) Trascientes j-V durante la anodización pulsada de aluminio y (b) planos de fractura para AANTs.



*Nota.* Tomado de "A Continuous Process for Structurally Well-Defined  $Al_2O_3$  Nanotubes Based on Pulse Anodization of Aluminum" (p. 2156), por Lee et al., 2008, *Nano Letters*, 8(8). (<https://doi.org/10.1021/nl080280x>).

$$Q_H = Ujt = R_b j^2 t \quad (22)$$

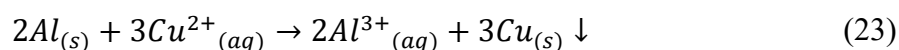
Esto implica que, bajo condiciones HA (altas densidades de corriente), la generación de calor es significativamente mayor, lo que puede inducir fenómenos indeseables como disolución acelerada del óxido, inestabilidad estructural o incluso “burning” del sistema. La implementación de pulsos MA permite disipar eficientemente este calor acumulado, actuando como una etapa de enfriamiento relativa que estabiliza el proceso global a la vez que contribuye en justa medida a la generación de modulaciones estructurales en la arquitectura del AAO, particularmente en el diámetro de poro y el tamaño de celda. Desde el punto de vista mecánico, esta modulación también tiene consecuencias importantes.

Se ha determinado que la fragmentación controlada de los nanotubos en las interfaces entre segmentos MA/HA está intrínsecamente ligada a la generación masiva de oxígeno gaseoso en la base de los nanoporos durante los pulsos de alta densidad de corriente (HA). Este proceso, sumado a la formación de especies de hidróxido de aluminio y la aparición de vacíos en las fronteras de las celdas, induce un debilitamiento estructural localizado. Dichas regiones de fragilidad se ven exacerbadas por la acumulación de tensiones mecánicas derivadas no solo del calor por efecto Joule, sino también de los cambios abruptos en el campo eléctrico en la transición de las etapas de anodización. El resultado es una escisión precisa en las interfaces, lo cual resulta fundamental para la obtención de nanotubos individuales con longitudes definidas (ver Figura 17) (Wang et al., 2015a). El tratamiento ácido para la eliminación del material en las varillas intersticiales se describe en la sección 2.5. En conjunto, la anodización pulsada no solo permite un control más preciso de la cinética de crecimiento, sino que introduce un mecanismo intrínseco de regulación térmica, eléctrica y estructural del sistema. El comportamiento tipo RC de la capa barrera, junto con el efecto de recuperación de voltaje, constituye un elemento fundamental para entender la dinámica del proceso y la formación de estructuras moduladas en nanotubos de alúmina anódica.

## 2.9 Liberación de AANTs

La liberación de los nanotubos de alúmina anódica (AANTs) a partir del sustrato metálico se basa en un proceso de ataque químico selectivo, en el cual se eliminan de manera secuencial tanto el aluminio remanente como las fases menos estables de óxido/hidróxido presentes en la estructura anodizada (este último proceso se describe en la sección 2.5).

En una primera etapa, el aluminio metálico residual es removido mediante una solución acuosa de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) o cloruro de cobre ( $\text{CuCl}_2$ ) en medio fuertemente ácido ( $\text{HCl}$ ). Este proceso ocurre a través de una reacción de desplazamiento redox, en la cual el aluminio, debido a su menor potencial de reducción ( $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$ ,  $E^\circ = -1.66 \text{ V}$ ), se oxida preferencialmente, mientras que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  se reducen a cobre metálico ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ,  $E^\circ = +0.34 \text{ V}$ ) (Atkins y De Paula, 2006). La reacción global puede representarse como:



## 2.10 Pretratamiento de la superficie: electropulido del aluminio

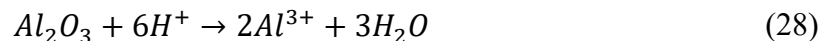
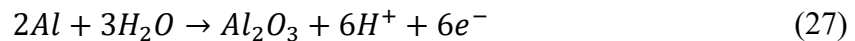
El electropulido es un proceso electroquímico en el cual el aluminio actúa como ánodo, disolviéndose controladamente en un electrolito ácido bajo la aplicación de corriente o voltaje continuos. A nivel global, el proceso implica la oxidación del metal y la posterior solvatación de los iones generados:



En el cátodo, ocurre típicamente la reducción de protones con evolución de hidrógeno:



Desde el punto de vista mecanístico, el pulido no es simplemente disolución uniforme, sino un proceso controlado por limitaciones de transporte de masa y fenómenos interfaciales. De acuerdo con la teoría de la película viscosa (Yang et al., 2017), durante el proceso se forma una capa viscosa rica en productos de disolución sobre la superficie del ánodo. Esta capa introduce una resistencia eléctrica adicional que modula la distribución de potencial sobre la superficie. Debido a la topografía inicial, la película viscosa presenta un espesor no uniforme: es más delgada en las zonas sobresalientes y más gruesa en los valles (ver Figura 18). Como consecuencia, la densidad de corriente es mayor en las protuberancias, favoreciendo su disolución preferencial y generando un efecto de nivelación superficial. Complementariamente, se ha propuesto la formación de una película pasiva transitoria de óxido en la superficie del aluminio, la cual se forma y disuelve dinámicamente:

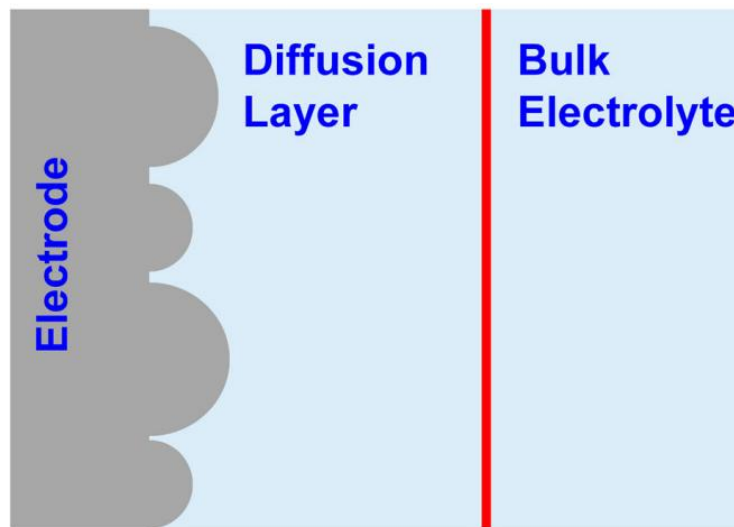


Este mecanismo implica que la disolución ocurre en dos etapas: formación de óxido y posterior disolución de este en el electrolito. Desde una perspectiva más completa, el proceso está dominado por limitación difusional, donde el transporte de especies (iones metálicos o especies aceptadoras del electrolito) controla la densidad de corriente límite. En este régimen, se puede formar una película salina (compacta o porosa) sobre la superficie, a través de la cual el transporte iónico ocurre por migración por campo eléctrico, incrementando la resistencia interfacial y estabilizando el proceso (Landolt, 1987). El resultado de estos fenómenos acoplados, disolución anódica, formación/disolución de óxido, y limitación por transporte de masa, es una remoción

selectiva de material que suaviza la superficie sin inducir deformación mecánica, a diferencia del pulido convencional. Este estado superficial es crítico para la anodización posterior, ya que reduce la nucleación heterogénea de poros y favorece la formación de estructuras ordenadas de alúmina anódica.

### Figura 18

Diagrama esquemático que indica la diferencia en el gradiente de concentración sobre las protuberancias y los valles en la superficie del ánodo.



*Nota.* Tomado de "Electropolishing of surfaces: theory and applications" (p. 3), por Yang, et al., 2017, *Surface Engineering*, 33(2). (<https://doi.org/10.1080/02670844.2016.1198452>).

### 2.11 Fuerza iónica

La fuerza iónica es un parámetro que cuantifica el efecto colectivo de todas las especies cargadas presentes en una solución sobre las interacciones electrostáticas. No depende solo de la concentración total, sino también de la carga de cada ion, por lo que captura de manera más realista cómo el medio iónico modifica propiedades como la actividad, el potencial electrostático y, en

sistemas coloidales, la estabilidad, por ejemplo, mediante compresión de la doble capa eléctrica (Solomon, 2001).

Formalmente se define como:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (29)$$

donde  $c_i$  es la concentración del ion  $i$  (en mol/L o mol/kg, según la convención) y  $z_i$  es la valencia (carga) del ion.

También puede expresarse en términos de molalidad:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (30)$$

Ambas formas son equivalentes en soluciones diluidas, ya que  $c_i \approx m_i \rho$  (con  $\rho \approx 1 \text{ g/cm}^3$  para agua).

### 3. Objetivos

#### 3.1 Objetivo General

Diseñar y fabricar un sistema experimental para la síntesis de nanotubos de alúmina anódica con el fin de realizar su caracterización fisicoquímica como base para el desarrollo de un sistema de liberación controlada.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Diseñar y fabricar un reactor de anodización selectiva adecuado para la síntesis reproducible de nanotubos de alúmina anódica bajo las condiciones experimentales del Laboratorio de Química Industrial y Polímeros.
- Sintetizar nanotubos de alúmina anódica (AANTs) mediante anodización pulsada integrando metodologías reportadas en la literatura y adaptadas a las condiciones de laboratorio, garantizando la obtención de estructuras morfológicamente definidas y estables.
- Caracterizar la morfología, composición elemental y propiedades fisicoquímicas superficiales de membranas y nanotubos de alúmina anódica, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía (EDS), así como evaluar su comportamiento en suspensión a través del análisis de tamaño hidrodinámico (DLS), potencial  $\zeta$  en función del pH y la identificación de grupos funcionales superficiales mediante FTIR-ATR.

## 4. Marco metodológico

### 4.1 Reactivos

Para la fabricación de AANTs se emplearon láminas de aluminio (Al, 99%) de Goodfellow Cambridge Limited© (Huntingdon, Cambridgeshire, Inglaterra); ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98%), ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ , 70–72%), ácido ortofosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%) y ácido clorhídrico (HCl, 37%) de Merck KGaA© (Darmstadt, Hesse, Alemania); sulfato de cobre (II) pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 98%) de Carlo Erba Reagents© (Ródano, Milán, Italia); etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 96%) de Suquin Ltda.© (Bucaramanga, Santander, Colombia) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%) de J.T. Baker® (EE. UU.). Para la caracterización superficial se utilizaron acetato de sodio anhidro ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 99%), ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 99%) e hidrógenofosfato de disodio dihidratado ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99%) de Merck KGaA© (Darmstadt, Hesse, Alemania); dihidrógenofosfato de sodio monohidratado ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 99%) de Mallinckrodt Baker S.A. de C.V.© (Xalostoc, Estado de México, México) y ftalato ácido de potasio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ , grado para análisis, ISO) de PanReac AppliChem© (Barcelona, Cataluña, España). Se utilizó agua ultrapura tipo I (18.2  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$  a 25 °C) de Thermo Scientific™ Barnstead™ GenPure™.

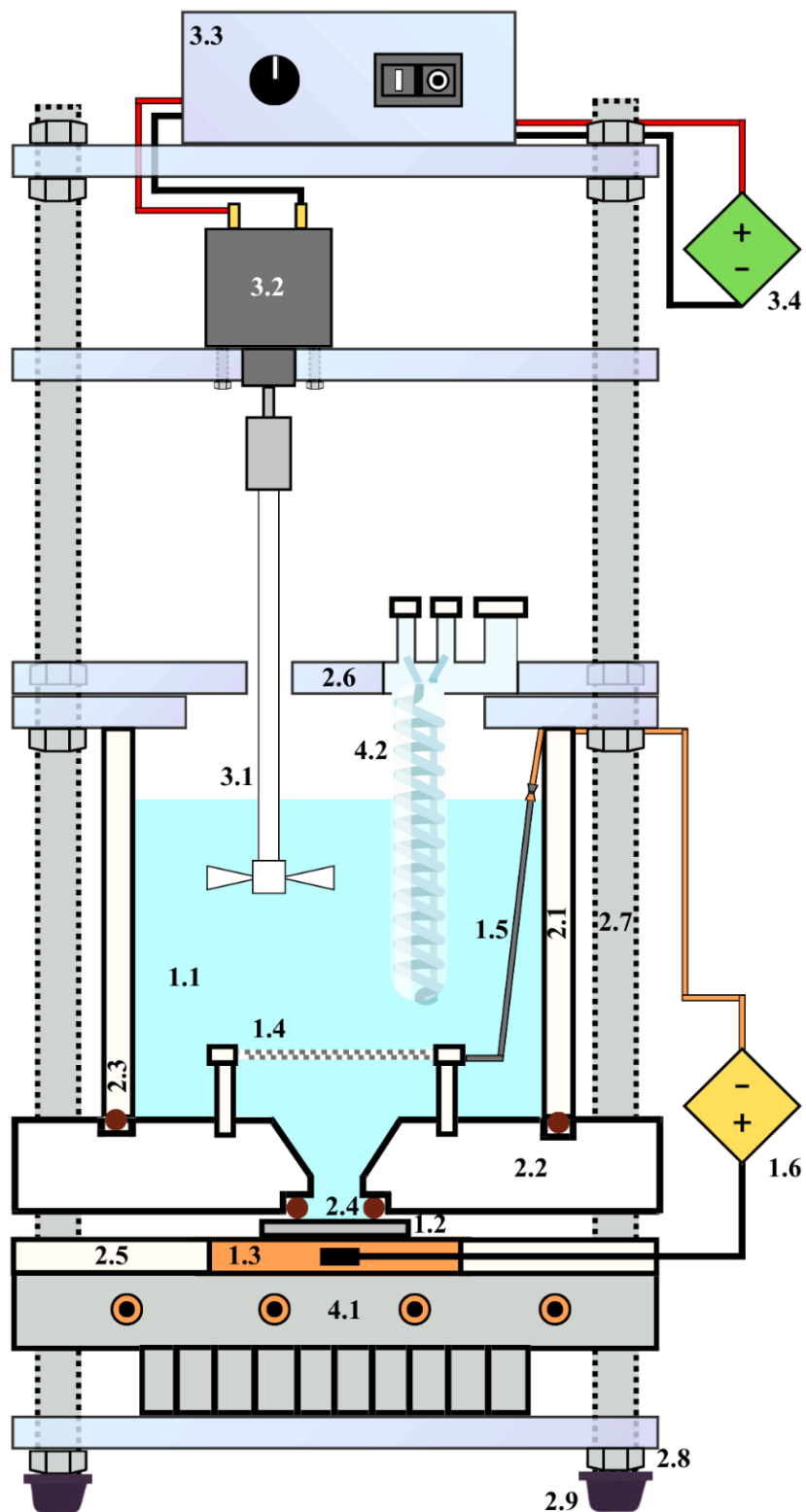
### 4.2 Infraestructura experimental

#### 4.2.1 ARC I (Anodizing Reaction Chamber I): diseño y fabricación

Se diseñó y construyó una celda de anodización selectiva mediante un enfoque adaptativo fundamentado en configuraciones reportadas en la literatura (Domagalski, 2021; Lee et al., 2006; Santos, 2011). La Figura 19 presenta el esquema simplificado del ARC I (Anodizing Reaction Chamber I), mientras que la Figura 20 muestra el despiece de sus componentes.

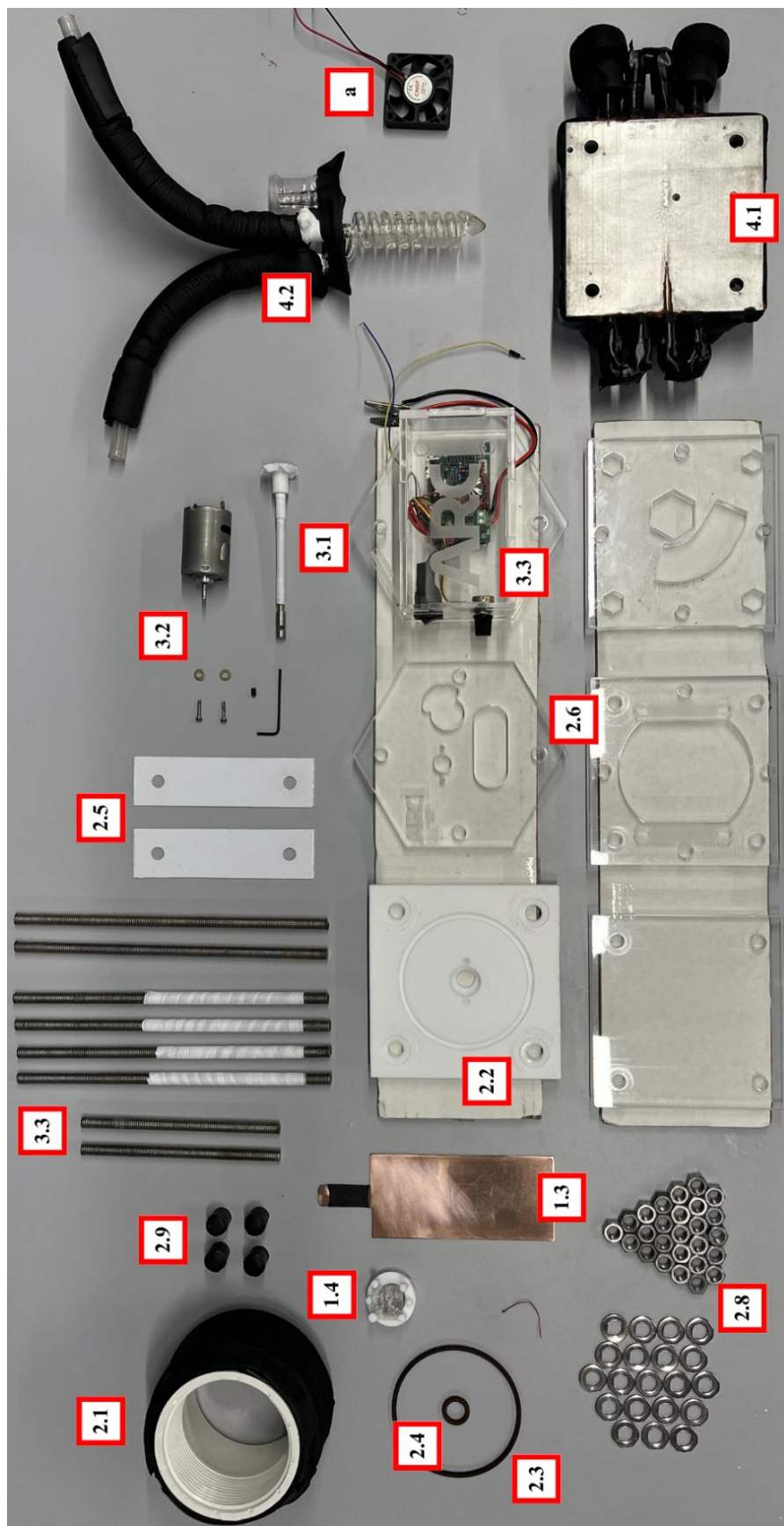
Figura 19

Esquema simplificado del ARC I.



**Figura 20**

Despiece del ARC I con identificación de sus componentes. El elemento (a) corresponde al ventilador de corriente continua (12 V) utilizado para la refrigeración del motor de agitación.



A continuación, para facilitar su descripción, estos componentes se nombran y se agrupan en cuatro subsistemas:

- 1. Sistema electrodo–electrolito**
  - 1.1 Solución electrolítica.
  - 1.2 Ánodo (lámina de aluminio).
  - 1.3 Placa de cobre (elemento de contacto eléctrico con el ánodo).
  - 1.4 Cátodo (malla de platino) soportada.
  - 1.5 Conexión eléctrica del cátodo (alambre de platino acoplado a conductor de cobre).
  - 1.6 Fuente de alimentación primaria.
- 2. Sistema de contención y soporte estructural**
  - 2.1 Cilindro de PVC (recipiente del electrolito).
  - 2.2 Placa de PTFE mecanizada (base de sellado).
  - 2.3 Junta tórica de FKM (sellado del cilindro contenedor).
  - 2.4 Junta tórica de FKM (sellado del área de anodización).
- 2.5 Elementos niveladores de PVC.**
- 2.6 Placas de soporte estructural de PMMA.**
- 2.7 Varillas roscadas de acero inoxidable (elementos de sujeción).**
- 2.8 Tuercas (elementos de ajuste).**
- 2.9 Cubiertas de caucho sintético (protección y aislamiento).**
- 3. Sistema de agitación del electrolito**
  - 3.1 Impulsor de tipo axial de acero inoxidable recubierto con PTFE.
  - 3.2 Motor de corriente continua de 12 V.
  - 3.3 Módulo de control de velocidad de agitación.
  - 3.4 Fuente de alimentación secundaria.
- 4. Sistema de control térmico**
  - 4.1 Placa de refrigeración líquida.
  - 4.2 Serpentín de vidrio (circulación del fluido refrigerante).

Se retomaron principios operativos y criterios geométricos generales realizando ajustes en función de las condiciones experimentales, los requerimientos del sistema y la disponibilidad de materiales y equipos. El desarrollo se llevó a cabo en el Laboratorio de Química Industrial y Polímeros y el taller de la División de Mantenimiento Tecnológico de la universidad, así como en las instalaciones de diseño y prototipado de la Red Tecnoparque Colombia.

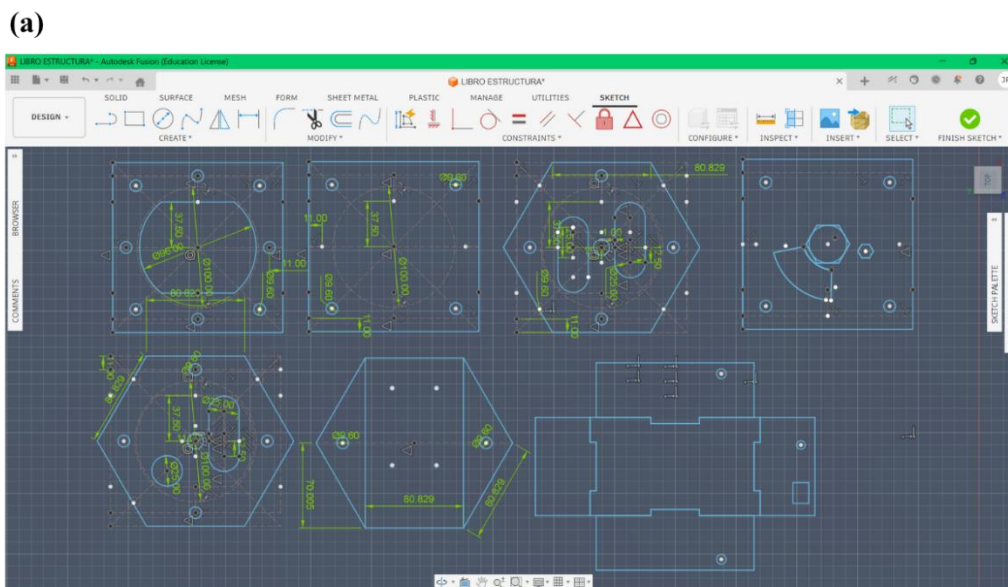
Si bien no se implementaron modelos matemáticos ni simulaciones formales para su dimensionamiento, se consideraron variables críticas del proceso de anodización, entre ellas la disipación térmica, la distribución del campo eléctrico, el patrón de flujo inducido por la agitación del electrolito, la inercia química de los materiales de contención, así como el aislamiento y la estabilidad eléctrica y mecánica de la celda (Domagalski, 2021; Lee et al., 2006; Santos, 2011).

La solución electrolítica se contiene en un adaptador hembra de presión de policloruro de vinilo (PVC) de 3 pulgadas de diámetro (2.1 en las figuras 19 y 20), seleccionado por su resistencia química y facilidad de acople. El sistema de sellado y sujeción se logra mediante un ensamble a presión entre dos placas: una superior de polimetilmetacrilato (PMMA) y una inferior de politetrafluoroetileno (PTFE) (2.6 y 2.2 en las figuras 19 y 20 respectivamente), ambas atravesadas por cuatro varillas roscadas de acero inoxidable. Sobre la placa superior de PMMA se disponen tuercas con arandela que permiten el ajuste del sistema, mientras que el cierre estructural se completa mediante tuercas ubicadas en una placa inferior de soporte (descrita posteriormente). De este modo, la carga de compresión no se aplica directamente sobre la placa de PTFE, sino que se transmite a través del conjunto estructural completo, garantizando un ajuste uniforme. La capacidad de almacenamiento del sistema de contención fue de 500 mL. Las placas de soporte estructural de PMMA fueron diseñadas empleando software de diseño asistido por computadora (Autodesk Fusion 360) y posteriormente fabricadas mediante corte láser, lo que permitió obtener

geometrías precisas y reproducibles. Este proceso se ilustra en la figura 21.

### Figura 21

Diseño y fabricación de las placas del reactor: (a) diseño asistido por computadora en Autodesk Fusion 360 (interfaz del software) y (b) corte de placas de PMMA.



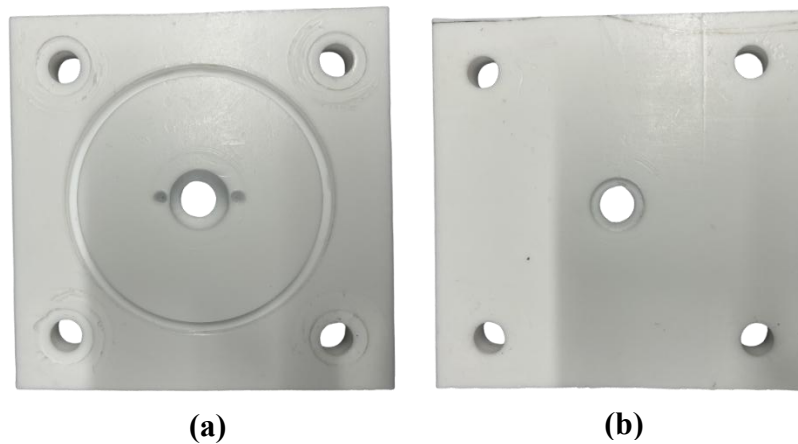
(b)



Por su parte, la placa de PTFE fue mecanizada mediante taladrado y torneado, incorporando en su cara superior una ranura para alojar una junta tórica encargada de sellar el contacto con el cilindro de PVC y en su cara inferior una segunda ranura destinada a sellar el electrolito contra el ánodo (2.3 y 2.4 en la Figura 19). En ambos casos se emplearon juntas tóricas de FKM (fluoroelastómero) seleccionadas por su inercia química y resistencia a la presión, garantizando la integridad del sistema durante la operación (ver Figura 22).

### Figura 22

Placa de PTFE: vista superior con ranura para junta tórica de sellado con el cilindro de PVC (a) y vista inferior con ranura para sellado del electrolito contra el ánodo (b).



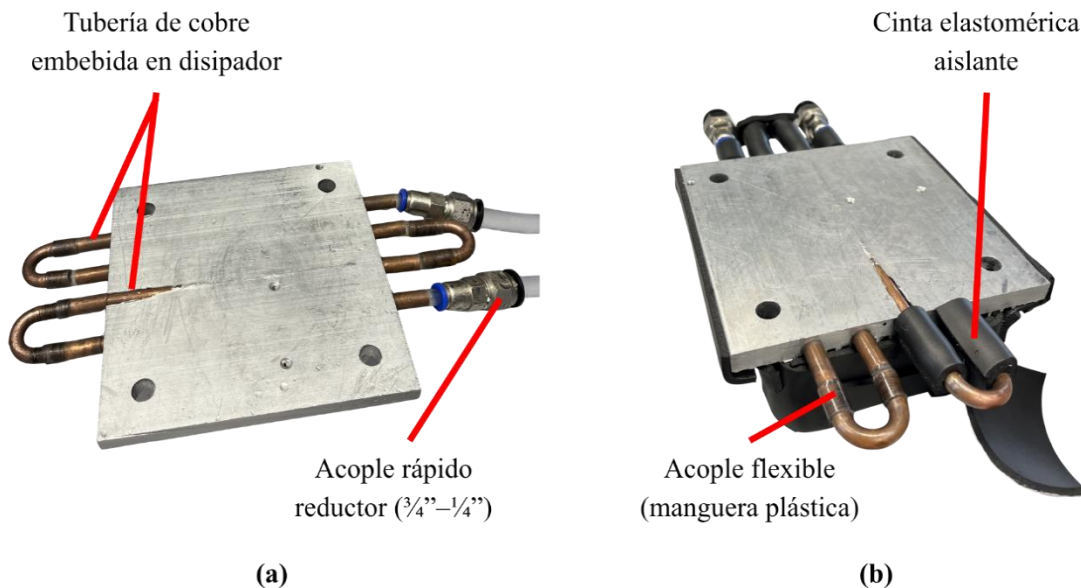
El ánodo consiste en una lámina de aluminio que actúa como sustrato (1.2 en la Figura 19), la cual se encuentra en contacto directo con una lámina de cobre de alta pureza (99%) y 1 mm de espesor (1.3 en Figura 19). Esta última fue mecanizada de modo que uno de sus extremos sobresale del área de contacto con el PTFE permitiendo establecer una conexión eléctrica segura con el terminal positivo de la fuente de poder mediante un conector tipo caimán. Debido a la disponibilidad limitada de material, la lámina de cobre cubre aproximadamente un tercio del área total de la base de PTFE; para compensar posibles deformaciones por presión se fabricaron

pestañas de PVC que actúan como niveladores distribuyendo homogéneamente la carga mecánica (2.5 en las Figuras 19 y 20).

Este conjunto descansa sobre una placa de enfriamiento de fabricación propia (4.1 en la Figura 19), diseñada para la disipación eficiente del calor generado durante el proceso. Dicha placa se obtuvo a partir del seccionamiento de un disipador de aluminio recuperado de una unidad de aire acondicionado; posteriormente, fue perforada para generar canales internos en los que se insertaron tubos de cobre de 1/8 de pulgada a través de los cuales circula el fluido refrigerante. Estos tubos fueron interconectados mediante codos de cobre recuperados de serpentines de refrigeración empleando manguera de plástico como acople flexible. Finalmente, el conjunto fue recubierto con material termoaislante (cinta de espuma elastomérica) con el fin de mejorar la estabilidad de la temperatura durante la operación (ver Figura 23).

### Figura 23

Placa de refrigeración: (a) configuración base con tubería de cobre embebida en disipador, (b) proceso de recubrimiento con aislamiento térmico.



El sistema fue sellado con silicona acética para garantizar su estanqueidad. Como fluido de trabajo se empleó una mezcla de etilenglicol/agua al 25% v/v, la cual fue bombeada en circuito cerrado mediante un sistema de recirculación con control termostático permitiendo mantener condiciones térmicas controladas. Adicionalmente, se aprovecharon las ranuras propias del disipador de aluminio para la medición directa de la temperatura de la placa mediante la inserción de una sonda metálica acoplada a un termómetro digital. Esta disposición permitió un monitoreo puntual de la temperatura en la interfaz de disipación.

El contraelectrodo (cátodo) consistió en una malla de platino de 100 aberturas por pulgada lineal, tejida con alambre de 0.0762 mm de diámetro, con pureza de 99.9 % en base a metales traza seleccionada por su alta resistencia a la corrosión, estabilidad electroquímica y su geometría abierta que favorece una distribución más uniforme del campo eléctrico en el electrolito hacia el ánodo. Esta malla fue montada sobre un soporte de PTFE diseñado específicamente con geometría tipo “butaca invertida”, con el fin de garantizar su posicionamiento estable dentro del reactor (1.4 en la Figura 19). Dicho soporte se fabricó a partir de una pieza cilíndrica de PTFE mecanizada para generar un anillo, el cual fue perforado en cuatro puntos y roscado para acoplar columnas de PTFE. Estas columnas presentan ranuras superiores donde se insertan y fijan mecánicamente las esquinas de la malla. La conexión eléctrica del cátodo se realizó mediante un alambre de platino de 0.1 mm, enrollado directamente sobre la malla estableciendo un contacto mecánico firme. Este conductor se conecta fuera del electrolito a un alambre de cobre de mayor diámetro, el cual continúa hasta el terminal negativo de la fuente (1.5 en la Figura 19). Esta configuración se adoptó tras observar fallas en el uso de alambre de platino en toda la trayectoria, ya que la presión ejercida por el acrílico sobre el PVC, en condiciones de alta tensión, generaba deformación del polímero y corte del conductor. El uso de cobre en la sección externa elimina este problema, asegurando

además que no exista contacto del cobre con el electrolito, evitando contaminación o degradación del sistema (ver Figura 24).

### Figura 24

Contraelectrodo de malla de platino y su soporte de PTFE con alambre de conexión con alambre de platino y extensión de cobre.



El sistema de disipación térmica es de tipo dual. Por un lado, se establece conducción térmica directa desde el sustrato hacia la lámina de cobre y posteriormente hacia la placa de enfriamiento. Por otro, se incorpora un serpentín de vidrio de borosilicato, inmerso en el electrolito y recuperado de un sistema previo (4.2 en la Figura 19), el cual actúa como intercambiador de calor. A través de este circula un fluido refrigerante que permite la extracción directa de calor desde el volumen del electrolito, favoreciendo el control de su temperatura durante el proceso. El sistema cuenta además con múltiples boquillas que facilitan tanto la conexión hidráulica como el acceso para la medición de temperatura o la liberación de gases generados durante la reacción.

Para integrar este componente, se diseñó una placa superior adicional con cavidades hexagonales que alojan las tuercas del sistema de sujeción, así como una abertura específica para el alojamiento del serpentín. Otra abertura permite el acoplamiento del sistema de agitación (3 en la Figura 19), el cual se introduce desde la parte superior del reactor. Dicho sistema está compuesto

por un impulsor de flujo axial (3.1 en la Figura 19 y (b) en la Figura 19) acoplado directamente al eje de un motor de corriente continua de 12 V (3.2 en la Figura 19) mediante un acople rígido mecanizado como una sola pieza, con el fin de minimizar vibraciones y desalineaciones observadas en diseños previos.

El impulsor consta de un eje de acero inoxidable mecanizado diseñado de tal forma que en uno de sus extremos incorpora un acople rígido para su fijación al eje del motor mediante tornillo prisionero, mientras que en el extremo opuesto presenta una rosca externa (macho) destinada al acoplamiento de las aspas. Estas últimas corresponden a una pieza de PTFE mecanizada con rosca interna (hembra) configurada para inducir un flujo axial.

Previo al ensamblaje de las aspas, el eje fue parcialmente recubierto mediante la inserción en una pieza cilíndrica de PTFE, la cual fue posteriormente torneada hasta ajustar su diámetro, generando así una cubierta protectora de PTFE sobre la sección expuesta del eje metálico. Este recubrimiento se dispuso desde la zona roscada (de menor diámetro) hasta poco antes del acople rígido con el fin de aislar el metal del medio electrolítico. Adicionalmente, se aplicaron múltiples capas de cinta de PTFE sobre la zona de unión roscada antes del ensamblaje final de la pieza de aspas con el propósito de mejorar el sellado y evitar la infiltración del electrolito hacia el eje metálico. La Figura 25 (a) muestra una fotografía del proceso de torneado del eje durante su fabricación. La geometría de las aspas del impulsor fue diseñada para inducir un flujo predominantemente axial, con el fin de promover la circulación vertical del electrolito, favoreciendo la homogeneidad térmica y de concentración y evitando la formación de gradientes locales que puedan afectar la uniformidad del proceso de anodización.

El control de la velocidad de agitación se realiza mediante un módulo electrónico integrado en una carcasa de acrílico diseñada y fabricada específicamente, la cual permite el acceso a

**Figura 25**

Proceso de fabricación del impulsor: (a) mecanizado por torneado y (b) componente final ensamblado.

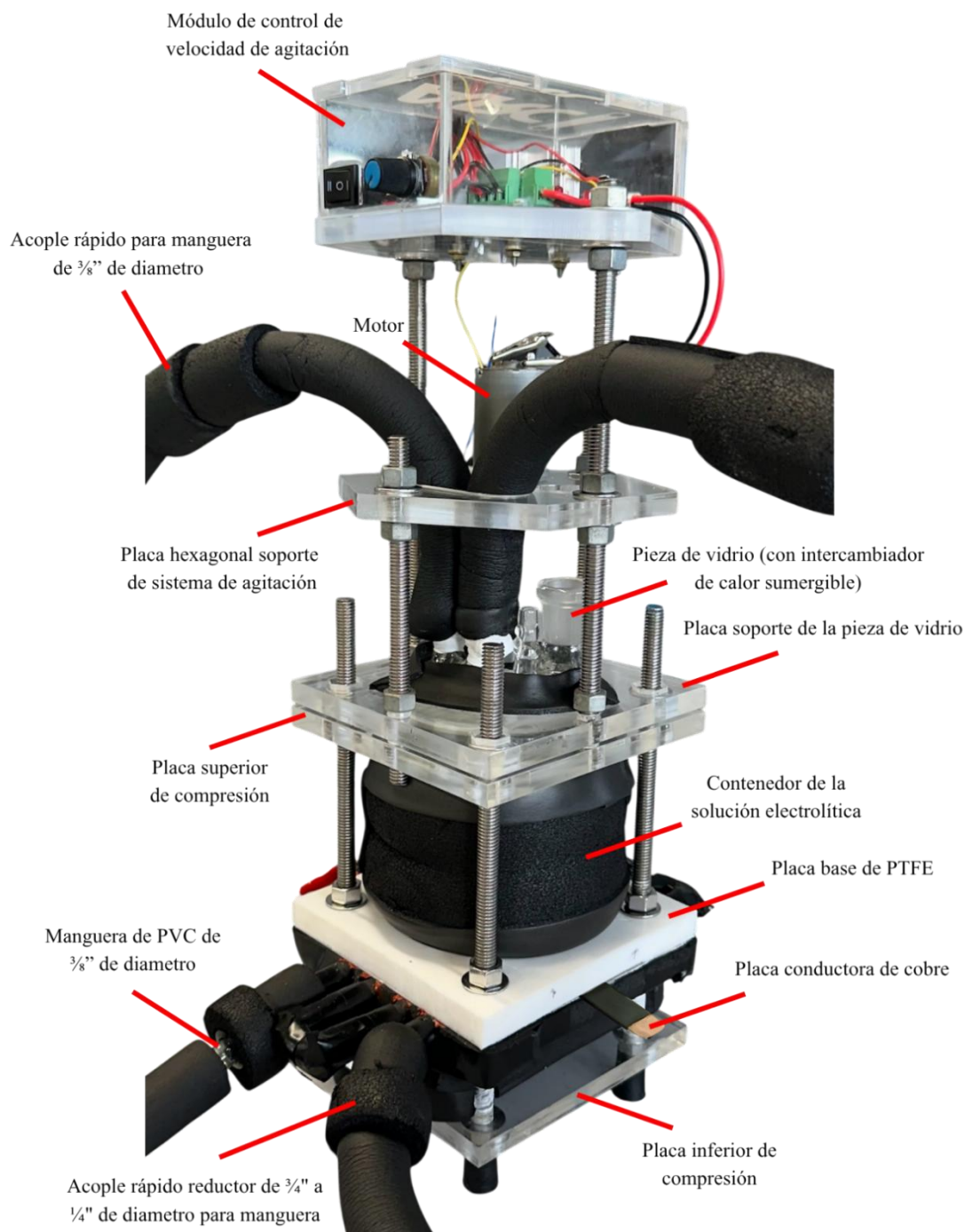
**(a)****(b)**

controles de encendido, apagado y regulación de velocidad, así como al circuito interno para mantenimiento (3.3 en la Figura 19). Este sistema es alimentado por una fuente independiente.

Finalmente, todo el sistema se encuentra montado sobre una estructura base compuesta por una placa inferior de acrílico que facilita el anclaje mecánico del conjunto. Las varillas roscadas sobresalen por la parte inferior donde se fijan tuercas que, además de asegurar el sistema, funcionan como soporte estructural. Estas se recubrieron con elementos de caucho sintético para proporcionar estabilidad y amortiguación (2.8 y 2.9 en la Figura 19 respectivamente). En la Figura 26 se presenta una vista general del ARC I ensamblado, en la cual se identifican sus principales componentes externos. El sistema fue concebido bajo un enfoque modular que facilita su desmontaje seguro y controlado.

Figura 26

Celda de anodización selectiva "ARC I" ensamblada.



*Nota.* Las secciones de color negro corresponden a recubrimientos con material elastomérico termoaislante; para la placa conductora de cobre se empleó un recubrimiento de tipo termoretráctil.

En este sentido, el diseño permite iniciar el desensamble retirando en primera instancia el sistema de agitación, el cual se encuentra soportado por un conjunto de varillas de acero inoxidable independientes. Estas varillas atraviesan las placas superiores del sistema de agitación mediante perforaciones estratégicamente ubicadas, alineadas entre sí pero desacopladas de las varillas estructurales principales del reactor. Esta disposición permite separar completamente el sistema de agitación sin intervenir directamente el sistema de contención del electrolito, el cual constituye el segundo módulo en el proceso de desensamble. De esta manera se evita que la integridad del sistema dependa de la manipulación simultánea de todos sus componentes, reduciendo significativamente el riesgo de derrames de electrolito y facilitando operaciones de mantenimiento, limpieza o ajuste.

Para la conducción del fluido refrigerante se empleó manguera flexible de PVC transparente de 3/8 de pulgada de diámetro interno, seleccionada por su disponibilidad, flexibilidad y compatibilidad con el sistema. La conexión entre los diferentes elementos del circuito se realizó mediante acoples rápidos para manguera, facilitando el montaje, desmontaje y mantenimiento del sistema. Adicionalmente, no solo la placa de refrigeración, sino también el contenedor de PVC, la sección superior del serpentín de vidrio, así como las mangueras y sus respectivos acoples, fueron recubiertos con espuma elastomérica.

#### ***4.2.2 Celda de electropulido: adecuación***

Como parte de la infraestructura experimental de este trabajo se empleó un reactor secundario correspondiente a una celda encaquetada originalmente diseñada y fabricada en un proyecto previo para procesos de anodización. Este sistema fue adaptado para su uso como celda de electropulido con el fin de procesar múltiples muestras de manera consecutiva, reduciendo los tiempos operativos asociados al uso de la celda principal (ARC 1) cuyo montaje resulta más

demandante. El sistema consiste en un recipiente metálico de doble pared (enchaquetado) pensado para la circulación del fluido refrigerante. La solución electrolítica se contiene en un recipiente de vidrio independiente, el cual se encuentra en contacto térmico con el recipiente enchaquetado permitiendo la transferencia de calor desde el electrolito de manera indirecta. La circulación de líquido se logra mediante la conexión de mangueras de entrada y salida acopladas a racores fijados al cuerpo del reactor, operando en conjunto con el sistema de recirculación.

Los electrodos se encuentran inmersos en la solución electrolítica y dispuestos de forma paralela a una distancia de 3.5 cm, de manera que se garantice una distribución de campo eléctrico lo más uniforme posible en la superficie de ambos (Noormohammadi et al., 2020). Adicionalmente, se empleó un sistema de agitación magnética compuesto por una plancha calefactora con agitador magnético y una barra magnética recubierta de PTFE.

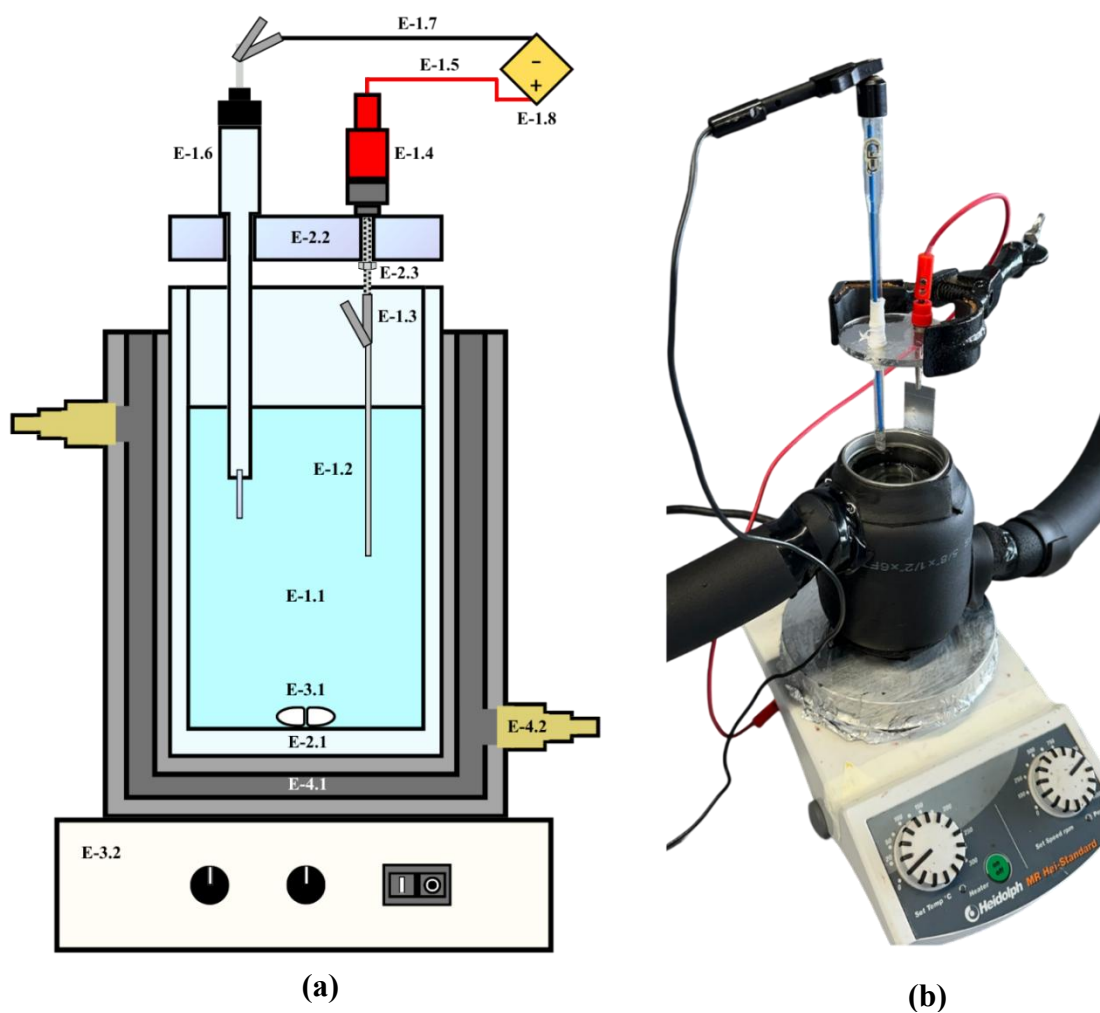
Por otra parte, se reemplazó el contraelectrodo de cobre utilizado en el diseño original por un electrodo de platino soportado sobre un cuerpo de vidrio. Esta modificación permitió evitar la formación de productos superficiales indeseados asociados al cobre durante el proceso electrolítico, eliminando la necesidad de etapas recurrentes de limpieza mecánica y mejorando la reproducibilidad del sistema.

En la Figura 27(a) se presenta un esquema simplificado del sistema de electropulido implementado, en el cual se ilustran sus principales componentes y conexiones. Para su identificación, se adopta una nomenclatura basada en el prefijo **E-n**, donde **E** hace referencia al sistema de electropulido y **n** corresponde a un número consecutivo asignado a cada componente. Esta convención se establece con el propósito de diferenciar de manera inequívoca los elementos de esta celda respecto a los del sistema ARC I, evitando ambigüedades en su descripción.

Asimismo, los componentes se agrupan en subsistemas funcionales con el fin de facilitar su análisis e interpretación, los cuales se presentan a continuación:

**Figura 27**

Sistema de electropulido: (a) esquema simplificado de componentes y conexiones; (b) montaje experimental real.



### E-1. Sistema electrodo–electrolito

E-1.1 Solución electrolítica.

E-1.2 Ánodo (lámina de aluminio).

E-1.3 Pinza tipo caimán (elemento de contacto eléctrico con el ánodo).

E-1.4 Adaptador banana–caimán.

**E-1.5** Cable conductor al polo positivo de la fuente de alimentación.

**E-1.6** Cátodo (lámina de platino soportada en cuerpo de vidrio).

**E-1.7** Cable conductor al polo negativo de la fuente de alimentación.

**E-1.8** Fuente de alimentación.

## **E-2. Sistema de contención y soporte**

### **estructural**

**E-2.1** Recipiente de vidrio (contenedor del electrolito).

**E-2.2** Placa de PMMA para soporte de electrodos.

**E-2.3** Tuerca de fijación del adaptador del ánodo a la placa de PMMA.

## **E-3. Sistema de agitación del electrolito**

**E-3.1** Agitador magnético recubierto con PTFE.

**E-3.2** Plancha de calentamiento con agitación magnética.

## **E-4. Sistema de control térmico**

**E-4.1** Recipiente enchaquetado.

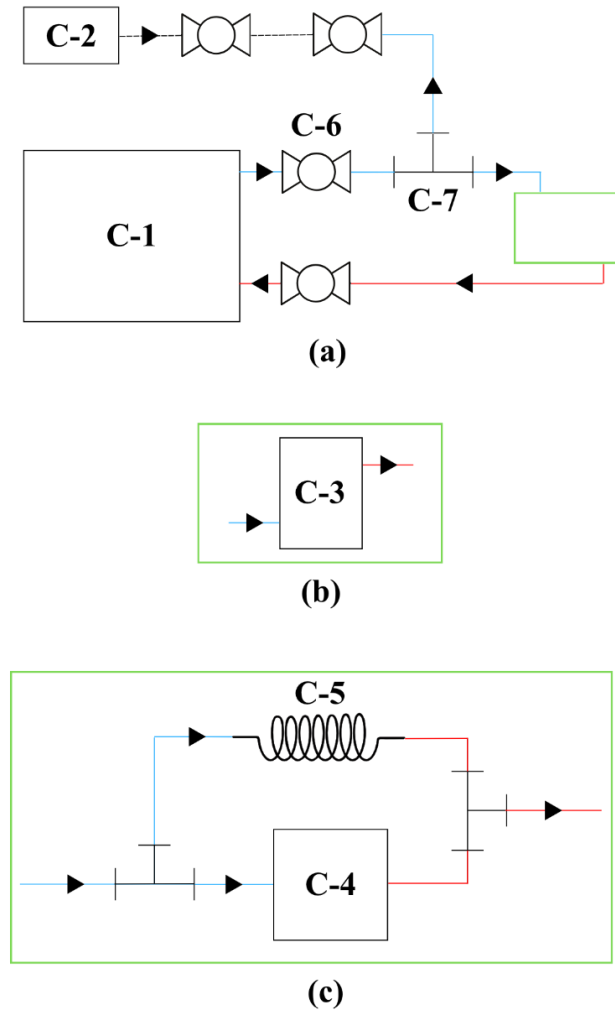
**E-4.2** Racores plásticos soldados de entrada y salida de líquido refrigerante.

### **4.2.3 Sistema de recirculación de refrigerante**

Con el fin de gestionar la recirculación del fluido refrigerante y permitir la purga controlada del sistema durante operaciones de intercambio y desmontaje de los reactores, se diseñó un circuito hidráulico común para ambos arreglos experimentales cuyo esquema simplificado se presenta en la Figura 28. Los elementos principales del circuito se identifican mediante la nomenclatura C-n, donde la letra C hace referencia al sistema de circuito de recirculación del fluido refrigerante, y el subíndice numérico permite diferenciar cada uno de sus componentes.

**Figura 28**

Sistema de recirculación y purga del fluido refrigerante: (a) Esquema simplificado del circuito común y configuraciones para (b) celda de electropulido y (c) sistema ARC I.



*Nota.* El recuadro verde representa el espacio destinado al acoplamiento de cualquiera de los dos sistemas de enfriamiento considerados: la celda de electropulido (C-3) o el sistema ARC I (C-4–C-5) mostrados de manera independiente en los recuadros inferiores. Las líneas corresponden a las mangueras de conducción del fluido refrigerante; las líneas azules indican el flujo de entrada (fluido frío) y las rojas el flujo de salida (fluido caliente). Los triángulos negros señalan la dirección de circulación del fluido dentro del circuito.

Los elementos principales del esquema se identifican de la siguiente manera:

- |   |  |
|---|--|
| <b>C-1:</b> Sistema o baño de recirculación (unidad de enfriamiento). | <b>C-5:</b> Serpentín de vidrio del sistema ARC I.         |
| <b>C-2:</b> Sistema de suministro de aire seco.                       | <b>C-6:</b> Válvula de bola de PVC (accionamiento manual). |
| <b>C-3:</b> Reactor encaquetado (celda de electropulido).             | <b>C-7:</b> Conector en T de acople rápido para manguera.  |
| <b>C-4:</b> Placa de enfriamiento del sistema ARC I.                  |  |

El fluido refrigerante es impulsado desde el baño de recirculación (C-1 en la Figura 28) a través de una línea de salida en la cual se dispuso una válvula de bola de PVC con rosca hembra acoplada mediante racores de latón a la manguera de conducción (disposición replicada en las demás válvulas del circuito). A continuación, el flujo alcanza una derivación en T tipo acople rápido para manguera de  $\frac{3}{4}$  de pulgada desde donde se bifurca en dos trayectorias.

La primera trayectoria corresponde a la línea de purga, a la cual se le incorporó una válvula de control antes de la conexión al sistema de aire seco (C-2 en la Figura 28). La segunda trayectoria dirige el fluido hacia el sistema de enfriamiento del reactor representado de forma general en el esquema y particularizado como (C-3 en la Figura 28) para la celda de electropulido (Figura 27(b)) o como el conjunto (C-4 y C-5 en la Figura 28) para el sistema ARC I. Tras circular por el sistema correspondiente el fluido retorna a C-1 cerrando así el circuito. Para la purga del sistema, se detiene inicialmente la operación de la bomba de C-1 y se cierra la válvula ubicada inmediatamente a la salida de este manteniendo abierta la línea de retorno. Posteriormente, se abre la válvula de la línea de purga y se habilita el suministro de aire seco desde C-2. En estas condiciones, el aire inyectado desplaza el fluido refrigerante a lo largo del circuito en dirección al retorno de C-1, impidiendo su

recirculación debido al cierre de la válvula de salida. De este modo, el fluido es forzado a regresar al tanque C-1, logrando una purga efectiva del sistema sin necesidad de desmontaje inmediato.

#### ***4.2.4 Configuración de los montajes experimentales***

La Figura 29 ilustra los montajes completos de ambos sistemas junto con los equipos acoplados: la celda de electropulido (a) y el reactor ARC 1 (b). Cada sistema consistió en la celda correspondiente conectada a través de sus electrodos a una fuente de alimentación primaria programable 9184B (BK Precision Corp., Yorba Linda, CA, EE. UU.), controlada mediante el software 917x\_918x a través de una computadora Dell OptiPlex 9010 Desktop (Dell Technologies, Round Rock, TX, EE. UU.). El circuito de refrigeración estuvo conformado por un baño de recirculación líquida Thermo Scientific Haake A25 SC150 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, EE. UU.) (ver Figura 30(b)) conectado a cada celda según lo descrito previamente. El sistema de agitación fue particular para cada caso: la celda de electropulido empleó un agitador magnético con calefacción Heidolph MR Hei-Standard (Heidolph Instruments GmbH y Co. KG, Schwabach, Alemania), mientras que el reactor ARC 1 requirió una fuente de alimentación secundaria programable Protek P6100 (Protek Electronics Corp., Taoyuan City, Taiwán).

### **4.3 Validación operativa del reactor ARC-1**

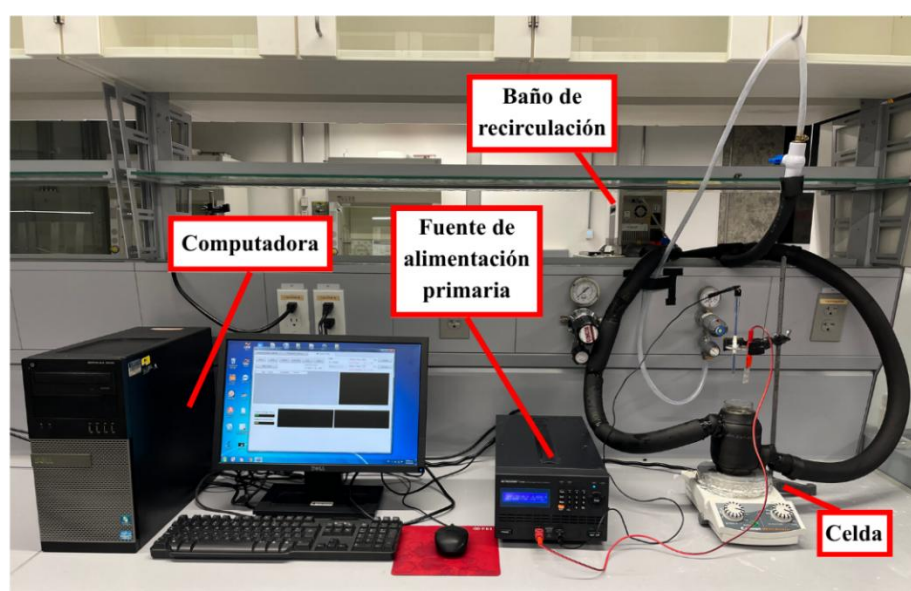
#### ***4.3.1 Establecimiento y verificación de condiciones térmicas iniciales***

Se estableció una temperatura de  $-1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  en el baño de recirculación del sistema de refrigeración. A continuación, el reactor se conectó en su configuración operativa completa para el proceso de anodización, y se registró la evolución temporal de la temperatura del electrolito y de la placa de enfriamiento desde el inicio de la recirculación, con intervalos de muestreo de entre 1.5 y 2 minutos. Esto con el fin de determinar el tiempo de estabilización térmica, el valor de

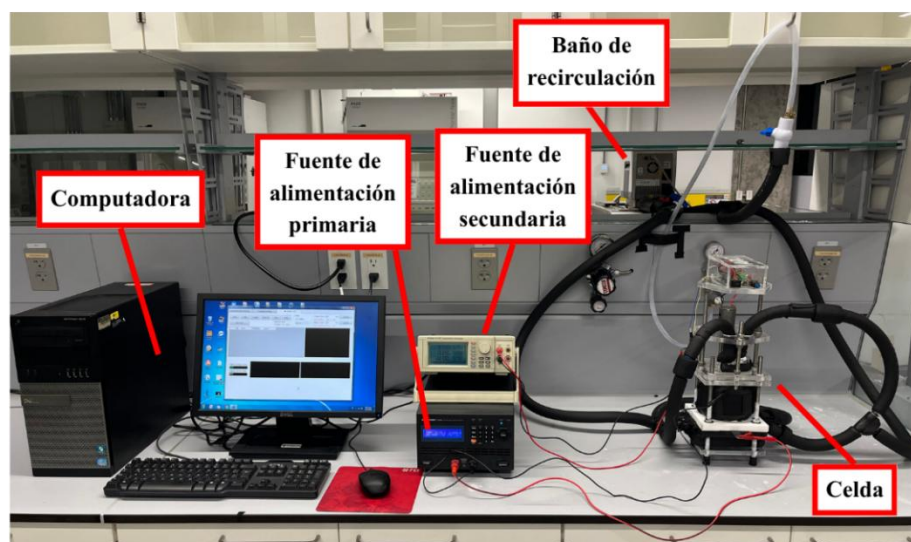
equilibrio alcanzado y los parámetros característicos del comportamiento de enfriamiento. Las mediciones de temperatura se realizaron empleando un termómetro digital (ver Figura 31) tipo K modelo TM-902C (fabricante no especificado / origen comercial).

### Figura 29

Montajes completos de los reactores con los equipos acoplados y circuito de refrigeración líquida. (a) Celda de electropulido y (b) Reactor ARC 1.



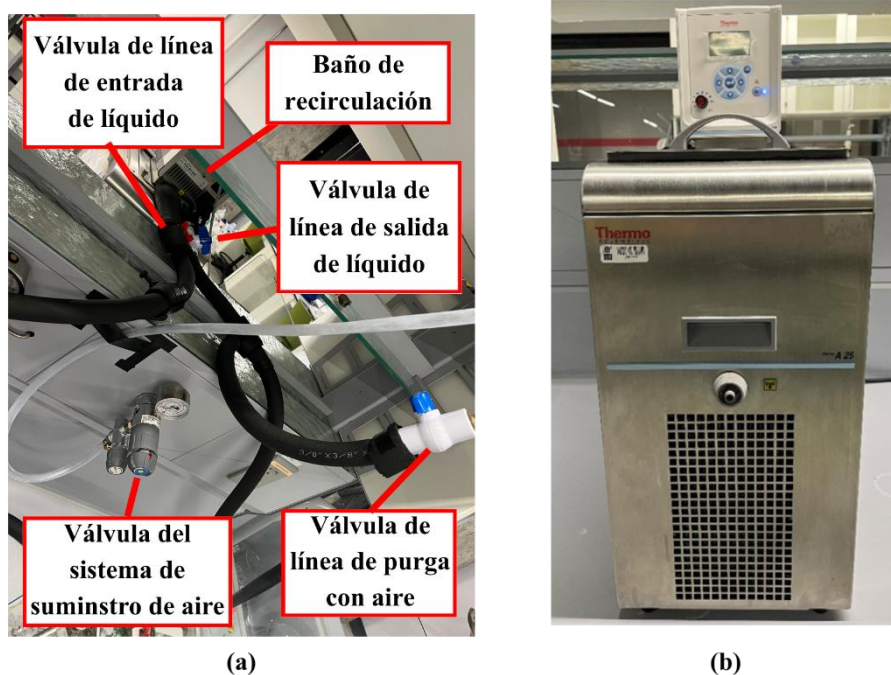
(a)



(b)

**Figura 30**

Sistema de refrigeración por recirculación líquida (común entre reactores): (a) panel de válvulas del circuito principal compartido por ambos reactores y (b) Thermo Scientific Haake A25 SC150.



#### ***4.3.2 Estabilidad del suministro eléctrico y evaluación de la disipación de calor generado***

Se registraron las variables eléctricas de operación (voltaje y corriente) en función del tiempo durante los procesos de anodización con el fin de verificar la estabilidad del suministro eléctrico. De manera complementaria, se midieron las temperaturas del sistema y de la placa de disipación antes y después de cada proceso (anodización continua y pulsada).

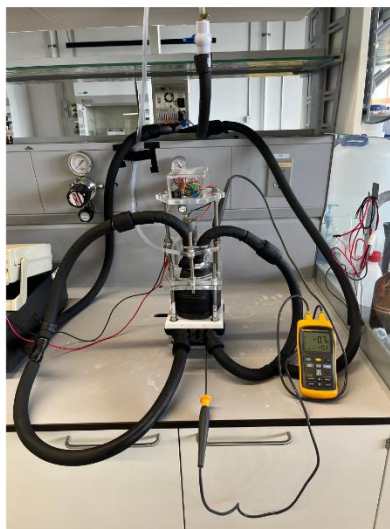
Las mediciones de temperatura no se realizaron durante la ejecución de los procesos electroquímicos debido a la interferencia generada por las termocuplas en el sistema. Las mediciones se efectuaron empleando un termómetro digital modelo Fluke 54 II B (Fluke Corporation, EE. UU.). El montaje experimental junto con el termómetro se presenta en la Figura 32.

**Figura 31**

Termómetro digital tipo K modelo TM-902C.

**Figura 32**

(a) Termómetro digital Fluke 54 II B y (b) montaje experimental para el registro de temperatura del electrolito y la placa de disipación.

**(a)****(b)**

## 4.4 Síntesis de AANTs

### 4.4.1 *Pretratamiento*

El protocolo está basado en el procedimiento descrito por Takahashi y Nagayama (1978). El electropulido se llevó a cabo empleando la configuración experimental descrita para la celda de electropulido y que se muestra en la Figura 27(b).

Se recortaron láminas de aluminio de alta pureza con dimensiones de  $3,0 \times 2,0 \text{ cm}^2$  y un espesor de 0,25 mm. Con el fin de delimitar el área de contacto con el electrolito, definir la profundidad de inmersión de la lámina y reservar una zona de sujeción para el caimán que sirve de contacto, se trazó una línea horizontal sobre la superficie de lámina mediante bisturí a 7 mm del extremo superior y perpendicular al eje de 3,0 cm. Esta marca definió un área efectiva de contacto de  $2,3 \times 2,0 \text{ cm}^2$  por cara, correspondiente a un área total de  $9,2 \text{ cm}^2$  considerando ambas caras de la lámina, valor utilizado para el cálculo de la corriente aplicada durante el proceso. La lámina fue sometida a limpieza preliminar por sonicación en etanol al 96% v/v durante 10 minutos. Seguidamente, se llevó a cabo el electropulido de la superficie en una mezcla de ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) y etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) en proporción 1:4 (v/v) a una temperatura menor a  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  bajo agitación constante. Se aplicó una densidad de corriente de  $100 \text{ mA/cm}^2$  correspondiente a una corriente de 920 mA para el área total empleada, durante 4 minutos. La lámina electropulida fue enjuagada con agua tipo I y luego con etanol (3 ciclos cada uno). Finalmente, se almacenó en etanol hasta su uso para minimizar la reoxidación superficial. Para la caracterización morfológica superficial previa y posterior al proceso de electropulido, se empleó un microscopio óptico Olympus CH20 (Olympus Corporation, Center Valley, Pennsylvania, EE. UU.), utilizando objetivos de NA y 10X.

### 4.4.2 *Anodización*

El protocolo está basado en el procedimiento descrito por Lee et al. (2008).

Los procesos de anodización se realizaron a una temperatura controlada de 1 °C bajo agitación constante empleando la configuración experimental descrita para el ARC I.

Se llevó a cabo un primer paso de anodización continua en una solución acuosa de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0.3 M bajo régimen potencioestático a 50 V durante 3 min.

A continuación, se realizó anodización pulsada en el mismo electrolito mediante la aplicación de ciclos de corriente en régimen galvanostático. El área efectiva de reacción fue de 1,54 cm<sup>2</sup>, definida por la geometría circular de la junta tórica de 14 mm de diámetro interno del sistema de sellado sobre una sola cara de la lámina de aluminio. Los ciclos alternaron entre una etapa de anodización suave con una densidad de corriente de 3,16 mA/cm<sup>2</sup>, correspondiente a una corriente de 4,86 mA, durante 5 s, y una etapa de anodización dura con una densidad de corriente de 368,42 mA/cm<sup>2</sup>, correspondiente a una corriente de 567,35 mA, durante 2 s. El proceso fue interrumpido cuando el voltaje registrado durante el paso de anodización dura alcanzó un límite máximo establecido de 100 V con el fin de evitar el deterioro de la muestra por quemado, fenómeno que se manifiesta en la distorsión de la forma de los pulsos de corriente al final del proceso y un aumento en la amplitud de voltaje (Domagalski, 2021). Acto seguido, el sistema se desarmó y la lámina con la membrana de AAO soportada se lavó con abundante agua desionizada. Se utilizó una solución electrolítica fresca en cada experimento.

#### ***4.4.3 Liberación de nanotubos de alúmina anódica (AANTs)***

El aluminio metálico remanente fue eliminado mediante ataque químico selectivo con una mezcla acuosa de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) 0.2 M y ácido clorhídrico (HCl) 6.1 M. El proceso se llevó a cabo a 0 °C, dado que se observó que la exposición directa del AAO a la mezcla a temperatura ambiente genera aumentos locales de temperatura que aceleran el ataque de forma no controlada, resultando en el consumo total de la membrana. Adicionalmente, las burbujas y el

precipitado generados durante la reacción pueden inducir tensiones mecánicas que fragmentan la muestra, la cual es extremadamente frágil.

Para minimizar estos efectos, se emplearon únicamente la placa de refrigeración (4.1 en la Figura 19), cuyo circuito de recirculación de líquido refrigerante correspondió al mismo descrito para el reactor ARC 1 completo, con excepción de las bifurcaciones que conducen el líquido hacia el serpentín de vidrio, con la placa de cobre (1.3 en la Figura 19) y la placa base de sellado de PTFE (2.2 en la Figura 19 y Figura 20), prescindiendo del resto de los componentes del reactor. El soporte de PTFE para el contraelectrodo de malla de platino (1.4 en la Figura 19 y figura 20), normalmente atornillado sobre la placa de PTFE durante el proceso de anodización fue desensamblado dejando libre la cavidad mecanizada que actuó como recipiente de contención de la mezcla de ataque, limitando el volumen de solución en contacto con la muestra y facilitando el control del proceso.

La muestra fue introducida sobre la placa de cobre en la misma ubicación empleada durante el proceso de anodización, pero con la cara que contiene la capa de óxido en contacto directo con la superficie de la placa de cobre, la cual en este caso no cumplió función conductora, sino que sirvió como superficie lisa de soporte para la muestra. La mezcla fue adicionada en alícuotas sucesivas sobre la superficie de aluminio expuesta, retirando periódicamente el precipitado formado y lavando con agua desionizada entre adiciones hasta confirmar visualmente la eliminación completa del aluminio metálico.

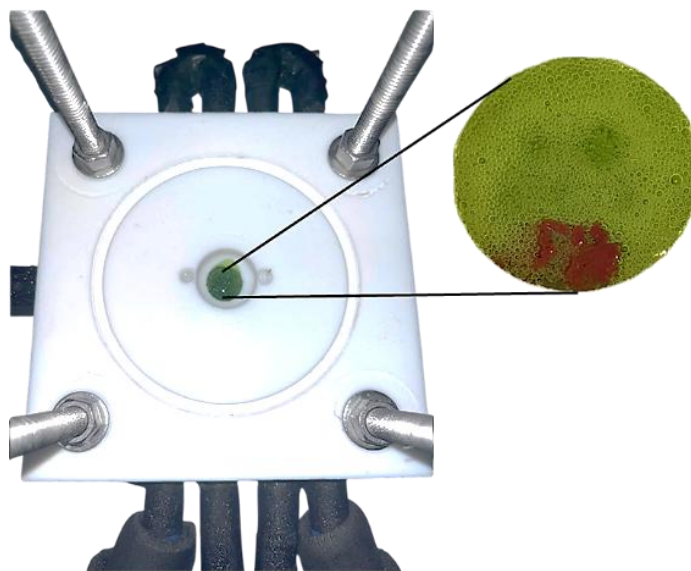
La membrana fue retirada con sumo cuidado de la celda y transferida a un vidrio de reloj, donde los posibles residuos de aluminio no accesibles durante el ataque en celda (debido al sistema de sellado con junta tórica) fueron eliminados con alícuotas de la mezcla fría (idealmente a temperatura inferior a 10 °C) con el fin de evitar el consumo prematuro de la membrana.

Una vez eliminado el aluminio, la membrana fue expuesta durante 30 minutos adicionales a la misma solución de ataque a temperatura ambiente, con el fin de eliminar selectivamente, en gran medida, el hidróxido ubicado entre las celdas individuales de los poros (ver sección Marco teórico). Finalizado este tratamiento, la muestra fue lavada múltiples veces con flujo suave de agua tipo 1 aplicada mediante pipeta Pasteur previamente purgada hasta la remoción completa del precipitado y de los residuos de la mezcla de ataque.

La Figura 33 ilustra la disposición del reactor durante el proceso de remoción selectiva del aluminio, así como el aspecto del medio de reacción. En la imagen ampliada se aprecia la generación de burbujas de menor tamaño respecto a las observadas en condiciones sin refrigeración, lo que reduce el riesgo de fractura de la membrana, así como la formación del precipitado de cobre metálico característico de la reacción.

### Figura 33

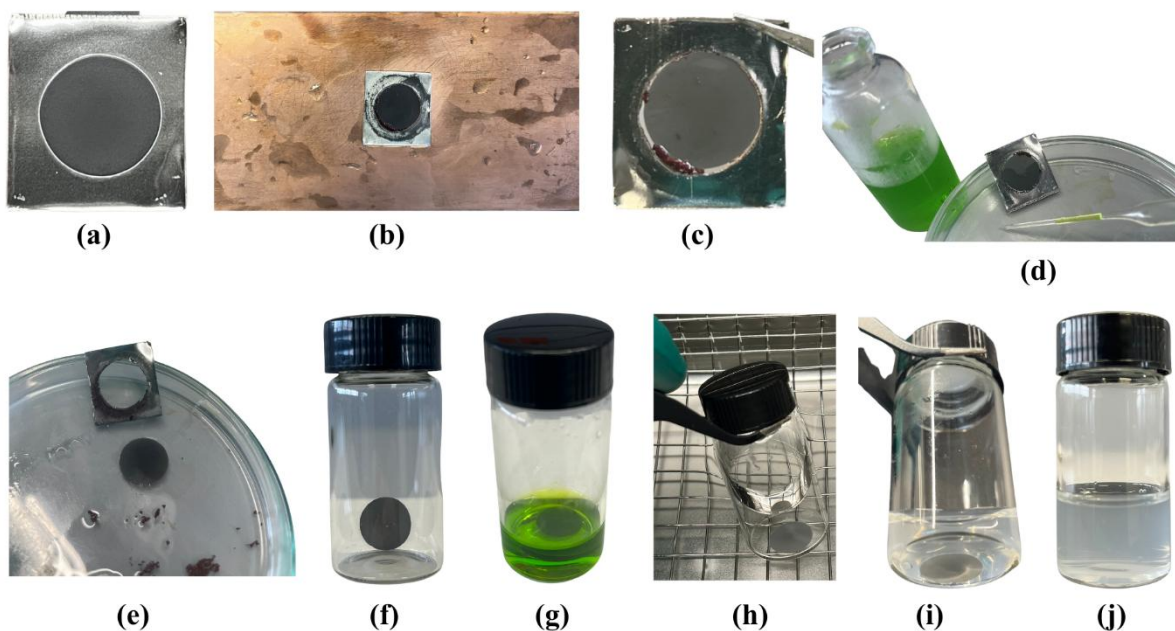
Sistema de ataque químico selectivo a 0 °C.



La Figura 34 ilustra de manera secuencial el proceso completo de separación del sustrato de aluminio y obtención de la suspensión de AANTs.

**Figura 34**

Secuencia del proceso de separación del sustrato de aluminio y obtención de la suspensión de AANTs. (a) lámina de aluminio recién sintetizada con la membrana de AAO sobre el sustrato sin separar; (b) lámina sobre la placa de cobre después del ataque químico; (c) lámina con aluminio parcialmente consumido; (d) finalización de la separación mediante aplicación de mezcla fría sobre el vidrio de reloj; (e) membrana de AAO libre del sustrato de aluminio; (f) membrana lavada en vial previo a la sonicación; (g) membrana sometida a ataque químico adicional; (h) membrana en proceso de sonicación en agua tipo 1; (i) membrana sonicada inmersa en la suspensión generada; (j) suspensión final de AANTs.



La membrana se transfirió a un vial de vidrio previamente purgado con agua tipo 1 y se adicionaron 10 mL de agua desionizada. La liberación de los nanotubos se realizó mediante sonicación en un baño ultrasónico Elma LC30H (Elma Schmidbauer GmbH, Singen, Alemania) a una temperatura menor a 10 °C durante 30 min. La formación de una suspensión opalescente indicó la liberación de los nanotubos (Domagalski, 2021).

## 4.5 Caracterización fisicoquímica de las muestras

### 4.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía EDS

Sin sonicación, las membranas post tratamiento ácido fueron sometidas inicialmente a un proceso de apertura de poros mediante inmersión en una solución de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) al 5% p/v durante 80 min (Miyamoto et al., 2022). Finalizado este tratamiento, las muestras se lavaron repetidamente con abundante agua desionizada mediante ciclos sucesivos de enjuague y se secaron en estufa a 60 °C durante 12 h.

Para la caracterización morfológica mediante SEM-EDS se prepararon cinco muestras. La primera correspondió a un corte transversal de la membrana obtenido por fractura mecánica y montado verticalmente sobre el *stub* con cinta conductiva con el fin de determinar el espesor y la presencia de modulaciones a lo largo del eje de crecimiento. La segunda consistió en la vista frontal de la membrana montada de forma plana para evaluar la uniformidad del arreglo poroso en la superficie de esta. La tercera correspondió a la vista posterior de la membrana, es decir, la cara asociada al proceso de anodización continua inicial con el objetivo de determinar si dicha superficie presentaba o no porosidad visible.

Las dos muestras restantes correspondieron a los AANTs en suspensión caracterizados mediante la técnica de *drop casting* (Domagalski, 2021). Se prepararon suspensiones en dos medios distintos con el fin de evaluar la influencia del dispersante sobre la distribución de los AANTs durante el proceso de deposición. El agua tipo 1, al poseer mayor tensión superficial, favorece el denominado efecto de "anillo de café", fenómeno por el cual los solutos migran hacia los bordes de la gota durante la evaporación, resultando en una distribución no uniforme y una mayor concentración local de nanotubos. El etanol absoluto, al presentar menor tensión superficial, permite una evaporación más homogénea y una distribución más uniforme de los AANTs sobre el

sustrato. Adicionalmente, dado que no se encontraron reportes en la literatura sobre los efectos de la sonicación en etanol sobre la integridad estructural de los AANTs, se optó por evaluar ambas condiciones experimentalmente. La suspensión en agua fue preparada a mayor concentración y la suspensión en etanol de forma diluida, con el propósito de obtener micrografías en dos condiciones contrastantes: una con alta densidad de AANTs y otra con nanotubos suficientemente separados para facilitar su observación individual.

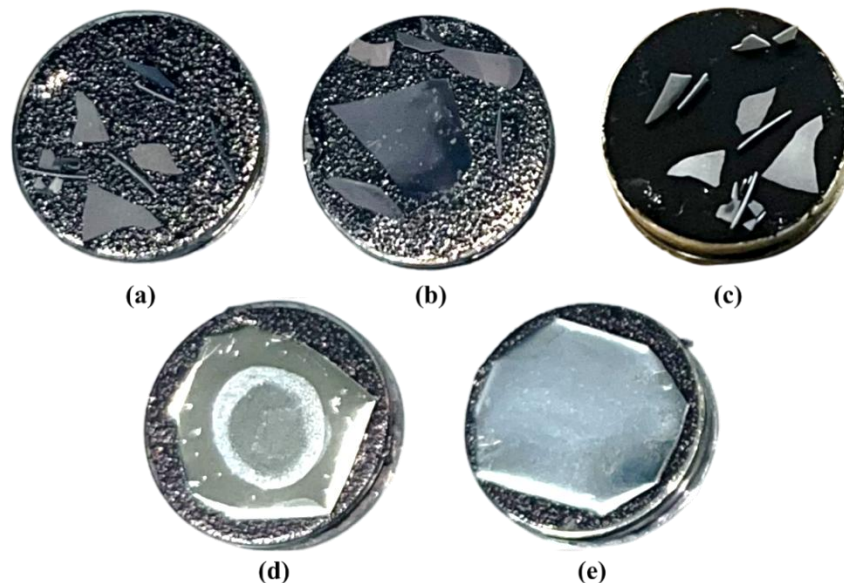
La primera suspensión fue en 2 mL de agua tipo 1. La segunda fue obtenida por redispersión mediante centrifugación y lavado: 1 mL de la suspensión inicial en agua tipo 1 fue transferido con una micropipeta de 100–1000  $\mu\text{L}$  (Four E's Scientific, Guangzhou, China) a un tubo tipo falcon y centrifugado a 4000 RCF durante 15 minutos en una microcentrífuga Thermo Scientific IEC Medilite (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, EE. UU.). El sobrenadante fue descartado y se adicionaron 5 mL de etanol absoluto. La mezcla fue sonicada a una temperatura inferior a 10  $^{\circ}\text{C}$  durante 10 minutos en ciclos de 10 segundos obteniendo una suspensión homogénea de AANTs en un volumen cinco veces mayor de etanol absoluto. Para la preparación de las muestras por *drop casting* se tomó una alícuota de 100  $\mu\text{L}$  de cada suspensión mediante micropipeta y se depositó sobre una lámina de aluminio electropulido con dimensiones  $0.7 \times 0.7$   $\text{cm}^2$  y se secaron en estufa a 60  $^{\circ}\text{C}$  durante 12 horas. Las láminas fueron fijadas sobre el *stub* de microscopía mediante cinta conductiva.

Previo al análisis, las cinco muestras fueron recubiertas con oro mediante *sputtering* utilizando un recubridor Quorum Q150R ES (Quorum Technologies, Laughton, Reino Unido) con una corriente de 20 mA, un tiempo de deposición de 50 segundos y un factor de herramienta de 2.3 bajo una presión de cámara de 20 mBar. Todas las muestras excepto la de los AANTs en suspensión acuosa fue sometida a dos ciclos de recubrimiento consecutivos. La Figura 35 muestra

las cinco muestras preparadas para la caracterización morfológica y composicional mediante SEM-EDS.

### Figura 35

Muestras preparadas para caracterización SEM-EDS: (a) corte transversal de la membrana; (b) vista frontal de la membrana exponiendo la superficie nanotubular; (c) vista posterior de la membrana correspondiente a la región de óxido anódico obtenido a través de anodización continua; (d) AANTs depositados por drop casting desde suspensión acuosa (agua tipo 1); (e) AANTs depositados por drop casting desde suspensión en etanol absoluto.



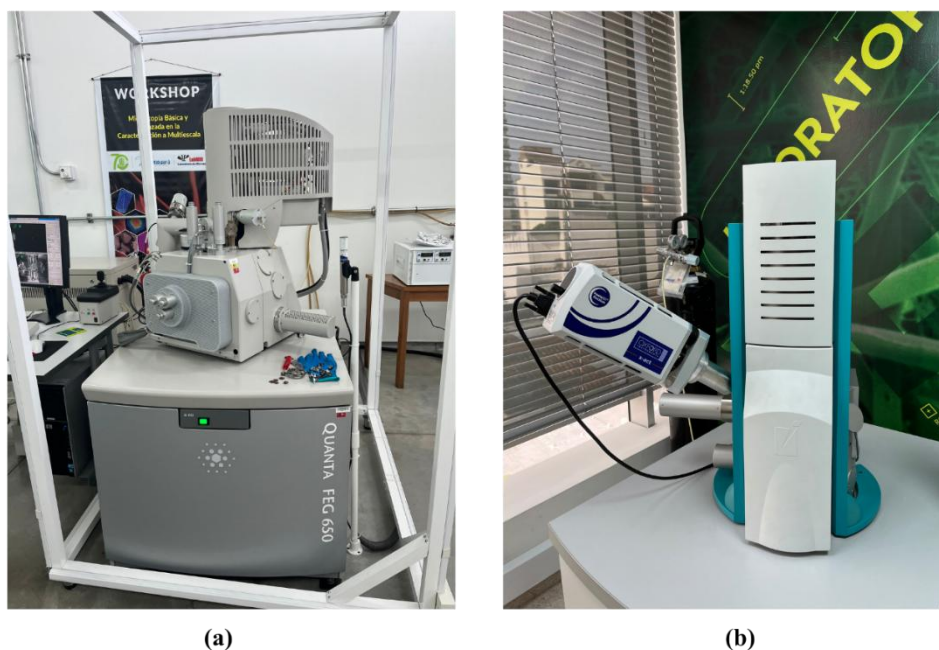
Las micrografías y los análisis EDS fueron adquiridos en dos equipos, ilustrados en la Figura 36. El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo QUANTA FEG 650 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, EE. UU.) (Figura 36(a)), disponible en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) del Parque Tecnológico Guatiguará (PTG) de la Universidad Industrial de Santander (UIS), fue empleado para la adquisición de micrografías en todas las orientaciones descritas y para el análisis EDS en modalidad puntual sobre la membrana en vista frontal y sobre los AANTs depositados en ambas condiciones de suspensión (agua tipo 1

y etanol absoluto). Las mediciones morfológicas fueron realizadas mediante análisis de imagen utilizando el software ImageJ.

Adicionalmente, se utilizó un microscopio electrónico de barrido TESCAN VEGA 3 (TESCAN, Brno, República Checa) (Figura 36(b)), disponible en el laboratorio de microscopía del Tecnoparque Nodo Bucaramanga, para la adquisición de micrografías complementarias.

### Figura 36

Equipos de microscopía electrónica de barrido empleados: (a) FE-SEM QUANTA FEG 650 (UIS) y (b) columna del SEM TESCAN VEGA 3 (Tecnoparque Nodo Bucaramanga)



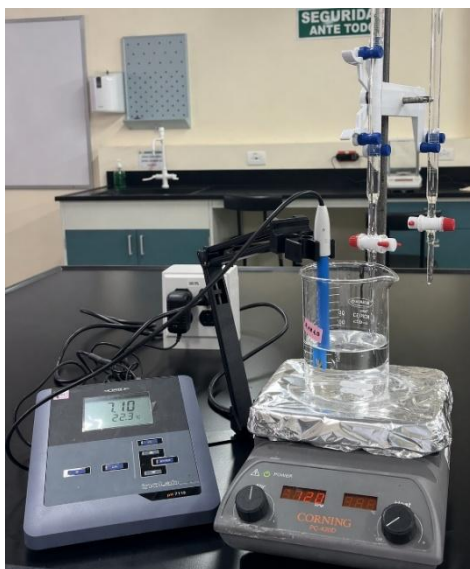
#### 4.5.2 Dispersión dinámica de luz (DLS) y potencial zeta ( $\zeta$ )

**4.5.2.1 Preparación y ajuste de soluciones tampón ( $I = 0.15$  M).** Se prepararon tampones 0.01 M de fosfato (pH 7.4) y acetato (pH 5.0). Las cantidades de dihidrógenofosfato de sodio e hidrógenofosfato de disodio, así como de acetato de sodio y ácido acético se determinaron mediante la ecuación de Henderson–Hasselbalch (Christian y Álvarez, 2009).

Para el ajuste del pH en ambas soluciones se prepararon soluciones 0.1 M de NaOH y HCl previamente estandarizadas. La solución de NaOH fue estandarizada con ftalato ácido de potasio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ) mientras que la solución de HCl se estandarizó frente a la solución de NaOH. En ambos casos se utilizó solución alcohólica de fenolftaleína como indicador ácido-base. El ajuste del pH se realizó empleando un pH-metro inoLab pH 7110 (WTW, Weilheim in Oberbayern, Baviera, Alemania) previamente calibrado. El montaje experimental empleado para este procedimiento se muestra en la Figura 37. Posteriormente, se adicionó cloruro de sodio (NaCl) a cada tampón hasta alcanzar una fuerza iónica de 0.15 M.

### Figura 37

Montaje experimental para el ajuste de pH de soluciones tampón.



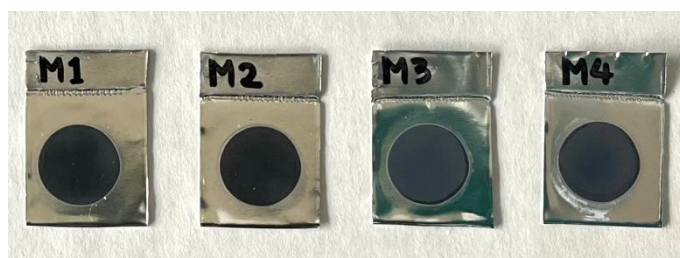
La masa requerida se calculó considerando los volúmenes de ácido y base añadidos durante el ajuste de pH utilizando la Ecuación (29) para fuerza iónica. Todas las soluciones fueron preparadas con agua ultrapura tipo I.

**4.5.2.2 Preparación de suspensiones y determinación de concentración.** Se sintetizaron cuatro membranas, denominadas M1, M2 y M3 (70 pulsos) y M4 (96 pulsos) (ver Figura 38). Las

membranas fueron sometidas al tratamiento para debilitamiento de celdas con la mezcla  $\text{CuSO}_4/\text{HCl}$  previamente descrito, lavadas con agua tipo I y secadas en estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h. Para cada membrana se emplearon tres viales (a, b y c) previamente lavados, enjuagados con agua tipo I y secos. La membrana seca se almacenó inicialmente en el vial a y posteriormente se transfirió al vial b para su procesamiento. El conjunto vial b con la membrana fue pesado registrándose su masa. Luego, la membrana fue sonicada en 4 mL de agua tipo I.

### Figura 38

Membranas M1, M2, M3 y M4 recién sintetizadas sobre sustrato de aluminio.



El sobrenadante se transfirió al vial c mediante pipeta Pasteur. La membrana remanente se lavó sucesivamente con agua tipo I, transfiriendo cada alícuota al vial c hasta completar un volumen final de 10 mL verificado con pipeta aforada.

Para la determinación de la concentración, la membrana contenida en el vial b se secó nuevamente a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h y el conjunto se pesó. La concentración se calculó a partir de la diferencia de masa antes y después de la sonicación. Las mediciones de masa se realizaron en una semimicrobalanza MS105DU (Mettler-Toledo, Columbus, OH, EE. UU.) (ver Figura 39), con legibilidad de 0.01 mg.

**4.5.2.3 Evaluación de estabilidad coloidal en función del pH y del medio químico.** Se realizó un estudio de estabilidad coloidal en función del pH evaluando seis condiciones (3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.4 y 8.5). Estas se obtuvieron a partir de agua ultrapura tipo I ajustando el pH mediante

la adición controlada de soluciones estandarizadas de NaOH y HCl (0.1 M) previamente diluidas (1:10), utilizando micropipetas (100–1000  $\mu\text{L}$ ) y monitoreo con pH-metro. El montaje experimental empleado se muestra en la Figura 40.

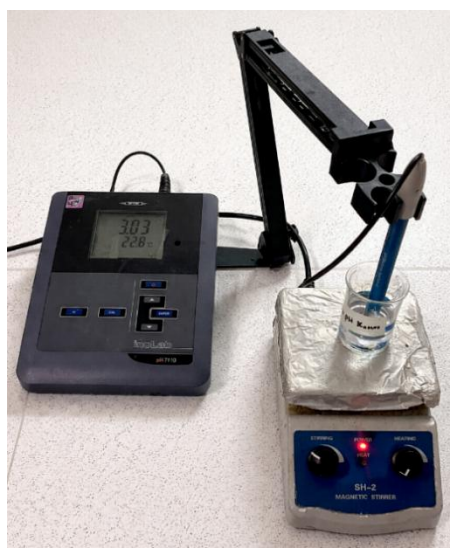
### Figura 39

Semimicrobalanza MS105DU durante el pesaje de un vial que contiene una membrana.



### Figura 40

Montaje para ajuste de pH de soluciones para redispersión.



Cada condición de pH fue evaluada por triplicado. Para las condiciones ajustadas con ácido/base se emplearon las muestras M1, M2 y M3, mientras que para las soluciones tampón se utilizaron M2, M3 y M4 debido al agotamiento de la suspensión M1.

Se tomó una alícuota de 1 mL de cada suspensión madre y se transfirió a un tubo de centrífuga tipo Falcon. Se centrifugó a 4000 RCF durante 15 min, se retiró el sobrenadante y el sedimento se resuspendió en la solución de pH conocido o tampón correspondiente.

La redispersión se realizó mediante sonicación durante 5 min a temperatura ambiente, seguida de un reposo de 15 min. La suspensión fue transferida a una cubeta óptica desechable de poliestireno para la medición del diámetro hidrodinámico equivalente. Concluida esta medición, la misma suspensión fue transferida mediante jeringa estéril a una celda capilar plegada (DTS1070) para la determinación del potencial  $\zeta$ . Ambas mediciones fueron realizadas en un analizador de tamaño de partícula y potencial  $\zeta$  Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, Reino Unido) (ver Figura 41) mediante el software Zetasizer (v. 7.11) con los parámetros de medición resumidos en la Tabla 4. Al finalizar cada medición, las suspensiones fueron descartadas y las cubetas lavadas con abundante agua tipo I.

**Tabla 4**

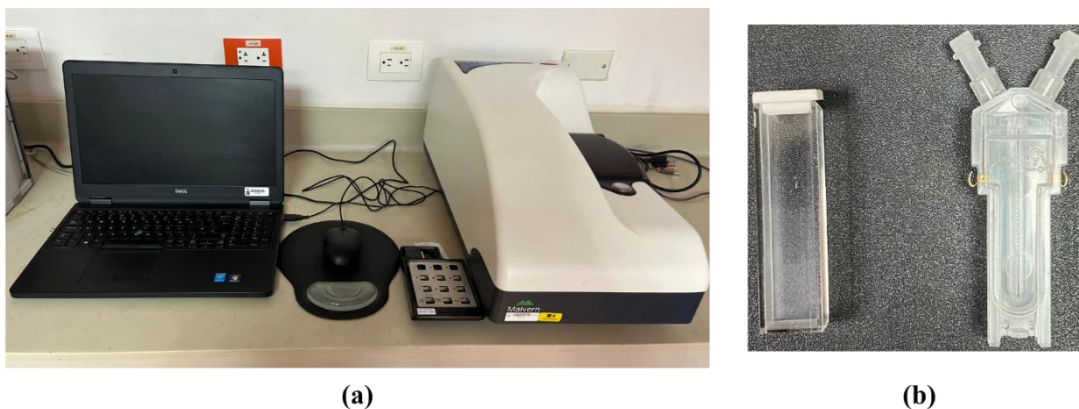
Parámetros de medición para DLS y potencial  $\zeta$ .

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Índice de refracción	1.33
Viscosidad	0.8872
Constante dieléctrica	78.5
Temperatura (°C)	25

*Nota.* Propiedades fisicoquímicas correspondientes al agua a 25 °C, empleada y seleccionada como medio dispersante en el software.

**Figura 41**

Equipos y accesorios empleados en las mediciones de DLS y potencial  $\zeta$ : (a) Zetasizer Nano ZS90 y (b) cubeta óptica de poliestireno (izquierda) y celda capilar plegada DTS1070 (derecha).

**4.5.3 Espectroscopía FTIR-ATR**

El proceso de caracterización por espectroscopía infrarroja fue realizado sobre la membrana tratada sin sonicar (nanotubos soportados) y no directamente sobre los nanotubos aislados. Esta modalidad de análisis fue seleccionada con el fin de estudiar preferentemente la superficie de las paredes internas de los nanotubos aprovechando su disposición ordenada y alineada con el eje del poro orientado hacia el haz del equipo. Además, este enfoque es consistente con la metodología empleada en estudios previos de modificación superficial de AAO realizados en el laboratorio (Jiménez, 2019)

Previamente, se identificó la orientación de la membrana mediante la diferenciación entre la cara que expone la estructura nanotubular y la cara correspondiente al óxido no modulado formado durante la anodización continua inicial con base en la coloración característica de cada superficie.

Posteriormente, la muestra fue sometida a apertura de poros mediante inmersión en 5 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 5% p/v en un vial previamente lavado, enjuagado con agua tipo I y seco. La membrana

permaneció en contacto con la solución durante 80 minutos a temperatura ambiente. Finalizado el tratamiento, la solución fue extraída con pipeta Pasteur y la membrana fue lavada con abundante agua tipo 1.

A continuación, se llevó a cabo un proceso de hidroxilación mediante tratamiento con una solución de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) al 30% p/p. Se adicionaron 5 mL de la solución al vial y la membrana fue expuesta durante 15 minutos a temperatura ambiente con el fin de promover la formación de grupos hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) sobre la superficie de la alúmina, relevantes para futuras modificaciones selectivas de las paredes internas de los nanotubos (ver sección Estado del arte). Finalizado el tratamiento, la solución fue extraída y la membrana fue lavada con abundante agua tipo 1 y secada en estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 horas. Las mediciones fueron llevadas a cabo mediante el accesorio ATR PRO 4X acoplado a un espectrómetro FT/IR-4X1 tipo A (JASCO Corporation, Tokio, Japón) ilustrado en la Figura 42. Los espectros fueron adquiridos directamente sobre cada una de las dos caras de la membrana con un ángulo de incidencia de  $45^\circ$ , una resolución espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ , 200 escaneos acumulados y un rango espectral de  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  haciendo uso del software Spectra Manager (JASCO Corporation, Tokio, Japón).

### Figura 42

Espectrómetro FT/IR-4X1 con accesorio ATR PRO 4X (JASCO Corporation).



## 5. Resultados y discusión

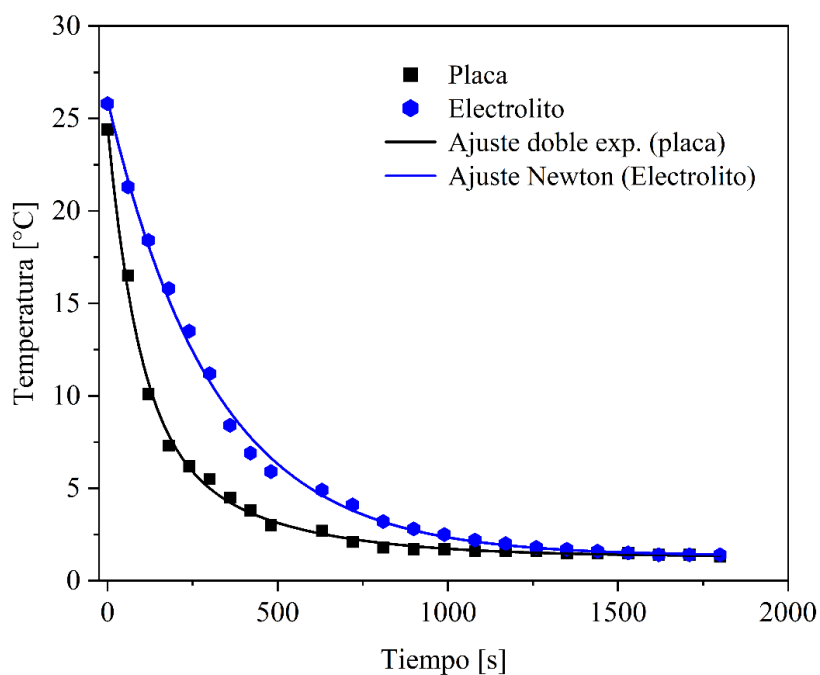
### 5.1 Infraestructura Experimental

#### 5.1.1 Establecimiento y verificación de condiciones térmicas iniciales

Se determinó la cinética de enfriamiento del sistema para establecer la línea base operativa. La Figura 43 muestra la respuesta transitoria del sistema de refrigeración del reactor ARC-1 una vez iniciada la recirculación líquida desde el baño termostataado ajustado a  $T_{set} = -1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Figura 43**

Cinética de enfriamiento del sistema dual de refrigeración. Comparativa entre el comportamiento térmico de la placa de contacto y el electrolito bajo condiciones de recirculación a  $-1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Para la placa de enfriamiento, los datos se ajustaron mediante una ley biexponencial del tipo:

$$T_{placa}(t) = T_{\infty} + A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (31)$$

donde:

- $T_{\infty} = 1.3^{\circ}C$
- $A_1 = 15.8^{\circ}C, \tau_1 = 89.5 s$
- $A_2 = 7.4^{\circ}C, \tau_2 = 345.4 s$

En forma equivalente, el ajuste reporta constantes cinéticas  $k_1 = 0.011 s^{-1}$  y  $k_2 = 0.003 s^{-1}$ , con tiempos de semirresposta de  $t_{1/2,1} = 62.1 s$  y  $t_{1/2,2} = 239.4 s$ . El ajuste reproduce adecuadamente una caída rápida inicial seguida por una relajación más lenta, lo que sugiere la superposición de al menos dos contribuciones térmicas: una asociada a la transferencia directa de calor en la interfase placa–fluido y otra relacionada con la inercia térmica del conjunto. El ajuste obtenido ( $R^2 = 0.997$ ) confirma que esta descripción captura de forma robusta la dinámica observada.

Para el electrolito, la evolución temporal siguió una ley exponencial simple de enfriamiento de Newton:

$$T_{electrolito}(t) = T_{\infty} + Ae^{-t/\tau} \quad (32)$$

con:

- $T_{\infty} = 1.3^{\circ}C$
- $A = 24.6^{\circ}C$
- $\tau = 312.5 s$

De manera equivalente, el ajuste arroja una constante de enfriamiento  $k = 0.0032 s^{-1}$  y un tiempo de semirresposta de  $t_{1/2} = 216.6 s$ . En este caso, la curva describe un comportamiento monótono hacia un estado estacionario cercano a  $1.3^{\circ}C$ , lo que indica que el electrolito responde como un sistema térmico globalmente acoplado y suficientemente mezclado. Es importante señalar que este valor corresponde al límite asintótico del modelo ajustado dentro del intervalo

experimental considerado, y no necesariamente al valor mínimo alcanzable por el sistema en condiciones reales (1 °C). La temperatura de equilibrio efectiva depende de las condiciones de operación, en particular de la temperatura impuesta en el baño de recirculación. El ajuste presenta igualmente una calidad alta ( $R^2 = 0.997$ ), validando la hipótesis de enfriamiento exponencial.

En conjunto, ambas curvas muestran que el sistema de refrigeración alcanza un régimen estable en una escala temporal del orden de minutos, con una temperatura de equilibrio ligeramente superior a la temperatura establecida nominal en el baño de refrigeración, lo cual es razonable considerando pérdidas térmicas, carga del sistema y la transferencia de calor desde los componentes metálicos hacia el circuito de recirculación.

Los ajustes demuestran que en el reactor ARC-1 el electrolito obedece una cinética de primer orden compatible con enfriamiento convectivo efectivo, mientras que la placa manifiesta dos constantes de tiempo que evidencian un comportamiento más complejo, pero igualmente controlado.

### ***5.1.2 Evaluación térmica bajo condiciones de anodización ( $\Delta T$ del sistema)***

Se registraron las temperaturas del electrolito y de la placa de enfriamiento antes y después de los procesos de anodización, tanto en régimen continuo como pulsado. Para el electrolito, se determinó un cambio de temperatura  $\Delta T$  de  $+1.1 \pm 0.2$  °C durante la anodización continua y de  $+0.7 \pm 0.3$  °C durante la anodización pulsada (70 pulsos). Por su parte, la placa de refrigeración líquida presentó un  $\Delta T$  de  $+0.6 \pm 0.1$  °C en régimen continuo y de  $+1.4 \pm 0.3$  °C en régimen pulsado.

Es importante precisar que no fue posible realizar mediciones simultáneas mediante doble termocupla en los dos puntos del sistema debido a interferencias eléctricas generadas durante el

proceso de anodización. La incorporación de una segunda sonda introducía perturbaciones en la señal y provocaba el bloqueo del sistema de adquisición del termómetro digital comprometiendo tanto la estabilidad de la medición como la integridad del proceso electroquímico.

Aunque la variación térmica es reducida, la detección de gradientes positivos indica que el sistema opera bajo una eficiencia de transferencia de calor finita. Por lo tanto, se identifica un margen para la optimización del diseño térmico orientado a minimizar la resistencia térmica en la interfase y a mejorar la hidrodinámica del flujo refrigerante para alcanzar condiciones isotérmicas.

### ***5.1.3 Estabilidad mecánica, suministro eléctrico y control del proceso***

Adicionalmente a la validación térmica, se evaluó el desempeño del sistema desde el punto de vista mecánico y eléctrico con el fin de garantizar la reproducibilidad de las condiciones de anodización. En términos mecánicos, el montaje del reactor ARC-1 mostró un acoplamiento adecuado entre sus componentes sin evidencia de vibraciones, desplazamientos o pérdidas de contacto durante la operación. La fijación del ánodo, la estabilidad del cátodo y la integración del sistema de enfriamiento se mantuvieron constantes a lo largo de los ensayos, evitando perturbaciones externas que pudieran inducir variaciones en el crecimiento del óxido.

Desde el punto de vista eléctrico, el sistema de alimentación respondió de manera estable tanto en régimen continuo como pulsado (ver Figuras 44, 46 y 47), suministrando los valores de corriente y voltaje establecidos sin interrupciones ni fluctuaciones abruptas atribuibles al equipo.

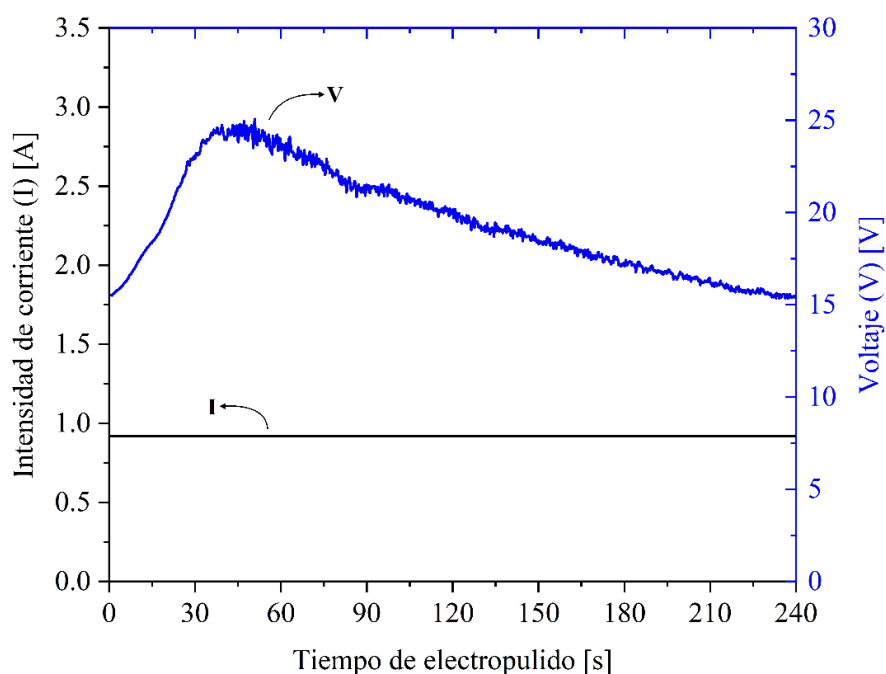
## 5.2 Síntesis de AANTs

### 5.2.1 Electropulido del aluminio

La Figura 44 muestra la evolución del voltaje y la corriente en función del tiempo durante el electropulido bajo condiciones galvanostáticas.

#### Figura 44

Evolución del voltaje (V) y la intensidad de corriente (I) en función del tiempo durante el proceso de electropulido del aluminio bajo condiciones galvanostáticas.



De acuerdo con lo reportado por Santos (2011) para condiciones potenciostáticas, el perfil típico de corriente durante el electropulido presenta dos etapas principales: un valor inicial elevado que decrece rápidamente en los primeros segundos hasta alcanzar un estado cuasiestacionario. En contraste, bajo condiciones galvanostáticas, la variable que varía en el tiempo es el voltaje. La curva  $V(t)$  muestra un incremento inicial rápido hasta alcanzar un máximo, seguido de una disminución hacia una región de estabilización relativa. No obstante, para el presente caso, durante la fase de estabilización, se observa un decrecimiento progresivo y pronunciado del voltaje durante

esta fase alejándose del valor máximo alcanzado inicialmente, esto sugiere que el sistema requiere una menor diferencia de potencial para sostener la corriente impuesta. Este comportamiento podría asociarse a una mejora en el transporte de masa y un aumento de la conductividad del electrolito durante el proceso, asociados al incremento de la temperatura y a la estabilización de la interfaz electrodo–electrolito. En conjunto, estos efectos facilitan la transferencia de carga, permitiendo mantener la corriente aplicada a menores valores de voltaje (Yang et al., 2017).

Una medición puntual de la temperatura del electrolito al final del proceso registró un valor de 34,8 °C, partiendo de condiciones iniciales cercanas a 0 °C. Este incremento evidencia que la potencia disipada en la celda, dada por:

$$P = IV \quad (33)$$

supera la capacidad de disipación de calor del sistema. Esta limitación puede atribuirse a una transferencia térmica no ideal entre el electrolito y la pared del reactor, así como a posibles gradientes térmicos derivados de una convección insuficiente en el volumen líquido. En consecuencia, el sistema opera bajo condiciones no isotérmicas afectando directamente las propiedades fisicoquímicas del electrolito (difusividad, viscosidad y conductividad) (Landolt, 1987). Este acoplamiento térmico-electroquímico contribuye de manera significativa a la disminución de la resistencia efectiva del sistema y, por tanto, a la reducción del voltaje observada durante el régimen estacionario del proceso.

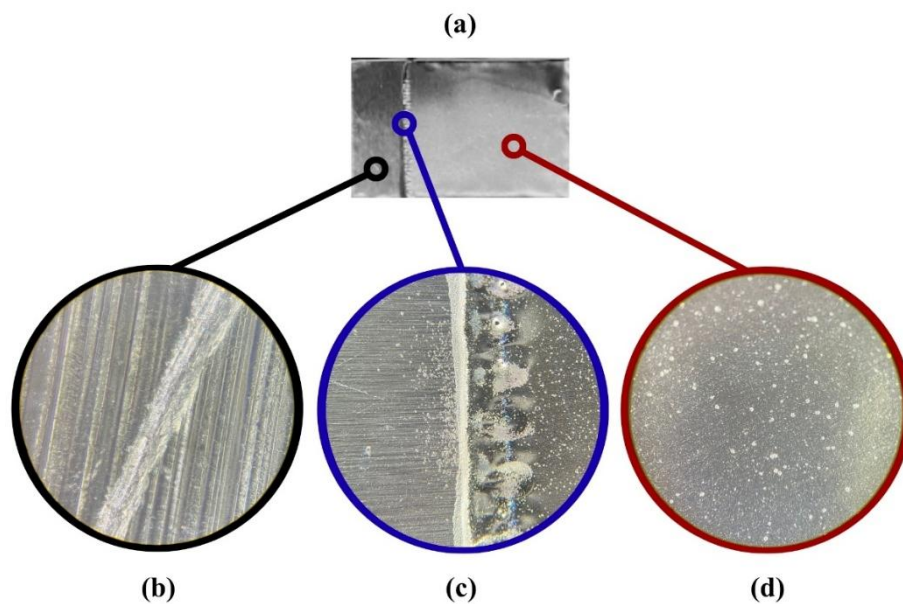
A pesar del incremento térmico registrado y la consecuente deriva en el voltaje de celda, el protocolo de electropulido empleado permitió obtener superficies con un alto grado de homogeneidad y brillo especular. La Figura 45 presenta la evolución morfológica de la lámina de aluminio donde se evidencia la transición desde una superficie con marcadas irregularidades mecánicas hasta una morfología lisa y pulida a nivel microestructural.

Debido a la naturaleza del montaje experimental, se observó una zona de transición en la interfaz aire-electrolito (Figura 45(c)). En esta región, la fluctuación del menisco y la mayor concentración de líneas de campo eléctrico, sumado a la posible ruptura local de la capa pasiva por la presencia de oxígeno gaseoso favorece el fenómeno de picadura por grabado o *pitting*. De acuerdo con los fundamentos establecidos por Landolt (1987), este ataque localizado es consecuencia de factores que actúan perturbando la capa de difusión local. En la interfaz, la inestabilidad hidrodinámica del menisco impide alcanzar el estado estacionario de la capa viscosa anódica enriquecida en especies disueltas necesaria. Al disrumpirse esta capa viscosa, el sistema abandona el régimen de control por transporte de masa y cae en un proceso de disolución preferencial. Este comportamiento contrasta con la superficie totalmente sumergida (Figura 45(d)), donde la estabilidad de la capa de difusión permitió una remoción uniforme de material y la ausencia de defectos superficiales, validando que el proceso de pulido solo es efectivo cuando las condiciones de difusión permanecen inalteradas.

El aspecto especular o brillante de la superficie tras el electropulido observado en la Figura 45(d) es una consecuencia directa de la reducción de la rugosidad a una escala submicrónica. En términos físicos, la calidad del acabado superficial se define por la interacción entre la luz visible y la topografía del metal. Desde una perspectiva óptica, para que una superficie actúe como un espejo (reflexión especular), las irregularidades del relieve deben ser inferiores a la longitud de onda de la luz incidente, la cual oscila aproximadamente entre 400 nm y 700 nm. Cuando el proceso electroquímico logra un nivel de suavizado o nivelado tal que la rugosidad final es menor a 1  $\mu\text{m}$ , se minimiza la dispersión difusa de la luz. En consecuencia, la superficie adquiere un brillo característico, ya que las dimensiones de la morfología resultante son comparables o menores a las longitudes de onda del espectro visible (Yang et al., 2017).

**Figura 45**

Caracterización morfológica de la superficie de aluminio. (a) Fotografía de la lámina de aluminio tras el proceso de electropulido; (b) Micrografía óptica (10X) de la superficie en estado inicial (sin tratamiento), mostrando estrías de laminación y rayaduras; (c) Micrografía óptica (NA) de la interfaz aire-electrolito, donde se aprecia la formación de pitting por inestabilidad de la capa pasiva; (d) Micrografía óptica (10X) de la región central electropulida, evidenciando una superficie homogénea y suavizada.



*Nota:* Los puntos blanquecinos observados en (d) corresponden a precipitados salinos residuales del electrolito y depósitos minerales derivados del proceso de enjuague y secado, ajenos a la morfología final de la lámina.

### 5.2.2 Anodización

El análisis de las membranas de PAA sintetizadas mediante una aproximación *top-down* permite identificar la huella electroquímica de cada etapa de síntesis, comenzando por su apariencia macroscópica hasta alcanzar la escala nanométrica. En la Figura 46, se presenta una comparativa macroscópica y microscópica de ambas caras de la membrana.

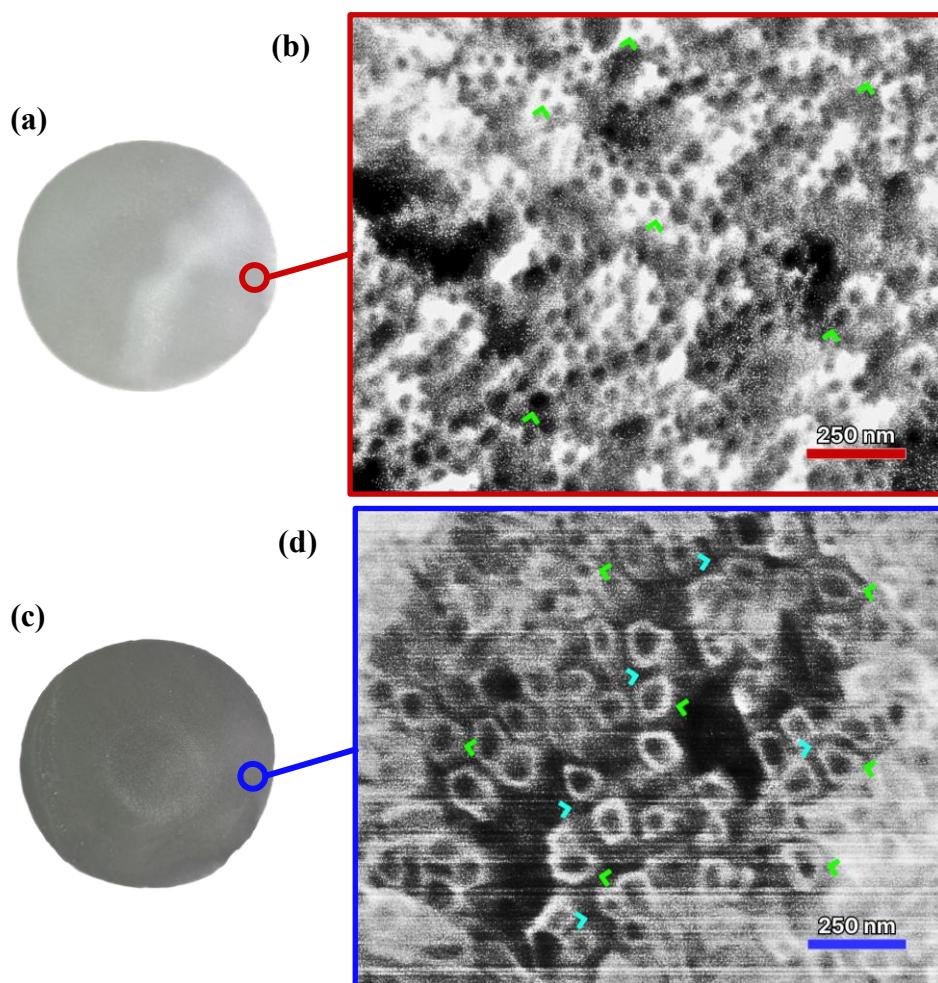
La inspección visual de las caras de la membrana en la Figura 46 (a) y (c) revela una asimetría cromática distintiva. La cara asociada a la anodización continua (CPAA) presenta una coloración grisácea con matices amarillentos y una opacidad marcada. Según Chu et al. (2005), las membranas de PAA formadas bajo campos altos (40–70 V) exhiben este color amarillo oscuro debido a propiedades físicas como la densidad de la alúmina y el elevado estrés estructural, diferenciándose de las películas transparentes obtenidas en regímenes convencionales (< 25 V).

Por otro lado, la cara resultante de la anodización pulsada (PPAA) muestra un incremento en la opacidad y una tonalidad gris más profunda. Este cambio es consistente con lo descrito por Domagalski (2021): la capa inicial en anodización suave (MA) es transparente, mientras que el régimen de pulsos de alta energía induce el oscurecimiento del óxido.

La micrografía correspondiente a la CPAA (Figura 46(b)) evidencia una morfología heterogénea caracterizada por regiones deprimidas o “abismos” que delimitan dominios superficiales donde se distribuyen los poros, reduciendo la continuidad estructural de la película. Esta configuración difiere del arreglo hexagonal altamente ordenado típicamente asociado a condiciones óptimas de autoorganización. Si bien debe considerarse que la membrana fue obtenida mediante anodización de un solo paso, la presencia de estas irregularidades también puede asociarse a la acumulación de esfuerzos mecánicos durante el crecimiento del óxido bajo condiciones de alto campo eléctrico.

**Figura 46**

Registro fotográfico de las caras de la membrana de PAA obtenida (a) CPAA y (b) PPAA con sus respectivas micrografías SEM de alta magnificación (c) y (d). Anodización continua a 50 V, 3 min a 1 °C. y anodización pulsada  $j_{HA} = 368.42$  mA,  $t_{HA} = 2$  s,  $j_{MA} = 3.16$  mA/cm<sup>2</sup> y  $t_{MA} = 5$  s, 70 pulsos, 1 °C.



*Nota.* Las puntas de flecha verdes en las micrografías indican las regiones con mayor densidad de celdas/nanoporos. En la figura (d), las puntas de flecha cian resaltan las regiones intersticiales cuyo material fue removido durante el ataque ácido. Las bandas observadas corresponden a artefactos de adquisición asociados a efectos de carga electrostática de la muestra.

En regímenes cercanos a la ruptura dieléctrica o quemado (*burning*), el rápido crecimiento de la alúmina y la elevada concentración de corriente favorecen la generación de tensiones internas, engrosamientos locales, grietas y regiones con tendencia al desprendimiento parcial de la película anódica (Lämmel et al., 2017; Ono et al., 2004; Yahalom y Hoar, 1970).

A diferencia del protocolo adoptado en este trabajo, donde el sustrato se somete de forma directa a un alto voltaje (50 V) en ácido sulfúrico, la literatura reporta que la ejecución de anodizaciones en este rango de potencial requiere estrategias de control más rigurosas para evitar inestabilidades térmicas o fenómenos de quemado. Se han reportado diversas rutas para alcanzar el régimen de HA evitando la inestabilidad térmica, diferenciándose principalmente en el método de transición hacia el alto voltaje. Chu et al. (2005) emplean un control galvano-potenciostático donde primeramente (a corriente constante) el voltaje asciende hasta un "pico de hombro" característico para posteriormente estabilizarse; Schwirn et al. (2008) optan por la dilución del electrolito y una rampa de voltaje lenta (0.1 V/s) tras una pre-anodización suave, esta última estrategia también la implementa Lee et al. (2006) utilizando una capa protectora de alúmina ( $\geq 400$  nm) para luego habilitar rampas más veloces de 0.9 V/s en ácido oxálico. A pesar de estas variaciones operativas (control galvánico, rampas lentas o capas protectoras) todos los protocolos convergen en un mismo comportamiento final: un decaimiento exponencial de la densidad de corriente una vez alcanzado el potencial objetivo.

La Figura 46 muestra la evolución de la densidad de corriente ( $j$ ) y el voltaje ( $V$ ) en función del tiempo de la etapa de anodización continua a 50 V a 1 °C durante 3 minutos.

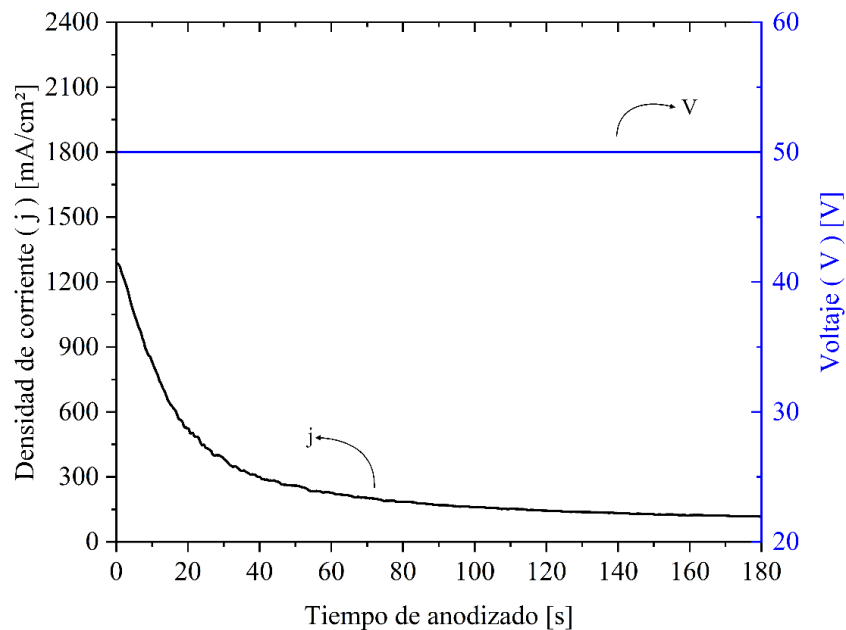
El perfil de densidad de corriente exhibe un máximo inicial abrupto superior a 1200 mA/cm<sup>2</sup> seguido de una disminución rápida y posteriormente de un decaimiento más gradual.

La aplicación directa de 50 V sobre el sustrato electropulido genera inicialmente una densidad de corriente elevada atribuible a la ausencia o al espesor ínfimo de la capa barrera preexistente, condición que produce un campo eléctrico de alta intensidad en la interfaz aluminio/electrolito.

Bajo este régimen de alto campo, se favorece tanto la migración rápida de especies iónicas

### Figura 47

Evolución de la densidad de corriente durante la anodización continua a 50 V en 0.3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



como el crecimiento acelerado y homogéneo de alúmina sobre toda la superficie activa. A medida que la capa barrera gana espesor, la resistencia interfacial efectiva aumenta progresivamente y la densidad de corriente decrece de forma pronunciada. En una etapa subsecuente, el desarrollo de la estructura porosa acompañado de una elevada velocidad de crecimiento del óxido induce el agotamiento local de especies iónicas en el fondo de los poros, cuya reposición desde el seno del electrolito queda limitada por difusión. Este proceso se manifiesta como la disminución exponencial de la densidad de corriente observada experimentalmente. Este mecanismo de oxidación electroquímica controlado por difusión fue descrito en detalle por Lee et al. (2006) en

el contexto de la anodización dura, y es consistente con los resultados reportados por Li et al. (2007, 2008).

Se evidenció que el aspecto morfológico de la PPAA a partir de la micrografía en la Figura 46(d) se encuentra condicionado por su susceptibilidad al grabado químico diferencial por la mezcla  $\text{CuSO}_4/\text{HCl}$ , se distinguen claramente celdas individualizadas con poros definidos, correspondientes a nanotubos aún soportados sobre la membrana. Según Zhao et al. (2007), las uniones triples entre celdas en AAO formada bajo HA no están constituidas exclusivamente por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  compacto, sino por regiones enriquecidas en óxidos hidratados, incluyendo especies como  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y  $\text{AlOOH}$ . Estas regiones presentan una menor estabilidad química frente al  $\text{HCl}$ , favoreciendo una disolución preferencial de los límites intercelulares (o intersticiales) promoviendo la separación lateral de las celdas y generando los espacios requeridos (señalados mediante puntas de flecha cian) para la posterior liberación de los nanotubos siguiendo el plano de fractura A–A' descrito para este tipo de estructuras (Lee et al., 2008).

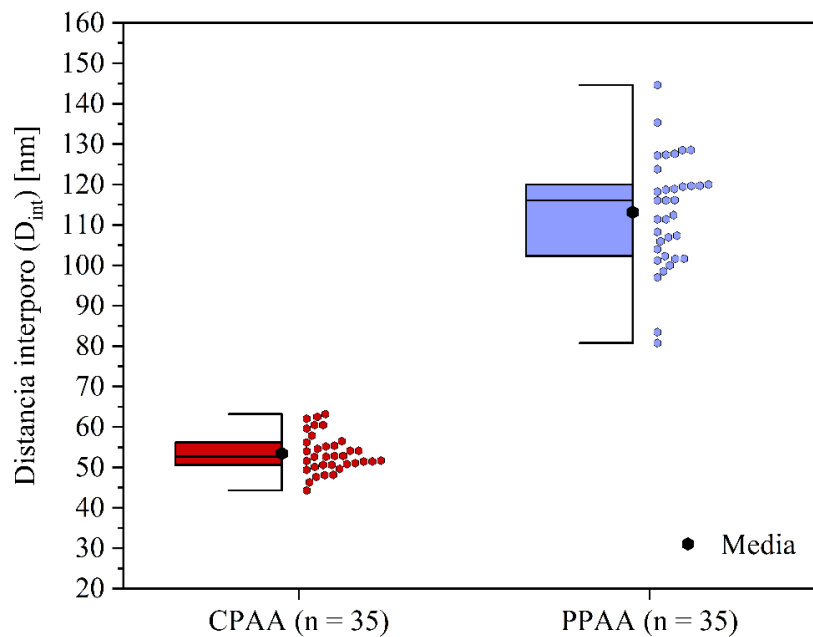
La visibilidad de nanoporos individuales (indicados con puntas de flecha verdes) tanto para la CPAA como para la PPAA demuestra que el tratamiento posterior con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  permitió una apertura efectiva de los canales internos.

La Figura 48 muestra el diagrama de caja y bigotes para la distribución de la distancia interporo ( $D_{\text{int}}$ ) para regiones en CPAA y PPAA. La diferencia observada entre la distancia interporo promedio de la CPAA ( $53.4 \pm 4.7$  nm) y la PPAA ( $114.6 \pm 16.3$  nm) podría atribuirse a que durante la anodización continua a 50 V ocurre una evolución progresiva del arreglo celular asociada a la disminución exponencial de la densidad de corriente previamente discutida sobre el perfil  $j(t)$  obtenido. De acuerdo con Lee et al. (2006), altas densidades de corriente generan elevadas velocidades de crecimiento del óxido y, en consecuencia, mayores esfuerzos mecánicos

en la interfaz metal/óxido debido a la expansión volumétrica asociada a la formación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Bajo estas condiciones, el sistema tiende a minimizar el esfuerzo interfacial reduciendo el tamaño de celda y favoreciendo menores distancias interporo.

### Figura 48

Distribución de la distancia interporo ( $D_{\text{int}}$ ) en CPAA y PPAA mediante diagrama de caja y bigotes.



*Nota.* Se muestran la mediana, rango intercuartílico (Q1–Q3), bigotes ( $1.5 \times \text{IQR}$ ), mediciones individuales y la media (●). Tamaños de muestra: CPAA ( $n = 35$ ), PPAA ( $n = 35$ ).

Conforme la densidad de corriente disminuye durante la anodización, también disminuye el campo eléctrico efectivo y el estrés interfacial, permitiendo un incremento gradual de  $D_{\text{int}}$ . Este comportamiento también fue corroborado experimentalmente en los trabajos de Li et al. (2007, 2008) quienes demostraron que en anodización dura  $D_{\text{int}}$  no depende únicamente del voltaje aplicado, sino también de la densidad de corriente instantánea, aumentando conforme esta disminuye. En este contexto, el valor obtenido para la CPAA probablemente corresponde a

regiones formadas durante etapas tempranas de la anodización continua, cuando la densidad de corriente aún permanecía elevada. Por el contrario, los mayores valores de  $D_{int}$  observados posteriormente en la PPAA podrían reflejar una evolución gradual del sistema hacia condiciones de menor densidad de corriente conforme avanza la anodización a alto campo eléctrico.

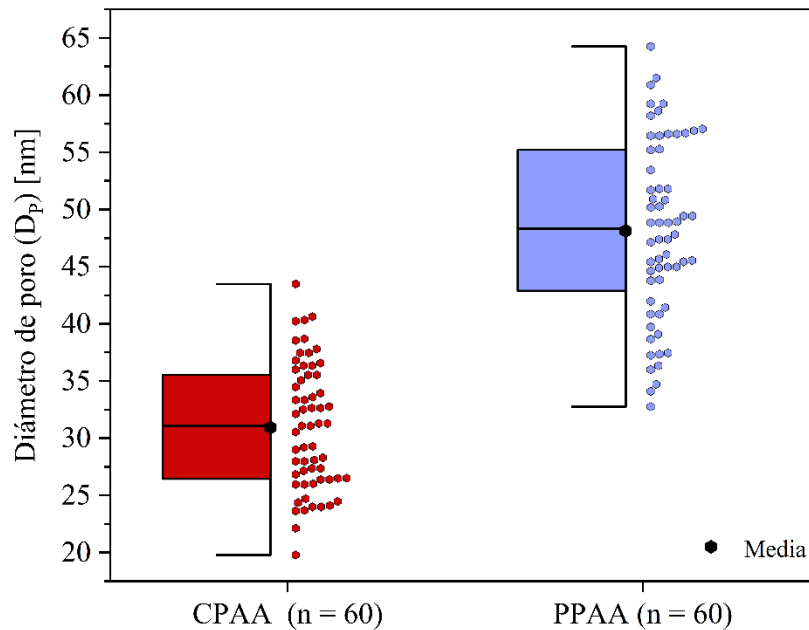
No obstante, es importante señalar que en el presente trabajo no se realizó una caracterización morfológica de la premembrana inmediatamente antes del inicio de la anodización pulsada. Por tanto, no es posible demostrar experimentalmente la evolución exacta del ordenamiento interporo en esa etapa de transición. En consecuencia, la interpretación propuesta constituye una hipótesis físicamente consistente con el comportamiento electroquímico observado y con los modelos reportados para anodización dura en la literatura. Adicionalmente, la mayor dispersión observada para la PPAA podría atribuirse tanto al consumo diferencial de material durante los procesos de ataque ácido empleados para la liberación de AANTs y apertura de poros, como a la subjetividad inherente al análisis morfológico en ImageJ, especialmente en superficies parcialmente grabadas y con menor continuidad estructural.

La Figura 49 muestra el diagrama de caja y bigotes para la distribución de la distancia interporo ( $D_{int}$ ) para regiones en CPAA y PPAA, mientras que la Tabla 5 resume los valores de densidad de poros ( $\rho_p$ ) y porosidad superficial ( $P$ ). Los valores promedio de  $D_p$  fueron  $30.9 \pm 5.5$  nm para la CPAA y  $48.1 \pm 7.8$  nm para la PPAA. Esta diferencia podría asociarse a las distintas condiciones electroquímicas presentes durante la evolución del proceso de anodización. De acuerdo con Lee et al. (2010), altas densidades de corriente favorecen la formación de estructuras con menores diámetros de poro debido a un crecimiento más rápido del óxido y a una mayor incorporación de especies provenientes del electrolito durante la anodización. La CPAA presentó

una densidad de poros aproximadamente 4.6 veces superior a la PPAA, mientras que la porosidad superficial fue cerca de 1.9 veces mayor.

### Figura 49

Distribución del diámetro de poro ( $D_p$ ) en CPAA y PPAA mediante diagrama de caja y bigotes.



*Nota.* Se muestran la mediana (línea central), el rango intercuartílico (Q1–Q3), bigotes ( $1.5 \times \text{IQR}$ ), mediciones individuales (puntos) y la media (●).

Considerando la relación geométrica propuesta por Nielsch et al. (2002) (ver ecuación (9)), la porosidad depende simultáneamente de  $D_p$  y  $D_{\text{int}}$ ; sin embargo, el incremento significativo de  $D_{\text{int}}$  observado para la PPAA conduce a una mayor fracción sólida efectiva entre poros, reduciendo la porosidad global del sistema. Adicionalmente, la menor regularidad morfológica observada en la CPAA asociada a nucleación heterogénea, crecimiento bajo alto campo y disolución localizada, probablemente favorece variaciones locales tanto en  $D_p$  como en  $D_{\text{int}}$ , contribuyendo al incremento de la porosidad aparente (Chu et al., 2005).

**Tabla 5**

Densidad de poros ( $\rho_p$ ) y porosidad superficial ( $P$ ) de las membranas CPAA y PPAA.

Sección	$\rho_p$ [ $\text{cm}^{-2}$ ] <sup>a</sup>	$P$ (%)
CPAA	$(4.05 \pm 0.71) \times 10^{10}$	$30.4 \pm 12.1$
PPAA	$(8.80 \pm 2.50) \times 10^9$	$16.0 \pm 6.9$

*Nota. a.* Densidad de poros  $\rho_p = (2/\sqrt{3}D_{int}^2) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (Lee et al., 2006).

La fase de anodización pulsada MA–HA de aluminio a condiciones galvanostáticas ha sido descrita en la literatura como un proceso electroquímico con un comportamiento transitorio inicial seguido de la estabilización progresiva del perfil de voltaje contra tiempo (Wang et al., 2015a). En condiciones ideales, la respuesta en voltaje de cada pulso de densidad de corriente puede interpretarse mediante un comportamiento análogo a un circuito RC (carga–descarga de la capa barrera) con recuperación de voltaje ( $V_{rec}$ ), esta última fase asociada al crecimiento del óxido poroso (Lee et al., 2008) (ver la Ecuación (21)). Bajo este marco, la evolución del sistema se caracteriza por dos secciones:

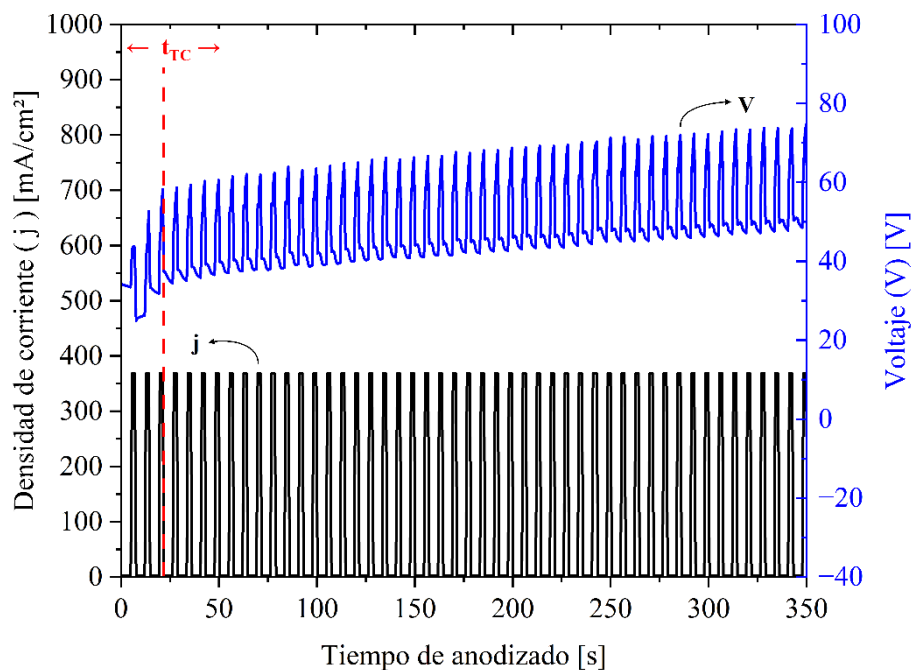
- (I) Un incremento progresivo del voltaje base ( $V_{offset}$ ) y de la amplitud de voltaje ( $V_{amp}$ ).
- (II) Un régimen cuasi-estable (ligero aumento de  $V_{offset}$  y  $V_{amp}$ ) hasta el colapso eléctrico final (*electric breakdown*) (Domagalski et al., 2020).

En este contexto, la literatura asocia la transición hacia el régimen cuasi-estable con la consecución de una temperatura crítica local en el fondo de los nanoporos ( $T_C$ ), la cual no es medida directamente, sino inferida a partir de la estabilización del perfil de anodización y del tiempo característico en el que esto último ocurre ( $t_{TC}$ ) (ver Figuras 50 y 51).

En el presente trabajo, el análisis de tres curvas representativas permite reproducir el escenario descrito, ya que muestran una evolución consistente con el modelo reportado, incluyendo estabilización en la fase posterior del proceso con la conservación de la recuperación de voltaje  $V_{rec}$ , a partir de este subconjunto se determinaron los parámetros de referencia para el análisis comparativo frente a la literatura incluyendo tasas de cambio promedio definidas por el promedio ponderado de las pendientes de las rectas de regresión lineal para  $V_{amp}$  y  $V_{offset}$  respecto al número de pulso en las secciones (I) y (II), los valores máximo y mínimo promedio de voltaje base en ambas secciones y la longitud efectiva de transición hacia el régimen cuasi-estable expresada como el tiempo promedio  $\overline{t_{TC}}$ .

### Figura 50

Perfil de anodización pulsada obtenido durante la fabricación de AANTs bajo condiciones galvanostáticas de  $j_{HA} = 368.4 \text{ mA/cm}^2$  con  $t_{HA} = 2 \text{ s}$  y  $j_{MA} = 3.1 \text{ mA/cm}^2$  con  $t_{MA} = 5 \text{ s}$ .

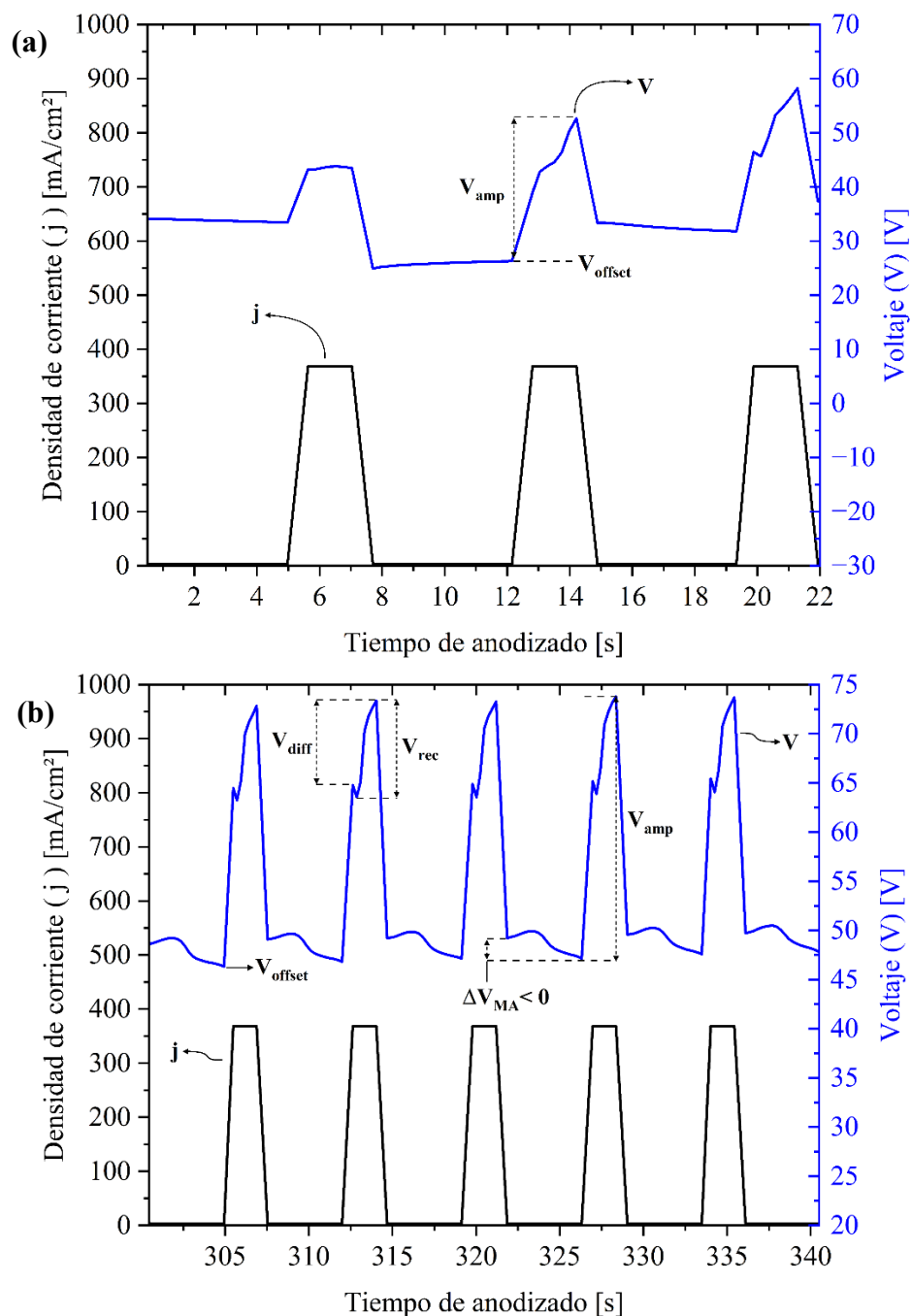


*Nota.* La línea de referencia discontinua de coloración roja destaca el tiempo de transición  $t_{TC}$  hacia el régimen cuasi-estable.

**Figura 51**

Perfiles de densidad de corriente y voltaje en función del tiempo para las etapas (a) (I) y (b) (II).

Se identifican las variables críticas de control: el voltaje base ( $V_{\text{offset}}$ ) la amplitud de voltaje ( $V_{\text{amp}}$ ), el voltaje de recuperación ( $V_{\text{diff}}$ ) y la variación de voltaje en la fase MA ( $\Delta V_{MA}$ ), componentes que definen la cinética de carga-descarga del sistema.



En el presente trabajo se definió  $t_{TC}$  como el tiempo de inicio del primer pulso  $n$  a partir del cual las variaciones sucesivas de amplitud de voltaje permanecieron menores que el salto transitorio asociado al inicio del régimen cuasiestacionario, matemáticamente:

$$\Delta V_i < \Delta V_{crit}$$

donde,

$$\Delta V_i = |V_{i+1} - V_i| \quad (34)$$

$$\Delta V_{crit} = |V_n - V_{n-1}| \quad (35)$$

para:

$$n \geq i \geq n + k$$

con

$$k = 30$$

La Tabla 6 resume los parámetros cinéticos obtenidos en el presente trabajo y los compara con los valores informados por Domagalski et al. (2020), único estudio identificado que reporta un análisis detallado de la evolución de los perfiles de voltaje para distintas condiciones de anodización pulsada. Seguidamente, se presentan las gráficas de dispersión con ajuste lineal de  $V_{amp}$  (Figura 52(a)) y  $V_{offset}$  (Figura 52(b)) en función del número de pulso para la muestra representativa mostrada previamente en las Figuras 47 y 48. Los resultados correspondientes a las demás réplicas se presentan en los Apéndices A y B. Las tendencias correspondientes a la Sección I no se incluyen en el presente análisis comparativo debido a que no se calculó una tasa de incremento promedio de los parámetros analizados puesto que el criterio de definición de  $t_{TC}$  adoptado limitó a solo dos puntos la información disponible para esta sección en dos de las curvas analizadas. Los valores mínimo y máximo promedio de  $V_{amp}$  obtenidos fueron de  $10.73 \pm 1.14$  y  $31.14 \pm 4.08$  respectivamente.

**Tabla 6**

Comparación de parámetros cinéticos de anodización pulsada bajo diferentes condiciones de densidad de corriente y carga por pulso.

Parámetro	Este trabajo		Domagalski et al.	
	(368.4, 2)	(325, 2)	(325, 3.5)	(390, 3.5)
$\bar{t}_{TC}$ [s]	17.2 ± 4.1	235	51.0	25.5
Pulsos hasta $t_{TC}$	2.3 ± 0.6	33	6	3
Comparación	Ref.	~14 x menor (↓~93%)	~3.0 x menor (↓~65%)	~1.5 x menor (↓~33%)
Tasa de incremento promedio de $V_{amp}$ Sección II [V/pulso]	0.041 ± 0.026	0.085 ± 0.027	-0.036 ± 0.009	-0.085 ± 0.007
Comparación	Ref.	~2.1 x menor (↓~52%)	Cambio signo	
Tasa de incremento promedio de $V_{offset}$ Sección II [V/pulso]	0.333 ± 0.040	0.215 ± 0.019	0.017 ± 0.010	0.099 ± 0.006
Comparación	Ref.	~1.55 x mayor (↑~52%)	~19.6 x mayor	~3.36 x mayor
$[V_{offset_{mín}} - V_{offset_{máx}}]$ Sección I [V]	[26.31 ± 0.27 – 32.96 ± 0.47]	[25 – 35]	[20 – 44]	[22 – 26]
Comparación	Ref.	Parcialmente superpuesto		
$[V_{offset_{mín}} - V_{offset_{máx}}]$ Sección II [V]	[10.73 ± 1.14 – 31.14 ± 4.08]	[37 – 49]	[41 – 42]	[37 – 41]
Comparación	Ref.	Desplazado hacia mayores voltajes en Domagalski et al.		

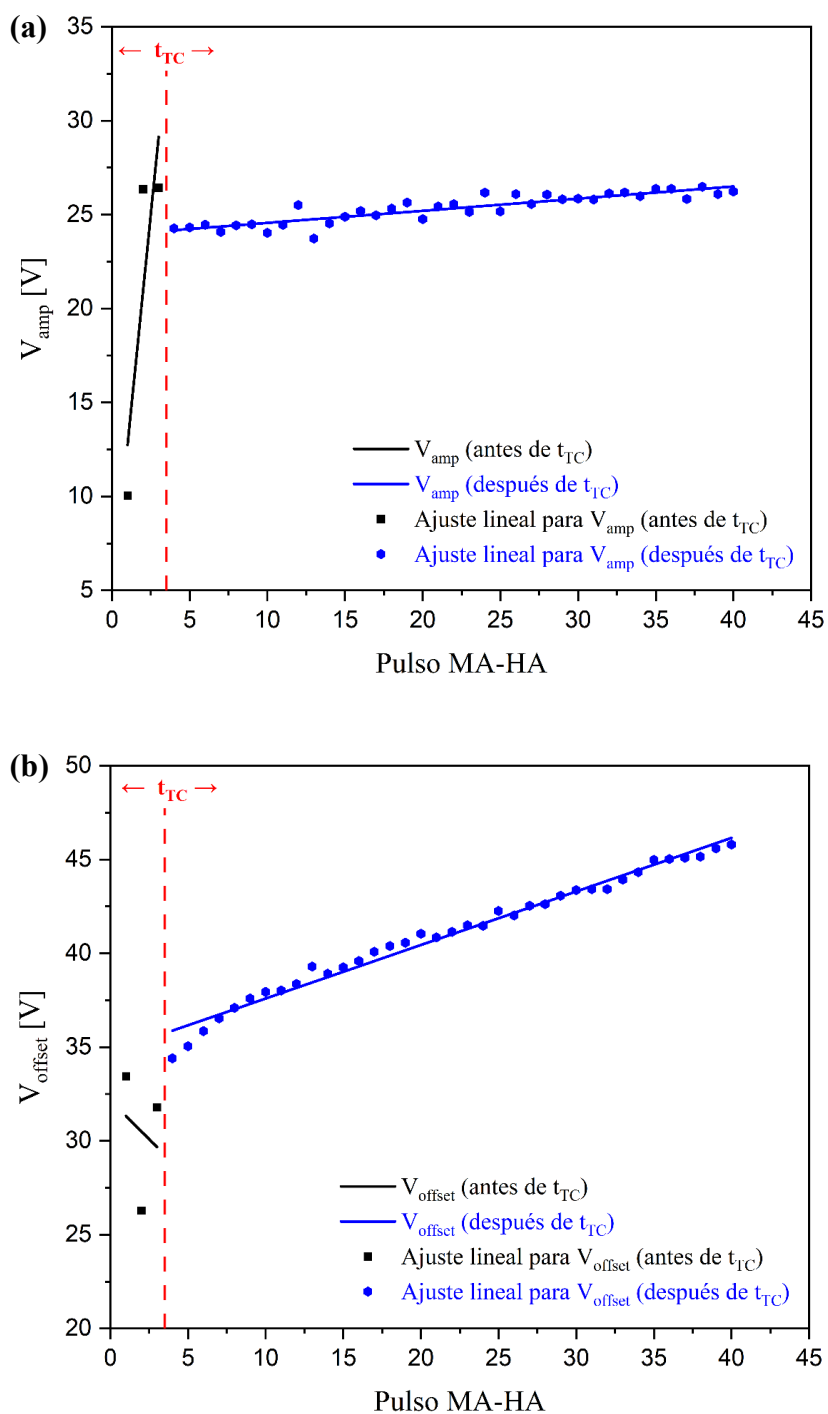
Nota: En Domagalski et al. (2020), condiciones base  $j_{MA} = 4.5 \frac{mA}{cm^2}$ ,  $t_{MA} = 5$  s, electrolito 0.3 M

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10% EtOH,  $\delta_{CPAA} > 100 \mu m$  (MA),  $1.54 cm^2$ . Comparaciones frente:  $(j_{HA}, t_{HA}) =$

$(325 \frac{mA}{cm^2}, 2 s)$ ,  $(325 \frac{mA}{cm^2}, 3.5 s)$  y  $(390 \frac{mA}{cm^2}, 3.5 s)$ . Tamaño muestral  $n = 3$ .

**Figura 52**

Variación de (a)  $V_{amp}$  y (b)  $V_{offset}$  en función del número de pulso con ajuste lineal para una muestra representativa. La línea de referencia roja discontinua corresponde al tiempo de transición  $t_{TC}$ , utilizado para segmentar los datos en las regiones de análisis (Secciones I y II).



De la Tabla 6, el presente protocolo produjo un valor promedio de  $t_{TC}$  inferior a los reportados por Domagalski et al. para todas las condiciones evaluadas. Los autores demostraron que el incremento de  $j_{HA}$  y de  $t_{HA}$  favorecen una transición más rápida hacia el régimen cuasiestacionario disminuyendo  $t_{TC}$ . Este comportamiento fue atribuido a una mayor generación de calor de Joule en el fondo de los nanoporos comprendiendo la ecuación (21). Bajo este marco, se esperaría que el  $\overline{t_{TC}}$  obtenido en el presente trabajo fuese superior al reportado por Domagalski et al. para la condición de (390, 3.5), considerando que en este estudio se empleó (368.4, 2). Adicionalmente, el protocolo implementado prescindió del uso de etanol y partió de una premembrana notablemente más delgada ( $\delta_{CPAA} = 37.8 \pm 1.2 \mu\text{m}$ ; Figura 53 y Tabla 7) en comparación con los espesores superiores a 100  $\mu\text{m}$  utilizados por Wang et al., estrategias que como ya se mencionó, también favorecen la acumulación de  $Q_{\text{Joule}}$ . Sin embargo, como  $j_{MA}$  difiere entre protocolos, cuyo efecto independiente sobre la evolución de los perfiles de voltaje aún no ha sido establecido, no es posible atribuir con certeza el origen de este comportamiento.

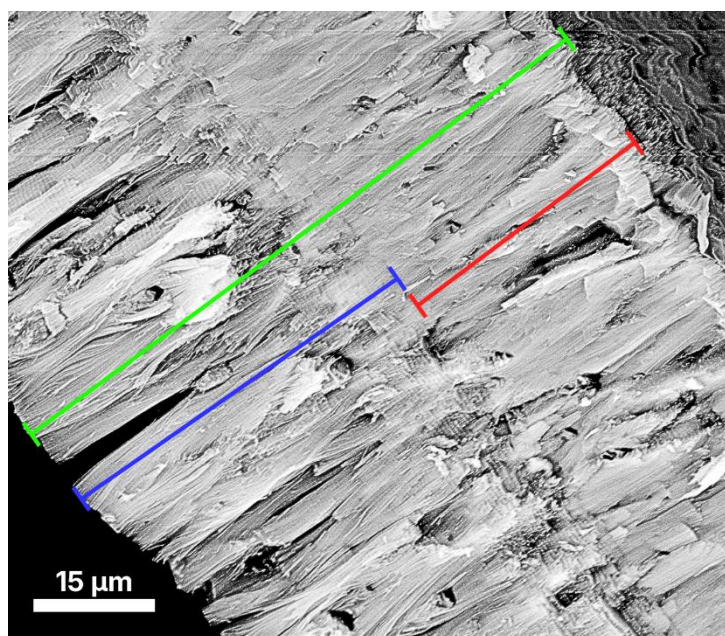
Por otra parte, Domagalski et al. para la Sección II reportaron que el incremento de  $j_{HA}$  tiende a disminuir la tasa de incremento promedio de  $V_{amp}$ . Adicionalmente, el efecto del aumento de  $t_{HA}$  sobre  $V_{amp}$  mostró una transición de pendientes positivas a negativas, mientras que, de manera concomitante, provocó una disminución sobre  $V_{offset}$ . Las tasas de incremento promedio de  $V_{amp}$  y  $V_{offset}$  obtenidas en este trabajo para la sección II mostraron ser consistentes con estas tendencias.

La Figura 54 muestra la presencia de modulaciones estructurales a lo largo de la capa externa de los canales nanoporosos producidos durante la anodización pulsada. Este resultado contrasta con lo reportado por (Wang et al., 2015a), quienes plantearon que la modulación estructural de la membrana y, en consecuencia, la obtención de AANTs, requerían un espesor

inicial mínimo de aproximadamente 110  $\mu\text{m}$ . Lo obtenido en este trabajo amplían el rango de condiciones experimentales bajo las cuales es posible obtener estructuras moduladas y sugieren que el espesor inicial de la premembrana podría no constituir una limitación tan restrictiva como la planteada previamente.

### Figura 53

Micrografía SEM de sección transversal de la membrana e identificación de fracciones total (verde) CPAA (rojo) y PPAA (azul).



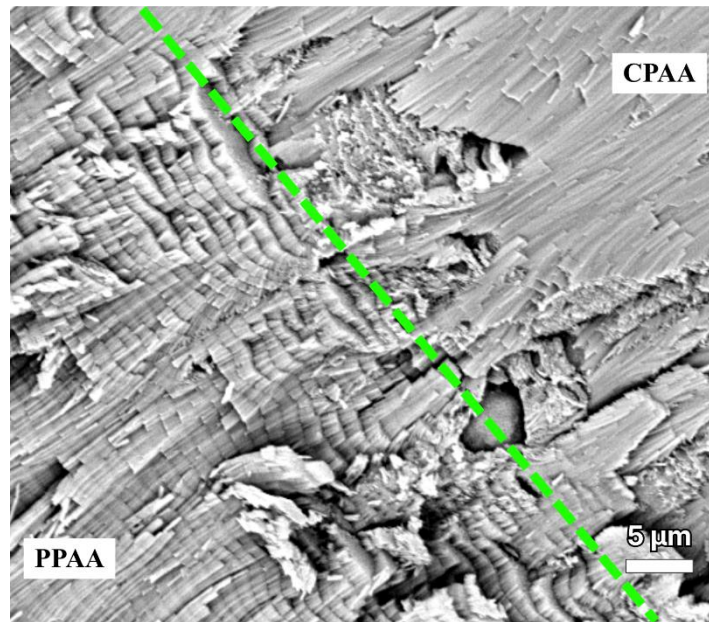
**Tabla 7**

Espesores de fracciones de membrana obtenida.

Parámetro	$\bar{x}$ [ $\mu\text{m}$ ] ( $n = 3$ )
$\delta_{total}$	$88.5 \pm 2.3$
$\delta_{CPAA}$	$37.8 \pm 1.2$
$\delta_{PPAA}$	$51.3 \pm 2.6$

**Figura 54**

Micrografía SEM de la sección transversal de la membrana de PAA.



*Nota.* La línea discontinua indica la interfaz de transición entre la etapa continua y la pulsada.

Con el fin de evaluar la eficiencia del crecimiento del óxido bajo ambos regímenes de anodización (continuo y pulsado) a partir de los parámetros morfológicos de espesor obtenidos, se calcularon los valores representativos de la carga eléctrica total transferida y parámetros derivados. Las cargas reportadas fueron calculadas como el área bajo la curva de la gráfica corriente vs tiempo ( $I$  vs.  $t$ ) correspondiente a una muestra anodizada bajo las condiciones previamente descritas aplicando un total de 91 pulsos MA-HA. Matemáticamente, la carga total se obtiene mediante la Ecuación (1).

Los cálculos se realizaron empleando la herramienta de integración del software Origin aplicada directamente sobre la señal experimental. En el caso de la anodización pulsada, la señal fue segmentada en sus componentes correspondientes a las etapas de anodización suave (MA) y anodización dura (HA). Se distingue entonces entre la carga correspondiente a la anodización

continua ( $Q_{cont}$ ), la carga total de PA pulsado ( $Q_{puls}$ ) y la carga efectiva asociada exclusivamente a la etapa de alto voltaje dentro de los pulsos ( $Q_{HA}$ ), definida como la suma de las contribuciones de cada pulso en condición HA.

Se define la carga total del proceso como:

$$Q_{total} = Q_{cont} + Q_{puls} \quad (36)$$

La densidad de carga se define como:

$$\sigma = \frac{Q}{A} \quad (37)$$

donde  $Q$  es la carga total transferida y  $A$  el área efectiva de anodización (Young et al., 2009).

Por otro lado, se introduce la relación densidad de carga–espesor ( $\eta$ ) como:

$$\eta = \frac{\sigma}{d} \quad (38)$$

donde  $d$  corresponde al espesor de la fracción de membrana formada según el caso. Este parámetro representa la cantidad de carga transferida por unidad de espesor generado, permitiendo evaluar el requerimiento de carga asociado al crecimiento de la estructura. En consecuencia, valores elevados de  $\eta$  indican una mayor carga consumida para producir una misma unidad de espesor, mientras que valores menores reflejan una formación más eficiente de material en términos de carga transferida (Domagalski et al., 2020).

Los parámetros derivados ( $\sigma$  y  $\eta$ ) se calcularon únicamente para los casos de anodización continua ( $\sigma_{cont}$  y  $\eta_{cont}$ ) y para la etapa HA ( $\sigma_{HA}$  y  $\eta_{HA}$ ) del régimen pulsado, dado que estas corresponden a las secciones que contribuyen de manera directa y efectiva a la formación del óxido (Lee et al., 2008; Wang et al., 2015a). Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 8.

Domagalski et al. (2020) reportan un  $\eta_{HA}$  de 1.40 [C/ $\mu\text{m}\cdot\text{cm}^2$ ] para  $j_{HA}$  de entre 290 y 390 mA/cm<sup>2</sup> con un punto de operación típico alrededor de 325 mA/cm<sup>2</sup>,  $t_{HA}$  de 3.5 s y  $j_{MA}$  de 4.5

mA/cm<sup>2</sup> con  $t_{MA}$  de 5 s. El  $\eta_{HA}$  obtenido en el presente trabajo es consistente con lo anterior comprendiendo un régimen pulsado de mayor  $j_{HA}$  (13.4 % superior al valor medio de 325 mA/cm<sup>2</sup> reportado y solo 5.5 % inferior al máximo de 390 mA/cm<sup>2</sup>) y una reducción del 42.9 % del  $t_{HA}$ , el  $\eta_{HA}$  obtenido en este trabajo es ligeramente menor con una reducción aproximada del 4.3 %. La diferencia relativa de  $\eta_{cont}$  respecto a  $\eta_{HA}$  fue de aproximadamente 6.0 %, siendo menores a las eficiencias típicas para MA convencional, las cuales se encuentran en el rango de 1.70–1.90 [C/μm·cm<sup>2</sup>] (Roslyakov et al., 2017).

**Tabla 8**

Resumen de carga total, carga por régimen y eficiencia de crecimiento para muestras de 91 pulsos. Tamaño muestral n = 3.

Parámetro	Valor
$Q_{cont}$ [C]	73.06
$Q_{puls}$ [C]	107.61
$Q_{HA}$ [C]	105.46
$Q_{total}$ [C]	180.67
$\sigma_{cont}$ [C/cm <sup>2</sup> ]	47.44
$\eta_{cont}$ [C/μm·cm <sup>2</sup> ]	1.25 ± 0.04
$\sigma_{HA}$ [C/cm <sup>2</sup> ]	68.48
$\eta_{HA}$ [C/μm·cm <sup>2</sup> ]	1.34 ± 0.07

A partir de los espesores determinados para la membrana analizada por SEM y de los tiempos de procesamiento correspondientes, se estimaron las velocidades de crecimiento de óxido para las etapas de anodización continua y pulsada. Para la CA se obtuvo una velocidad media aparente de crecimiento de  $12.60 \pm 0.40$  μm/min, mientras que para la fracción formada mediante PA se obtuvo un valor de  $4.74 \pm 0.24$  μm/min. Debe señalarse que, en el caso de la CA realizada

bajo control potencioestático a 50 V, esta magnitud representa una velocidad promedio del proceso, ya que la velocidad instantánea de crecimiento varía con el tiempo en respuesta a la disminución progresiva de la densidad de corriente. En contraste, durante los pulsos HA operados bajo control galvanostático, la velocidad de crecimiento puede considerarse aproximadamente constante para una densidad de corriente dada atendiendo a la ley de Faraday de la electrólisis (Domagalski, 2021; Grimnes y Martinsen, 2015). Los resultados muestran que la velocidad media de crecimiento asociada a la PPAA fue inferior a la obtenida para la CPAA en un 62.4%.

### 5.2.3 Liberación de AANTs

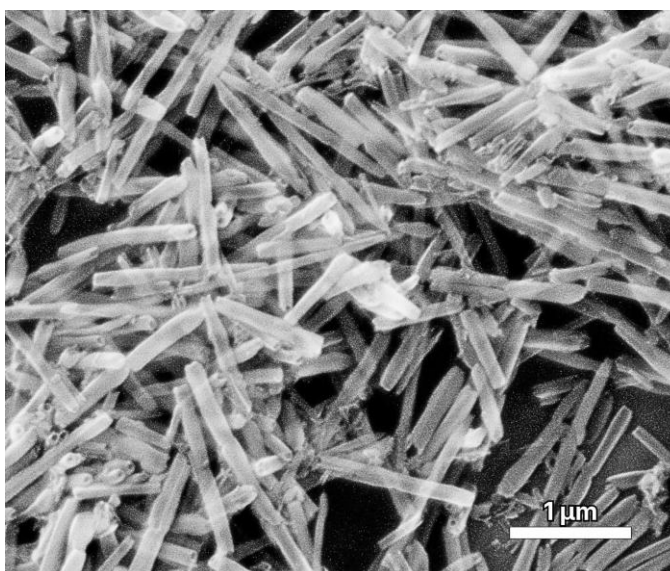
La Figura 55 muestra el resultado final del proceso de liberación de los nanotubos de alúmina anódica.

#### Figura 55

Producto final. (a) Suspensión coloidal de AANTs en agua ultrapura tipo 1 tras el proceso de sonicación y (b) micrografía SEM de los AANTs liberados.



(a)

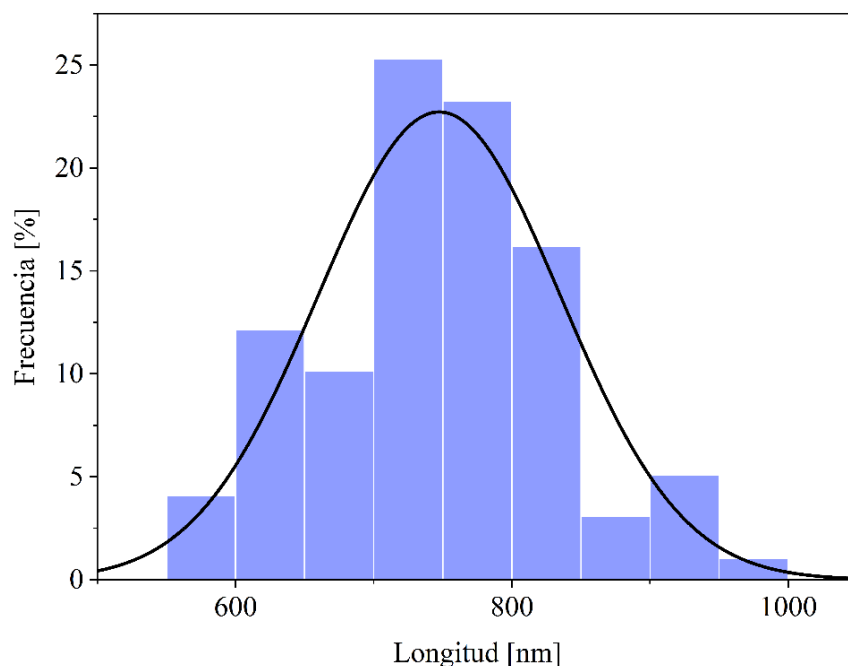


(b)

De la Figura 55(a) se evidencia la efectividad del protocolo de liberación a través de la formación de una suspensión coloidal homogénea de coloración opaca en agua ultrapura tipo 1. Por su parte, la micrografía SEM (Figura 55(b)) ratifica la separación exitosa de los nanotubos respecto a la membrana, pues revela que las nanoestructuras liberadas se encuentran dispersas de forma aleatoria, manteniendo su morfología tubular e integridad estructural, sin evidencias significativas de fractura o colapso severo producto de la sonicación. El análisis estadístico de la distribución longitudinal de los AANTs obtenidos se presenta en la Figura 63, los resultados se contrastaron en la Tabla 9 con los reportados por Wang, et al. (2015c).

### Figura 56

Histograma de la longitud de nanotubos ( $L_{AANTs}$ ) con ajuste a distribución normal.



*Nota.* El histograma representa la frecuencia de longitudes medidas ( $n = 101$ ), junto con el ajuste gaussiano correspondiente. Se reporta una media  $\mu = 749.7$  nm, desviación estándar  $\sigma = 69.2$  nm y coeficiente de determinación del ajuste  $R^2 = 0.89$ .

**Tabla 9**

Comparación de la distribución longitudinal de AANTs.

Trabajo	$L_{AANTs}$ [nm]	CV (%)	n
Presente trabajo	$749.7 \pm 69.2$	9.23	101
Wang et al. (2015c)	$700 \pm 500$	71.42	-

*Nota.*  $L_{AANTs}$  corresponde a la longitud promedio expresada como  $\mu \pm \sigma$ , donde  $\mu$  es la media aritmética y  $\sigma$  es la desviación estándar. CV (%) representa el coeficiente de variación porcentual, mientras que n indica el tamaño muestral. El guion (-) denota datos no reportados en la fuente original.

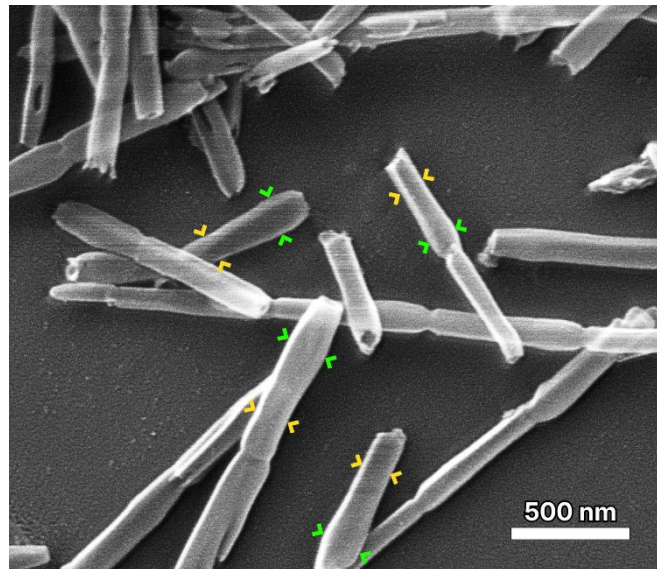
El histograma de frecuencias revela que las dimensiones de los nanotubos liberados se concentran principalmente en el rango de 700 a 800 nm, exhibiendo un ajuste óptimo a una distribución gaussiana (normal). La comparación con la literatura resulta pertinente debido a la equivalencia de las condiciones electroquímicas empleadas en ambos estudios ( $j_{HA}$ ,  $t_{HA}$ ), aunque se conservaron las diferencias metodológicas previamente discutidas. Si bien la longitud promedio obtenida en este trabajo fue aproximadamente 49.7 nm (7.1 %) superior a la reportada por Wang, et al. (2015c), la diferencia más notable se observa en la dispersión de los datos. Los AANTs sintetizados en el presente estudio exhibieron una distribución longitudinal considerablemente más estrecha, con una dispersión relativa aproximadamente ocho veces menor que la reportada por dichos autores, reflejando una distribución longitudinal más estrecha.

El análisis morfológico y morfométrico del diámetro externo  $d_{out}/D_{ext}$  de los AANTs liberados se detalla en las Figuras 57 y 58, así como en la Tabla 10. A través de la micrografía SEM

(Figura 57), se identificó una clara diferenciación geométrica a lo largo del eje longitudinal de las estructuras tubulares. Se distinguen nítidamente dos regiones preferenciales: una zona apical ensanchada (señalada con puntas de flecha rosadas) y una zona de diámetro constante denominada región estable (marcada con puntas de flecha amarillas). Esta variación dimensional confirma que el perfil exterior de los nanotubos obtenidos en el presente trabajo no es perfectamente cilíndrico.

### Figura 57

Variación del diámetro externo a lo largo del eje longitudinal de AANTs (escala 500 nm).

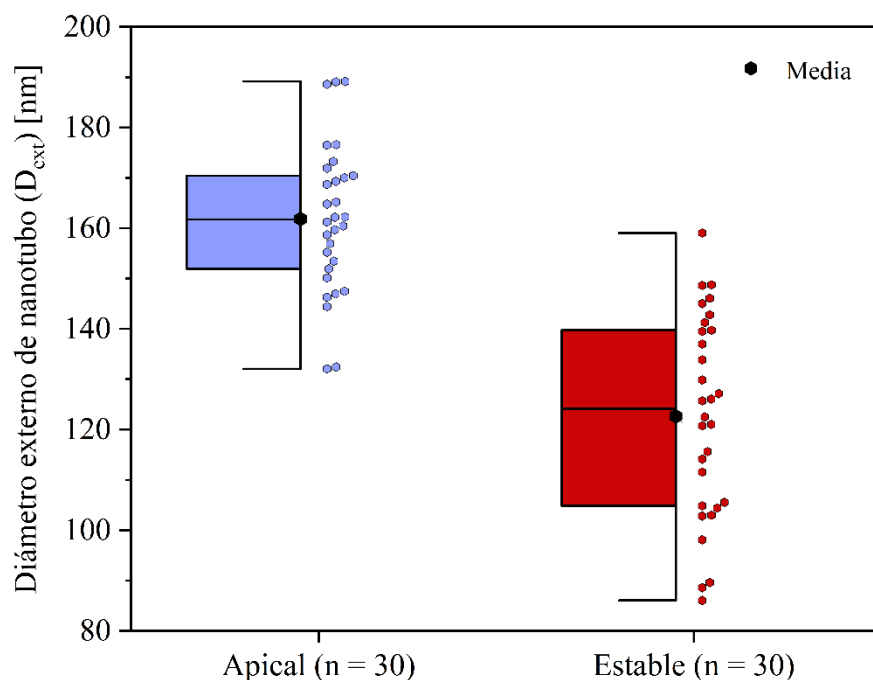


*Nota.* Las puntas de flecha verde indican regiones con diámetro apical ensanchado, mientras que las puntas de flecha amarillas señalan zonas de diámetro más uniforme (estable).

La Figura 58 exhibe la distribución estadística de  $D_{\text{ext}}$  mediante diagramas de caja y bigotes. La separación entre ambas poblaciones es estadísticamente significativa; la región apical presenta una distribución desplazada hacia magnitudes mayores, mientras que la región estable se concentra en valores inferiores y más homogéneos. Como consecuencia directa de esta variación, la relación de aspecto (AR) experimenta una transición a lo largo del eje longitudinal.

**Figura 58**

Distribución del diámetro externo de nanotubos ( $D_{ext}$ ) en regiones apical y estable mediante diagrama de caja y bigotes.



*Nota.* Se muestran la mediana, rango intercuartílico (Q1–Q3), bigotes ( $1.5 \times IQR$ ), mediciones individuales y la media ( $\bullet$ ).

De la Tabla 10, se evidencia que el protocolo desarrollado en este trabajo incrementó notablemente el diámetro externo en ambas zonas respecto a lo reportado por Wang et al. (2015c). Este comportamiento se refleja en un marcado cambio relativo al alza, el cual es más pronunciado en la sección apical. Por el contrario, debido a las mayores longitudes logradas en este trabajo, los valores de relación de AR sufrieron una disminución relativa frente al valor fijo reportado por dichos autores, siendo la zona apical la que experimentó la reducción más drástica. Estos contrastes dimensionales demuestran que el presente método no solo expande el límite del diámetro externo alcanzable, sino que introduce un perfil geométrico bifásico que difiere de los AANTs reportados en la literatura.

**Tabla 10**

Análisis comparativo de los parámetros geométricos del diámetro externo y la relación de aspecto frente a la literatura.

Parámetro	Wang et al. (2015c)	Este trabajo	Cambio relativo
$d_{out}/D_{ext}$ [nm]	90.0 ± 10.0	161.8 ± 14.7 (apical)	↑ 79.8%
		122.6 ± 20.0 (estable)	↑ 36.2%
AR	7.8	4.63 ± 0.60 (apical)	↓ 40.6%
		6.12 ± 1.14 (estable)	↓ 21.6%

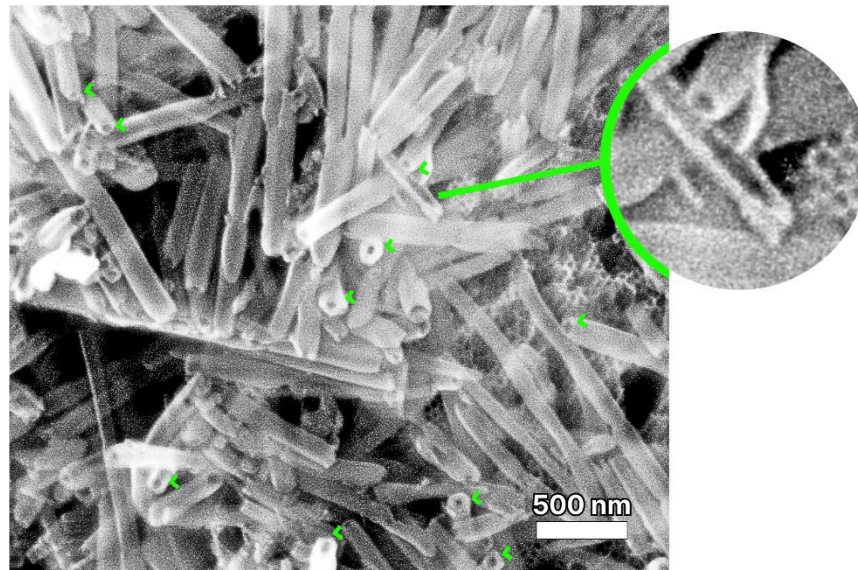
*Nota.*  $d_{out}$ : diámetro externo; AR: relación de aspecto  $L_{AANTs} / D_{ext}$ . Las flechas ↑ y ↓ indican el sentido del cambio relativo porcentual (incremento o disminución, respectivamente) calculado con respecto a las dimensiones de referencia publicadas por Wang et al (2015c).

Adicionalmente, la presencia de zonas más delgadas en los extremos de cada nanotubo es coherente con la secuencia de eventos descrita en anodización pulsada. La modulación del diámetro interno ocurre al cambiar entre regímenes HA y MA, mientras que la modulación externa se genera posteriormente y se encuentra asociada al efecto de recuperación de voltaje al inicio del pulso HA (Lee et al., 2008).

El análisis morfológico y morfométrico enfocado en el diámetro interno ( $d_{in}$ ) de los AANTs se detalla en las Figuras 59 y 60, así como en la Tabla 11. En la Figura 59 se presenta evidencia de la naturaleza hueca de las nanoestructuras: la presencia de poros definidos en sus extremos (señalados con puntas de flecha rojas), junto con la visualización ampliada de un nanotubo fragmentado en el recuadro superior derecho, confirma la existencia de una cavidad interna continua a lo largo del eje longitudinal de las estructuras. La Figura 60 exhibe la distribución estadística de las mediciones de  $d_{in}$  mediante un diagrama de caja y bigotes donde se revela una dispersión considerable.

**Figura 59**

Evidencia de estructura tubular en AANTs fabricados mediante SEM.

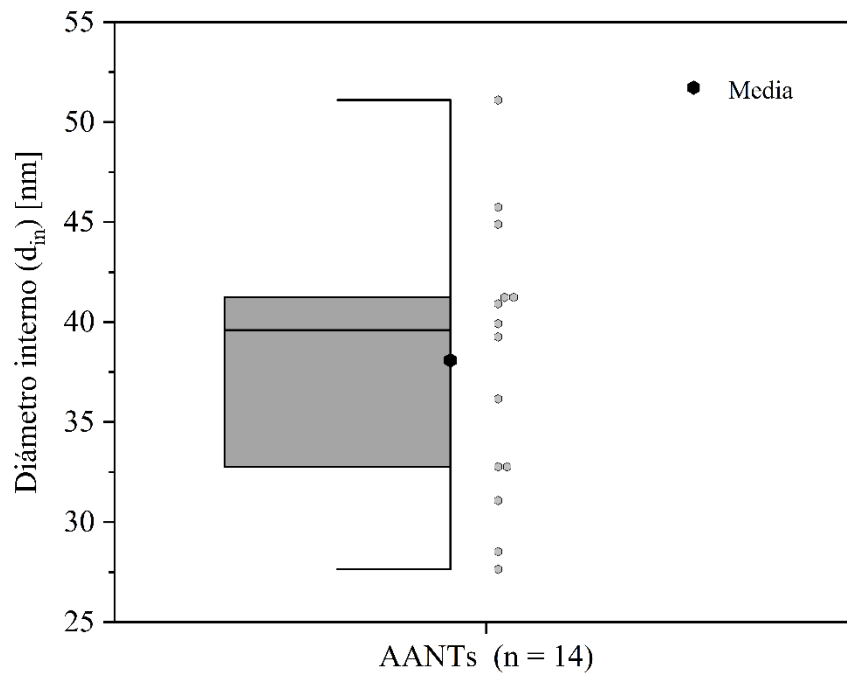


*Nota.* Las puntas de flecha verde señalan los extremos abiertos (poros) de los nanotubos. El subpanel destaca un nanotubo fragmentado.

Dado que actualmente no se dispone de evidencia experimental que permita establecer el origen de esta variabilidad bajo condiciones comparables a las aquí empleadas, se plantean dos posibles contribuciones a este comportamiento. La primera se relaciona con la etapa de apertura de poros y remoción de la capa barrera. En este escenario, variaciones locales en  $D_{int}$  heredadas de la anodización continua precursora, podrían favorecer diferencias en la velocidad de disolución del óxido y, por consiguiente, en el diámetro interno final de los nanotubos. La segunda se asocia a la presencia de ramificaciones en los canales porosos, observables en la Figura 61. La literatura vincula este fenómeno con variaciones en  $D_{int}$  originadas durante cambios en las condiciones de crecimiento (voltaje y densidad de corriente) en proporciones definidas (Losic y Santos, 2015; Zaraska et al., 2012).

**Figura 60**

Distribución del  $d_{in}$  mediante diagrama de caja y bigotes.



*Nota.* Se muestran la mediana, rango intercuartílico (Q1–Q3), bigotes ( $1.5 \times \text{IQR}$ ), mediciones individuales y la media ( $\bullet$ ).

En el presente caso, las ramificaciones podrían estar relacionadas con la transición entre la anodización continua y la etapa pulsada. La coexistencia de canales principales y ramificados introduciría poblaciones con dimensiones diferentes, contribuyendo al ensanchamiento de la distribución observada. En este contexto, parte de la variabilidad registrada para  $D_{ext}$  podría estar asociada a la presencia de estas estructuras ramificadas. De la Tabla 11 se constata que el protocolo desarrollado en este trabajo condujo a un incremento en el  $d_{in}$  apical en comparación con el reportado por Wang et al. (2015c). Esta diferencia se traduce en un cambio relativo porcentual al alza sutil pero estadísticamente consistente.

**Tabla 11**

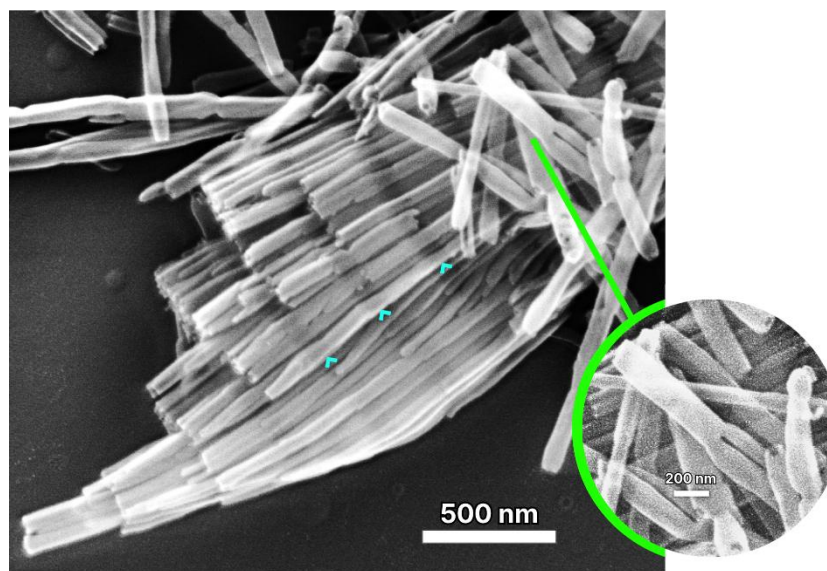
Análisis comparativo del diámetro interno apical frente a la literatura.

Parámetro	Wang et al. (2015c)	Este trabajo (apical)	Cambio relativo
$d_{in}$ [nm]	$33.0 \pm 8.0$	$38.1 \pm 6.9$	$\uparrow 15.5\%$

Mediciones muestran una transición desde un diámetro externo estable de ramificación delgado de  $171.0 \pm 7.2$  nm hacia un diámetro estable más grueso  $104.8 \pm 15.9$  nm. Adicionalmente la Figura 61 muestra un fragmento de la membrana pulsada (PPAA) donde los nanotubos aún permanecen soportados. Las regiones señaladas con puntas de flecha corresponden a zonas de contraste más oscuro en el SEM, asociadas a variaciones locales en la densidad o espesor del óxido.

**Figura 61**

Morfología de nanotubos soportados en membrana pulsada (PPAA) y heterogeneidades estructurales (escala de 1  $\mu\text{m}$ ).



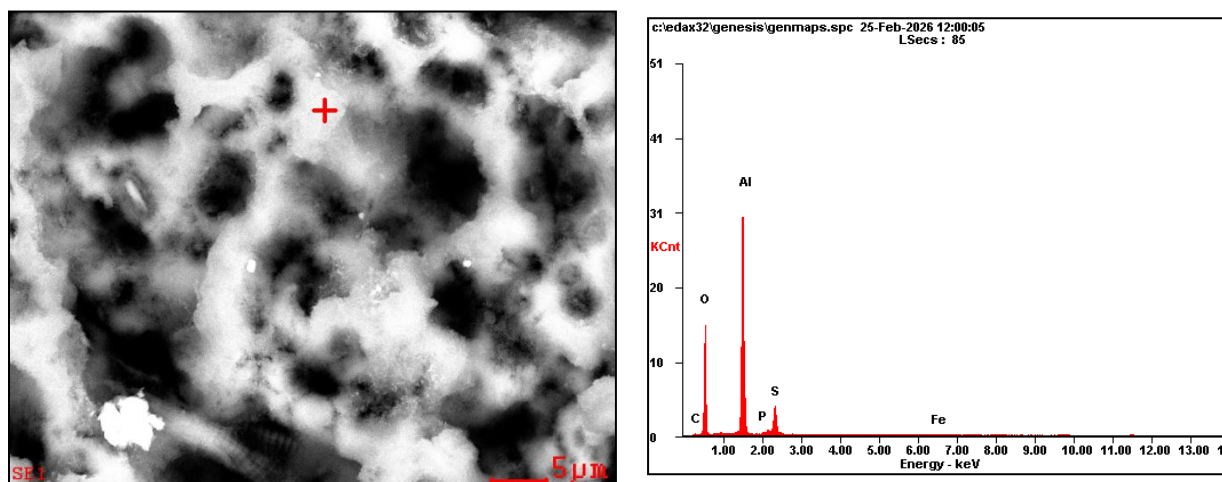
*Nota:* Las puntas de flecha cian indican regiones de mayor contraste oscuro en el agregado asociadas a variaciones locales en la densidad o espesor del óxido. El subpanel destaca eventos de ramificación de poros.

### 5.3 Análisis elemental superficial (EDS)

El análisis puntual de la composición elemental superficial de la PPAA, la cual contiene a los AANTs soportados antes del tratamiento de desprendimiento por ultrasonido, se presenta en la Figura 62 y la Tabla 12.

**Figura 62**

Análisis puntual composicional (EDS) PPAA (AANTs soportados).



**Tabla 12**

Análisis comparativo de la composición elemental superficial porcentual en peso frente a la literatura.

Elemento	% Peso		Comparación
	Domagalski et al. (2020)	Presente trabajo	
O	45.22	50.35	↑ 11.3%
Al	42.6	41.11	↓ 3.5%
S	12.2	6.23	↓ 48.9%
C	-	1.51	-
P	-	0.71	-
Fe	-	0.10	-

A nivel cualitativo, el espectro EDS (Figura 62b) obtenido a partir del punto evaluado en la superficie de la membrana (Figura 62a) confirma que la matriz está dominada por transiciones correspondientes a oxígeno y aluminio como elementos mayoritarios, acompañados de una señal atenuada de azufre. Al contrastar el análisis cuantitativo con los valores reportados por Domagalski et al. (2020) en la Tabla 12, se constata que la composición no varía de forma drástica, un comportamiento esperado considerando que las estructuras evaluadas en este estudio corresponden a los nanotubos aún soportados en la matriz PPAA tras las etapas consecutivas de separación de celdas y apertura de poros. La cuantificación revela un incremento relativo en el contenido de oxígeno y una ligera disminución en la fracción de aluminio respecto a la literatura. Por su parte, el contenido de azufre muestra una reducción relativa marcada. No obstante, la presencia de este elemento sigue siendo consistente con la incorporación de aniones sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) provenientes del electrolito de ácido sulfúrico. Este fenómeno de dopaje iónico se encuentra ampliamente documentado en procesos bajo condiciones de alto campo eléctrico (Lee et al., 2006; Schwirn et al., 2008). Adicionalmente, la detección de carbono puede atribuirse a contaminación superficial o residuos orgánicos del proceso de preparación de muestra, mientras que la presencia de fósforo puede asociarse a contaminación residual derivada del tratamiento de apertura de poros con ácido fosfórico al 5%. Por su parte, la detección de hierro en trazas sugiere posibles contribuciones del sistema experimental (electrodos, manipulación o contaminación cruzada), sin impacto significativo en la estructura global.

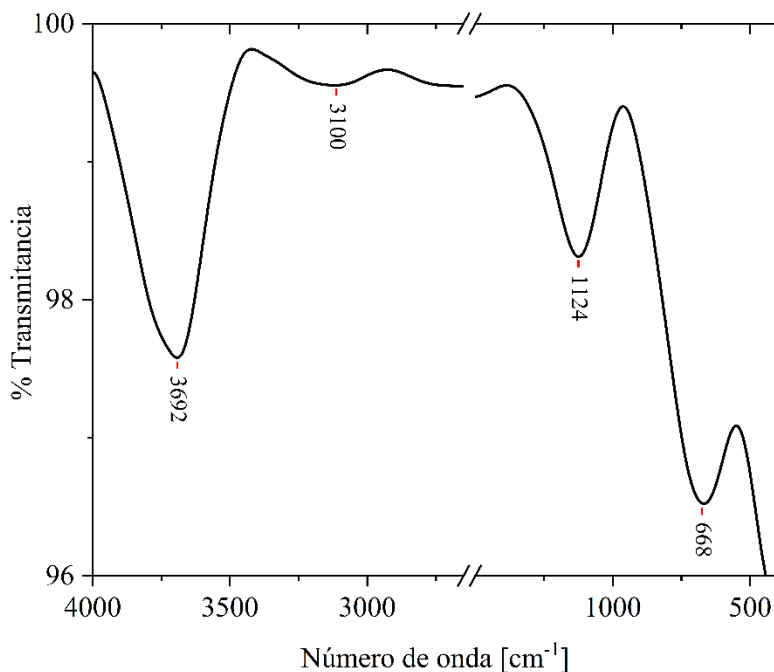
#### **5.4 Espectroscopía FTIR-ATR**

En la Figura 63 se presenta el espectro de transmitancia FTIR-ATR para la membrana PPAA (AANTs soportados), donde se identifican las bandas vibracionales características de la matriz de

AAO y especies incorporadas durante el proceso de síntesis. La asignación detallada de estos modos espectroscópicos y sus respectivas referencias bibliográficas se consignan en la Tabla 13.

### Figura 63

Espectro de infrarrojo por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) de la PPAA (AANTs soportados).



**Tabla 13**

Asignación de bandas FTIR-ATR para la PPAA (AANTs soportados).

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Tipo de vibración	Ref.
3692, 3100	Al-OH / H <sub>2</sub> O	[ν (O-H)]	(Hadjiivanov, 2014; Wang et al., 2014b)
1124	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> incorporado	[ν <sub>3</sub> (S-O)]	(Saniger, 2005; Wang et al., 2014b)
668	Red Al-O	[ν (Al-O)]	(Patel et al., 2020)

*Nota.* El símbolo  $\nu$  representa el modo de vibración por estiramiento (tensión). Las referencias corresponden a los trabajos de validación para AAO.

La región de alta energía ( $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ) exhibe una banda ancha e intensa centrada en  $3692\text{ cm}^{-1}$ , complementada por un hombro bien definido a  $3100\text{ cm}^{-1}$ . Ambas señales se atribuyen a los modos de estiramiento simétrico y asimétrico [ $\nu$  (O–H)] de los grupos hidroxilo superficiales (Al–OH) y de las moléculas de agua fisisorbida en la superficie porosa respectivamente (Hadjiivanov, 2014; Wang et al., 2014). La presencia de estos picos sugiere una hidratación parcial de la estructura porosa (S. Zhao et al., 2007). Este resultado es particularmente relevante de cara a estudios posteriores de modificación superficial en el laboratorio, ya que la abundancia de grupos –OH constituye el punto de anclaje reactivo para procesos de silanización (Rios y Smirnov, 2011).

La banda centrada en  $1124\text{ cm}^{-1}$  se asigna al modo vibracional de estiramiento asimétrico [ $\nu_3$  (S–O)] perteneciente a los grupos sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) (Saniger, 2005). Esta señal confirma la incorporación efectiva de los aniones del electrolito de ácido sulfúrico hacia el interior de la estructura del óxido debido a las altas tasas de migración iónica que gobiernan el régimen bajo alto campo eléctrico, esto es consistente con lo reportado por Wang et al. (2017). Finalmente, la región por debajo de los  $1000\text{ cm}^{-1}$  exhibe una banda de absorción pronunciada y ancha con su mínimo en  $668\text{ cm}^{-1}$ , asociadas a las vibraciones de la red cerámica [ $\nu_3$  (Al–O)] (Abdel-Salam et al., 2018; Dorsey, 1966; Patel et al., 2020).

#### 5.4 Dispersión dinámica de luz (DLS) y potencial zeta ( $\zeta$ )

Para evaluar la estabilidad coloidal de los AANTs en suspensión acuosa se realizaron mediciones de diámetro hidrodinámico equivalente ( $D_h$ ) y potencial  $\zeta$  en un rango de pH de 3.0 a 8.5 y en medios tamponados de acetato (pH 5.0) y fosfato (PBS, pH 7.4), ambos ajustados a una fuerza iónica de 0.15 M. Esta caracterización es importante para comprender el comportamiento de las nanoestructuras en suspensión, ya que la carga superficial dicta las fuerzas de repulsión o

atracción que determinan la homogeneidad del sistema (Zareei et al., 2019). Estas dos últimas condiciones del medio (soluciones tampón de fuerza iónica conocida) fueron seleccionadas comprendiendo los protocolos de evaluación de superficies de alumina funcionalizadas con respuesta pH-dependiente a través de silanización realizados con anterioridad en el laboratorio (A. Jiménez, 2019; Nieto-Soto A., 2019; Rios y Smirnov, 2011).

Los resultados del estudio de estabilidad coloidal en función del pH y del medio se presentan en la Tabla 10 y la Figura 68 donde se relacionan los datos de diámetro hidrodinámico ( $D_h$ ) y potencial  $\zeta$  promedio ( $n = 3$ ) para 6 condiciones de pH. Las gráficas correspondientes a la distribución de potencial  $\zeta$  y a la distribución de tamaño hidrodinámico ponderada por intensidad (DLS) se presentan en el Apéndice B. La concentración de AANTs en suspensión de trabajo seleccionada y obtenida directamente a partir de membranas de 70 pulsos (M1, M2 Y M3) y M4 de 96 pulsos fue de 350  $\mu\text{g/mL}$ .

En el rango de pH evaluado entre 3.0 y 8.5, los AANTs presentaron valores de potencial  $\zeta$  positivos en todas las condiciones, aunque con una disminución progresiva de su magnitud al aumentar el pH. En particular, el potencial  $\zeta$  pasó de  $43.4 \pm 2.7$  mV a pH 3.0 a  $19.3 \pm 1.6$  mV a pH 8.5. La tendencia indica una reducción gradual de la carga superficial positiva a medida que el medio se vuelve menos ácido, consistente con la deprotonación progresiva de los grupos superficiales de la alúmina (Cacua et al., 2019). No obstante, el hecho de que el signo de  $\zeta$  permanezca positivo en todo el intervalo estudiado sugiere que la superficie de los AANTs obtenidos en este trabajo conserva una marcada contribución de sitios protonables posiblemente asociada a grupos hidroxilo superficiales y a la química heterogénea derivada de la incorporación de especies del electrolito (aniones sulfato) durante la anodización (AlMuhaysh et al., 2025; Wang et al., 2015b).

**Tabla 14**

Distribución de diámetro hidrodinámico y potencial  $\zeta$  de los AANTs en diferentes soluciones acuosas.

Condición	$D_h$ [nm] <sup>a</sup>	$\zeta$ [mV] <sup>b</sup>	PDI <sup>c</sup>
pH 3.0	376.1 ± 21.4	43.4 ± 2.7	0.17 ± 0.03
pH 4.0	372.9 ± 4.9	33.9 ± 3.0	0.16 ± 0.01
pH 5.0	387.5 ± 26.8	30.7 ± 0.3	0.19 ± 0.03
pH 6.0	428.5 ± 50.1	22.6 ± 8.3	0.21 ± 0.02
pH 7.4	465.7 ± 82.2	22.6 ± 1.2	0.17 ± 0.10
pH 8.5	465.7 ± 45.3	19.3 ± 1.6	0.20 ± 0.06
Tampón fosfato	489.9 ± 77.2	-31.7 ± 0.4	0.21 ± 0.02
Tampón acetato	579.5 ± 138.7	25.6 ± 5.5	0.22 ± 0.10

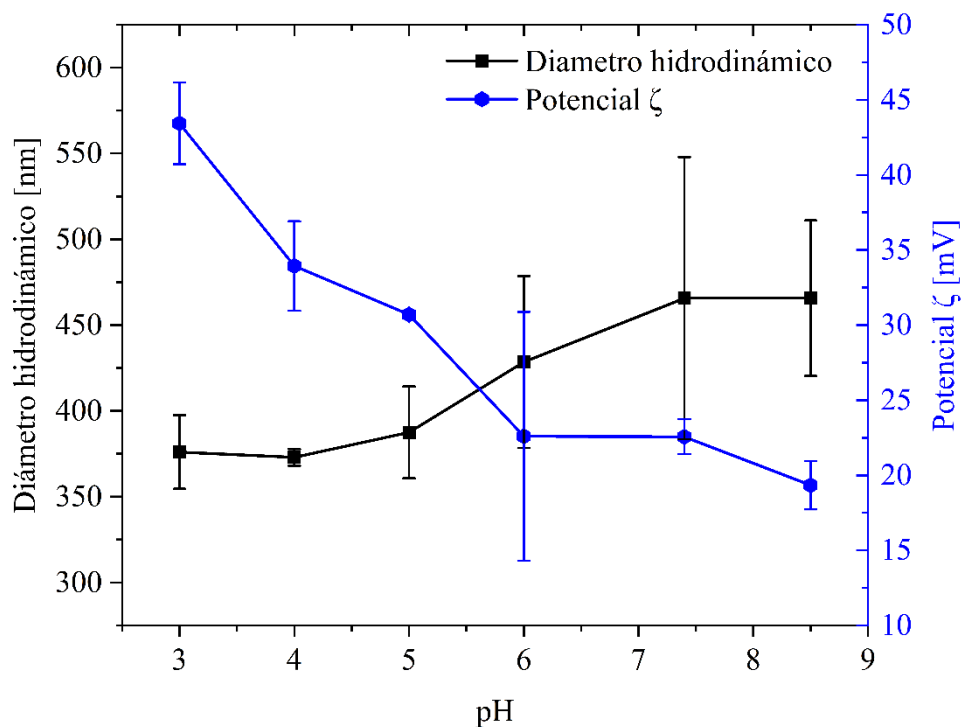
*Nota.* a. y b. Los valores representan la media de 3 experimentos ± la desviación estándar. c.

PDI: índice de polidispersidad.

En este sentido, el comportamiento observado difiere de lo reportado por Wang et al. (2014b), quienes identificaron un punto isoeléctrico (IEP) cercano a  $\text{pH} \approx 4.3$  para AANTs, con transición a valores negativos entre  $\text{pH} 5$  y  $7$  (alcanzando  $\sim -25$  mV a  $\text{pH} 5$ ) (ver Tabla 1 y Figura 6). Esta diferencia es relevante, ya que para nanopartículas de alúmina convencionales ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) el IEP suele ubicarse en un rango más alcalino ( $\text{pH} 8\text{--}9$ ) (Choudhary et al., 2017; Ji et al., 2021), lo que sugiere que la química superficial de los AANTs no es universal ni directamente comparable con la de la alúmina cristalina, sino que depende de la historia electroquímica del material y de la naturaleza de las especies incorporadas durante su síntesis. Desde el punto de vista coloidal, los valores de potencial  $\zeta$  mayores a 30 mV suelen asociarse con una estabilidad electrostática relativamente favorable (Studart et al., 2007).

**Figura 64**

Evaluación de la estabilidad coloidal de las suspensiones de AANTs en función del pH: Variación del diámetro hidrodinámico promedio (símbolos negros) y del potencial  $\zeta$  (símbolos azules).



*Nota.* Las barras de error representan la desviación estándar de mediciones por triplicado.

Bajo este criterio, las suspensiones en el rango de pH de 3.0 a 5.0 mostraron el comportamiento más estable de la serie. En este intervalo ácido, el  $D_h$  se mantuvo en un rango relativamente estrecho y con los valores más bajos registrados, lo que sugiere que los nanotubos permanecen mejor dispersos y con una agregación limitada. Sin embargo, los resultados obtenidos a partir de pH 6.0 sugieren una reducción de la estabilidad electrostática. Esta tendencia se reflejó no solo en la disminución progresiva del potencial  $\zeta$ , sino también en un incremento sostenido del diámetro hidrodinámico hacia los niveles de pH 7.4 y 8.5, alcanzando aumentos de hasta el 23% en el tamaño promedio respecto a las condiciones más ácidas. Este incremento, acompañado por

una mayor dispersión de los datos, se interpreta como una señal de mayor asociación entre nanotubos (agregación), favorecida por la reducción de las fuerzas de repulsión electrostática a medida que el sistema se aleja de las condiciones de máxima carga superficial (Wang et al., 2014b).

En cuanto al índice de polidispersidad (PDI), en la serie de pH, los valores oscilaron entre 0.16 y 0.21, lo que indica una dispersión moderada y relativamente controlada, aunque con una tendencia a mayor heterogeneidad en condiciones menos ácidas (Mudalige et al., 2019). En particular, el aumento de la desviación estándar a pH 7.4 sugiere una suspensión más sensible a fluctuaciones de agregación y a la coexistencia de poblaciones coloidales distintas.

Al contrastar el sistema en agua ajustada frente al tampón fosfato a un mismo pH de 7.4, se observa una inversión drástica de la carga superficial, donde el potencial  $\zeta$  pasa de un valor positivo a uno marcadamente negativo. Esta transición representa un desplazamiento total de 54.3 mV y un incremento del tamaño de aproximadamente 5.2%. Este comportamiento podría estar relacionado con la contribución conjunta de la adsorción específica de especies fosfato sobre la superficie de alúmina (Zareei et al., 2019) y del incremento de la fuerza iónica del medio (Wang et al., 2015b). Adicionalmente, no puede descartarse la influencia del proceso de síntesis, ya que, por ejemplo, la ruta de anodización continua utilizada en este trabajo puede modificar la química superficial y la distribución de cargas, afectando la afinidad por especies cargadas (Domagalski et al., 2020b).

Una tendencia similar se observa al comparar el comportamiento de los AANTs en agua ajustada a pH 5.0 y en tampón acetato al mismo pH. Mientras que en agua los nanotubos presentan el menor diámetro hidrodinámico de la serie, la incorporación del medio acetato conduce a un incremento de (49.5%) en  $D_h$ . Este cambio resulta particularmente llamativo considerando que el potencial  $\zeta$  solo disminuye un (16.6%) respecto al valor registrado en agua ajustada a pH 5.0. La

falta de una correspondencia directa entre ambas magnitudes se aprecia también al comparar el sistema en acetato con el sistema en agua a pH 8.5, donde este último presenta un  $D_h$  un (19.6%) menor a pesar de exhibir el potencial  $\zeta$  más bajo de la serie.

Una observación similar fue reportada por Wang et al. (2015b), quienes encontraron que la funcionalización de la superficie interna de los AANTs produjo una reducción del potencial  $\zeta$  de aproximadamente 106 %, mientras que el diámetro hidrodinámico solo varió cerca de un 2 % (Tabla 2). En conjunto, estos resultados sugieren que la relación entre el potencial  $\zeta$  y el tamaño hidrodinámico no es necesariamente directa. Si bien en medios simples, como el agua ajustada por pH, ambas variables tienden a seguir la tendencia esperada, la presencia de especies iónicas o moleculares adicionales puede modificar la respuesta coloidal mediante mecanismos que trascienden el apantallamiento electrostático convencional. Esta interpretación resulta consistente con lo reportado por (Wang et al., 2015c), quienes observaron que en medios biológicos complejos (DMEM y RPMI 1640 suplementados con 10 % FCS) el potencial  $\zeta$  podía disminuir e incluso adoptar valores negativos de baja magnitud absoluta, mientras que la estabilidad de la dispersión mejoraba. Los autores asociaron este comportamiento a la formación de una corona proteica capaz de introducir contribuciones estéricas y modificar las interacciones superficiales predominantes.

Desde una perspectiva aplicada, esta caracterización coloidal no solo evalúa la estabilidad de la suspensión, sino que también permite anticipar el comportamiento de los AANTs en sistemas más complejos como medios fisiológicos o procesos de modificación química dirigida, lo que resulta especialmente relevante para etapas posteriores de funcionalización superficial como la silanización e iminación, orientadas al desarrollo de sistemas de liberación controlada.

## 6. Conclusiones

En este trabajo se logró el diseño, fabricación y validación operativa de un sistema experimental (celda de anodización selectiva ARC-1) que permitió la ejecución de procesos de anodización continua y pulsada bajo condiciones controladas para la obtención de nanotubos de alúmina anódica (AANTs) susceptibles de caracterización fisicoquímica, estableciendo una base experimental funcional para futuras aplicaciones en liberación controlada. El análisis del sistema de refrigeración evidenció un control térmico efectivo, con incrementos de temperatura bajos y diferenciados entre electrolito y placa en ambos regímenes, lo que confirma la estabilidad operativa del montaje bajo condiciones exigentes de anodización.

Se logró la síntesis de AANTs con arquitectura tubular definida y extremos abiertos, con diámetro de poro promedio de  $38.1 \pm 6.9$  nm, diámetros externos de  $161.8 \pm 14.7$  nm (región apical) y  $122.6 \pm 20.0$  nm (región estable), longitud de  $749.7 \pm 69.2$  nm y relación de aspecto (definida con base en el diámetro externo estable) de  $6.12 \pm 1.14$  mediante anodización pulsada adaptando el protocolo de Lee, et al. (2008) al Laboratorio de Química Industrial y Polímeros. Adicionalmente a través del estudio de los perfiles electroquímicos se midió la evolución de parámetros clave como  $V_{offset}$  y  $V_{amp}$

La caracterización fisicoquímica permitió establecer relaciones claras entre las condiciones de síntesis y las propiedades del material. El análisis SEM confirmó la naturaleza tubular, la presencia de variaciones diametrales y fenómenos de ramificación asociados a cambios en el campo eléctrico. El análisis EDS evidenció una composición dominada por aluminio y oxígeno, consistente con la formación de óxido junto con trazas atribuibles a contaminaciones del proceso.

Por su parte, el análisis FTIR-ATR confirmó la presencia de grupos hidroxilo y sulfato superficiales. Los estudios de DLS y potencial  $\zeta$  evidenciaron que la estabilidad coloidal de los AANTs es dependiente del pH y del medio. En el rango de pH evaluado, el diámetro hidrodinámico aumentó en ~24%, mientras que la magnitud del potencial  $\zeta$  disminuyó en ~55%, indicando una reducción progresiva de la repulsión electrostática. En buffer fosfato se observó inversión de carga hacia valores negativos, junto con un incremento de tamaño de ~31%. En buffer acetato el diámetro aumentó en ~54% sin inversión de carga, evidenciando una menor estabilización electrostática y la formación de agregados más grandes y heterogéneos. En conjunto, estos resultados demuestran que la estabilidad coloidal está gobernada no solo por la magnitud de  $\zeta$ , sino por la naturaleza del medio iónico.

Finalmente, este trabajo establece una plataforma experimental y conceptual sólida para el desarrollo de sistemas basados en AANTs. En particular, la presencia de grupos hidroxilo y la estabilidad coloidal observada abren la puerta a la implementación de estrategias de modificación superficial orientadas a aplicaciones en liberación controlada.

### Referencias bibliográficas

- A. Jiménez. (2019). *Diseño y Síntesis de Nanopartículas de Alúmina Porosa y su Evaluación como Nanocontenedores Inteligentes*. Universidad Industrial de Santander.
- Abdel-Salam, O. E., Shoeib, M. A., & Elkilany, H. A. (2018). Characterization of the hard anodizing layers formed on 2014-T3 Al alloy, in sulphuric acid electrolyte containing sodium lignin sulphonate. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(4), 497–504. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.07.014>
- Abelow, A. E., Persson, K. M., Jager, E. W. H., Berggren, M., & Zharov, I. (2014). Electroresponsive Nanoporous Membranes by Coating Anodized Alumina with Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Polypyrrole. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(2), 190–197. <https://doi.org/10.1002/mame.201200456>
- Ali, A., Jamil, M. I., Jiang, J., Shoaib, M., Amin, B. U., Luo, S., Zhan, X., Chen, F., & Zhang, Q. (2020). An overview of controlled-biocide-release coating based on polymer resin for marine antifouling applications. *Journal of Polymer Research*, 27(4), 85. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02054-z>
- AlMuhaysh, K. A., Sergis, A., & Hardalupas, Y. (2025). Effects of pH and Nanoparticle Concentration on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O Nanofluid Stability. *International Journal of Thermophysics*, 46(6), 82. <https://doi.org/10.1007/s10765-025-03557-x>
- Atkins, P. W. ., & De Paula, Julio. (2006). *Atkins' Physical chemistry*. W.H. Freeman.

- Aw, M. S., Addai-Mensah, J., & Losic, D. (2012). Magnetic-responsive delivery of drug-carriers using titania nanotube arrays. *Journal of Materials Chemistry*, 22(14), 6561. <https://doi.org/10.1039/c2jm16819g>
- Aw, M. S., & Losic, D. (2016). Nanoporous Alumina as an Intelligent Nanomaterial for Biomedical Applications. En *Intelligent Nanomaterials* (pp. 127–159). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781119242628.ch6>
- Barry Arkles. (2011). *Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silane Surface Modification*. Gelest, Inc. BCC Publishing. (2023). *Global Nanotechnology Market*.
- Belowich, M. E., & Stoddart, J. F. (2012). Dynamic imine chemistry. *Chemical Society Reviews*, 41(6), 2003. <https://doi.org/10.1039/c2cs15305j>
- Boissenot, T., Bordat, A., Fattal, E., & Tsapis, N. (2016). Ultrasound-triggered drug delivery for cancer treatment using drug delivery systems: From theoretical considerations to practical applications. *Journal of Controlled Release*, 241, 144–163. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.09.026>
- Boostani, S., & Jafari, S. M. (2021). A comprehensive review on the controlled release of encapsulated food ingredients; fundamental concepts to design and applications. *Trends in Food Science & Technology*, 109, 303–321. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.01.040>
- Cacua, K., Ordoñez, F., Zapata, C., Herrera, B., Pabón, E., & Buitrago-Sierra, R. (2019). Surfactant concentration and pH effects on the zeta potential values of alumina nanofluids to inspect stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 583, 123960. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123960>

- Cao, Z., Li, W., Liu, R., Li, X., Li, H., Liu, L., Chen, Y., Lv, C., & Liu, Y. (2019). pH- and enzyme-triggered drug release as an important process in the design of anti-tumor drug delivery systems. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, *118*, 109340. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2019.109340>
- Chandrakala, V., Aruna, V., & Angajala, G. (2022). Review on metal nanoparticles as nanocarriers: current challenges and perspectives in drug delivery systems. *Emergent Materials*, *5*(6), 1593–1615. <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00335-x>
- Choudhary, R., Khurana, D., Kumar, A., & Subudhi, S. (2017). Stability analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/water nanofluids. *Journal of Experimental Nanoscience*, *12*(1), 140–151. <https://doi.org/10.1080/17458080.2017.1285445>
- Christian, G. D. ., & Álvarez Manzo, Rodolfo. (2009). *Química analítica*. McGraw-Hill Interamericana.
- Chu, S. -Z., Wada, K., Inoue, S., Isogai, M., & Yasumori, A. (2005). Fabrication of Ideally Ordered Nanoporous Alumina Films and Integrated Alumina Nanotubule Arrays by High-Field Anodization. *Advanced Materials*, *17*(17), 2115–2119. <https://doi.org/10.1002/adma.200500401>
- Cionti, C., Taroni, T., Sabatini, V., & Meroni, D. (2021). Nanostructured Oxide-Based Systems for the pH-Triggered Release of Cinnamaldehyde. *Materials*, *14*(6), 1536. <https://doi.org/10.3390/ma14061536>
- Clifford, N. W., Iyer, K. S., & Raston, C. L. (2008). Encapsulation and controlled release of nutraceuticals using mesoporous silica capsules. *J. Mater. Chem.*, *18*(2), 162–165. <https://doi.org/10.1039/B715100D>

- Domagalski, J. T. (2021). *Electrochemically engineered anodic alumina nanotubes: physico-chemical properties and applications* [Doctoral Thesis].
- Domagalski, J. T., Xifre-Perez, E., Santos, A., Ferre-Borrull, J., & Marsal, L. F. (2020). Tailor-engineered structural and physico-chemical properties of anodic alumina nanotubes by pulse anodization: A step forward. *Microporous and Mesoporous Materials*, 303, 110264. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110264>
- Domagalski, J. T., Xifre-Perez, E., Tabrizi, M. A., Ferre-Borrull, J., & Marsal, L. F. (2021). Magnetic nanoparticle decorated anodic alumina nanotubes for fluorescent detection of cathepsin B. *Journal of Colloid and Interface Science*, 584, 236–245. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.109>
- Dorsey, G. A. (1966). The Characterization of Anodic Aluminas. *Journal of The Electrochemical Society*, 113(2), 169. <https://doi.org/10.1149/1.2423895>
- Du, P., Shao, X., Wu, H., Hou, R., Liu, J., Chang, J., Miao, X., Wang, X., Liu, P., Zhu, S., Kaziem, A. E., Zhang, Z., & Zhang, P. (2025). pH/Enzyme-responsive nanocarrier pesticide delivery system: Realizing targeted release in pest gut for enhanced Apis cerana safety. *Chemical Engineering Journal*, 503, 158419. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.158419>
- Esmaily, A. S., Mills, S., & Coey, J. M. D. (2017). Exceptional room-temperature plasticity in amorphous alumina nanotubes fabricated by magnetic hard anodisation. *Nanoscale*, 9(16), 5205–5211. <https://doi.org/10.1039/C7NR00095B>
- Eugster, R., & Luciani, P. (2025). Liposomes: Bridging the gap from lab to pharmaceuticals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 75, 101875. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2024.101875>

- Feng, C., Lü, S., Gao, C., Wang, X., Xu, X., Bai, X., Gao, N., Liu, M., & Wu, L. (2015). “Smart” Fertilizer with Temperature- and pH-Responsive Behavior via Surface-Initiated Polymerization for Controlled Release of Nutrients. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(12), 3157–3166. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01384>
- Fukuda, Y., & Fukushima, T. (1980). Behavior of Sulfate Ions during Formation of Anodic Oxide Film on Aluminium. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 53(11), 3125–3130. <https://doi.org/10.1246/bcsj.53.3125>
- Ghezzi, M., Pescina, S., Padula, C., Santi, P., Del Favero, E., Cantù, L., & Nicoli, S. (2021). Polymeric micelles in drug delivery: An insight of the techniques for their characterization and assessment in biorelevant conditions. *Journal of Controlled Release*, 332, 312–336. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2021.02.031>
- Grimnes, S., & Martinsen, Ø. G. (2015). Electrodes. En *Bioimpedance and Bioelectricity Basics* (pp. 179–254). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411470-8.00007-6>
- Hadjiivanov, K. (2014). *Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy* (pp. 99–318). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800127-1.00002-3>
- Huang, S., Kong, X., Xiong, Y., Zhang, X., Chen, H., Jiang, W., Niu, Y., Xu, W., & Ren, C. (2020). An overview of dynamic covalent bonds in polymer material and their applications. *European Polymer Journal*, 141, 110094. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110094>
- Hughes, K. J., Iyer, K. A., Bird, R. E., Ivanov, J., Banerjee, S., Georges, G., & Zhou, Q. A. (2024). Review of Carbon Nanotube Research and Development: Materials and Emerging Applications. *ACS Applied Nano Materials*, 7(16), 18695–18713. <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c02721>

- Karade, V. C., Sharma, A., Dhavale, R. P., Dhavale, R. P., Shingte, S. R., Patil, P. S., Kim, J. H., Zahn, D. R. T., Chougale, A. D., Salvan, G., & Patil, P. B. (2021). APTES monolayer coverage on self-assembled magnetic nanospheres for controlled release of anticancer drug Nintedanib. *Scientific Reports*, *11*(1), 5674. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-84770-0>
- Jackson, N., Ortiz, A. C., Jerez, A., Morales, J., & Arriagada, F. (2023). Kinetics and Mechanism of Camptothecin Release from Transferrin-Gated Mesoporous Silica Nanoparticles through a pH-Responsive Surface Linker. *Pharmaceutics*, *15*(6), 1590. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15061590>
- Jahandar Lashaki, M., Khiavi, S., & Sayari, A. (2019). Stability of amine-functionalized CO<sub>2</sub> adsorbents: a multifaceted puzzle. *Chemical Society Reviews*, *48*(12), 3320–3405. <https://doi.org/10.1039/C8CS00877A>
- Ji, J., Yao, X., Gao, J., Lu, W., Wang, W., & Chu, D. (2021). Effect of surfactants and pH values on stability of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofluids. *Chemical Physics Letters*, *781*, 138996. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138996>
- Jin, Y., Yu, C., Denman, R. J., & Zhang, W. (2013). Recent advances in dynamic covalent chemistry. *Chemical Society Reviews*, *42*(16), 6634. <https://doi.org/10.1039/c3cs60044k>
- Kumeria, T., Yu, J., Alsawat, M., Kurkuri, M. D., Santos, A., Abell, A. D., & Losic, D. (2015). Photoswitchable Membranes Based on Peptide-Modified Nanoporous Anodic Alumina: Toward Smart Membranes for On-Demand Molecular Transport. *Advanced Materials*, *27*(19), 3019–3024. <https://doi.org/10.1002/adma.201500473>
- Lämmel, C., Schneider, M., Heubner, C., Beckert, W., & Michaelis, A. (2017). Investigations of burning phenomena during the hard anodising of aluminium by local in-operando temperature

measurements. *Electrochimica Acta*, 249, 271–277.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.167>

Landolt, D. (1987). Fundamental aspects of electropolishing. *Electrochimica Acta*, 32(1), 1–11.

[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)87001-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)87001-9)

Lee, W. (2010). The anodization of aluminum for nanotechnology applications. *JOM*, 62(6), 57–

63. <https://doi.org/10.1007/s11837-010-0088-5>

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;KWRD=MATERIALS+SCIENCE>

Lee, W., Scholz, R., & Gösele, U. (2008). A Continuous Process for Structurally Well-Defined Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotubes Based on Pulse Anodization of Aluminum. *Nano Letters*, 8(8), 2155–2160.

<https://doi.org/10.1021/nl080280x>

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. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.54>

Lee, Y., Huang, J., Bing, Z., Yuan, K., Yang, J., Cai, M., Zhou, S., Yang, B., Teng, W., Li, W., & Wang, Y. (2022). pH-responsive cinnamaldehyde-TiO<sub>2</sub> nanotube coating: fabrication and

functions in a simulated diabetes condition. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 33(9), 63. <https://doi.org/10.1007/s10856-022-06683-2>

Li, T., Lü, S., Yan, J., Bai, X., Gao, C., & Liu, M. (2019). An Environment-Friendly Fertilizer Prepared by Layer-by-Layer Self-Assembly for pH-Responsive Nutrient Release. *ACS*

*Applied Materials & Interfaces*, 11(11), 10941–10950.

<https://doi.org/10.1021/acsami.9b01425>

Li, Y. B., Zheng, M. J., & Ma, L. (2007). High-speed growth and photoluminescence of porous anodic alumina films with controllable interpore distances over a large range. *Applied Physics Letters*, 91(7). <https://doi.org/10.1063/1.2772184>

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>

Lin, J., Meng, H., Guo, X., Tang, Z., & Yu, S. (2023). Natural Aldehyde-Chitosan Schiff Base: Fabrication, pH-Responsive Properties, and Vegetable Preservation. *Foods*, 12(15), 2921. <https://doi.org/10.3390/foods12152921>

Losic, D., & Santos, A. (Eds.). (2015). *Nanoporous Alumina* (Vol. 219). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-20334-8>

Mekuye, B., & Abera, B. (2023). Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano Select*, 4(8), 486–501. <https://doi.org/10.1002/NANO.202300038>

Michailidis, M., Sorzabal-Bellido, I., Adamidou, E. A., Diaz-Fernandez, Y. A., Aveyard, J., Wengier, R., Grigoriev, D., Raval, R., Benayahu, Y., D'Sa, R. A., & Shchukin, D. (2017). Modified Mesoporous Silica Nanoparticles with a Dual Synergetic Antibacterial Effect. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(44), 38364–38372. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14642>

- Miyamoto, K., Iwai, M., & Kikuchi, T. (2022). Rapid electrochemical separation of anodic porous alumina films from aluminum surfaces using a highly safe sodium chloride–ethylene glycol solution. *Electrochimica Acta*, 427, 140865. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140865>
- Mudalige, T., Qu, H., Van Haute, D., Ansar, S. M., Paredes, A., & Ingle, T. (2019). Characterization of Nanomaterials. En *Nanomaterials for Food Applications* (pp. 313–353). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814130-4.00011-7>
- Namdari, M., Eatemadi, A., Soleimanejad, M., & Hammed, A. T. (2017). A brief review on the application of nanoparticle enclosed herbal medicine for the treatment of infective endocarditis. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 87, 321–331. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2016.12.099>
- Nematollahi, E., Pourmadadi, M., Yazdian, F., Fatoorehchi, H., Rashedi, H., & Nigjeh, M. N. (2021). Synthesis and characterization of chitosan/polyvinylpyrrolidone coated nanoporous  $\gamma$ -Alumina as a pH-sensitive carrier for controlled release of quercetin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 183, 600–613. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.160>
- 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-Soto A. (2019). *Diseño y Fabricación de un Nanocontenedor Hidrofóbico Inteligente para la Liberación Controlada de Moléculas Modelo*. Universidad Industrial de Santander.
- Nieto-Soto, A. M., Diaz-Maldonado, D. K., & Rios Angarita, F. A. (2017). Fabrication of pH sensitive nanovalves using smart surface coated nanopores. *Journal of Physics: Conference Series*, 786, 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/786/1/012001>

- Noormohammadi, M., Arani, Z. S., Ramazani, A., Kashi, M. A., & Abbasimofrad, S. (2020). Super-fast fabrication of self-ordered nanoporous anodic alumina membranes by ultra-hard anodization. *Electrochimica Acta*, *354*, 136766. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136766>
- Ono, S., Saito, M., Ishiguro, M., & Asoh, H. (2004). Controlling Factor of Self-Ordering of Anodic Porous Alumina. *Journal of The Electrochemical Society*, *151*(8), B473. <https://doi.org/10.1149/1.1767838>
- Patel, Y., Janusas, G., Palevicius, A., & Vilkauskas, A. (2020). Development of Nanoporous AAO Membrane for Nano Filtration Using the Acoustophoresis Method. *Sensors*, *20*(14), 3833. <https://doi.org/10.3390/s20143833>
- Rios, F., & Smirnov, S. N. (2011). pH Valve Based on Hydrophobicity Switching. *Chemistry of Materials*, *23*(16), 3601–3605. <https://doi.org/10.1021/cm200501e>
- Roslyakov, I. V., Koshkodaev, D. S., Eliseev, A. A., Hermida-Merino, D., Ivanov, V. K., Petukhov, A. V., & Napolskii, K. S. (2017). Growth of Porous Anodic Alumina on Low-Index Surfaces of Al Single Crystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, *121*(49), 27511–27520. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09998>
- Saniger. (2005). Thermal evolution of porous anodic aluminas: A comparative study. *Revista Mexicana de Física*, *51*(5), 502–509.
- Santos, A. (2011). *Structural engineering of nanoporous anodic alumina and applications* [Doctoral Thesis]. Universitat Rovira i Virgili.

- Schwirn, K., Lee, W., Hillebrand, R., Steinhart, M., Nielsch, K., & Gösele, U. (2008). Self-Ordered Anodic Aluminum Oxide Formed by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Hard Anodization. *ACS Nano*, 2(2), 302–310. <https://doi.org/10.1021/nn7001322>
- Solomon, T. (2001). The Definition and Unit of Ionic Strength. *Journal of Chemical Education*, 78(12), 1691. <https://doi.org/10.1021/ed078p1691>
- Steinle, E. D., Mitchell, D. T., Wirtz, M., Lee, S. B., Young, V. Y., & Martin, C. R. (2002). Ion Channel Mimetic Micropore and Nanotube Membrane Sensors. *Analytical Chemistry*, 74(10), 2416–2422. <https://doi.org/10.1021/ac020024j>
- Studart, A. R., Amstad, E., & Gauckler, L. J. (2007). Colloidal Stabilization of Nanoparticles in Concentrated Suspensions. *Langmuir*, 23(3), 1081–1090. <https://doi.org/10.1021/la062042s>
- Sun, X., Jiang, L., Wang, C., Sun, S., Mei, L., & Huang, L. (2019a). Systematic investigation of intracellular trafficking behavior of one-dimensional alumina nanotubes. *Journal of Materials Chemistry B*, 7(12), 2043–2053. <https://doi.org/10.1039/C8TB03349H>
- Takahashi, H., & Nagayama, M. (1978). The determination of the porosity of anodic oxide films on aluminium by the pore-filling method. *Corrosion Science*, 18(10), 911–925. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(78\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0010-938X(78)90012-4)
- Wang, Y., Kaur, G., Chen, Y., Santos, A., Losic, D., & Evdokiou, A. (2015b). 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>

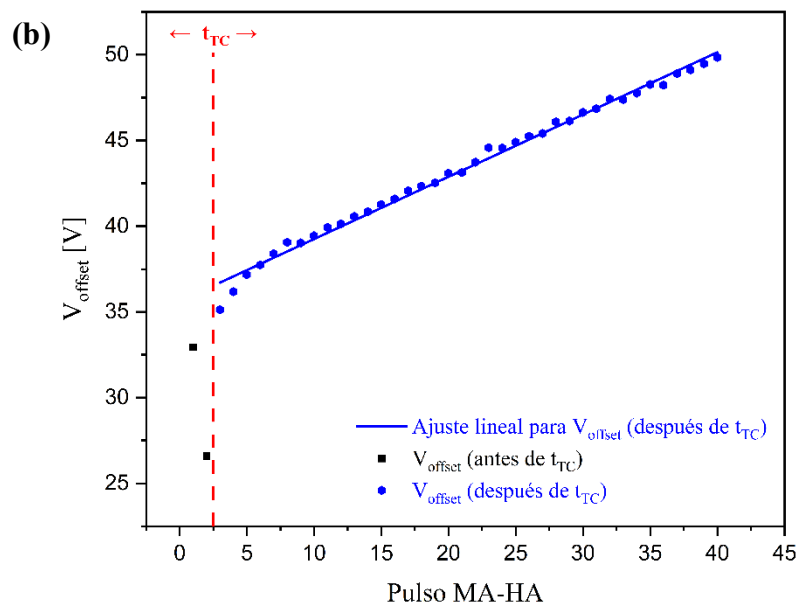
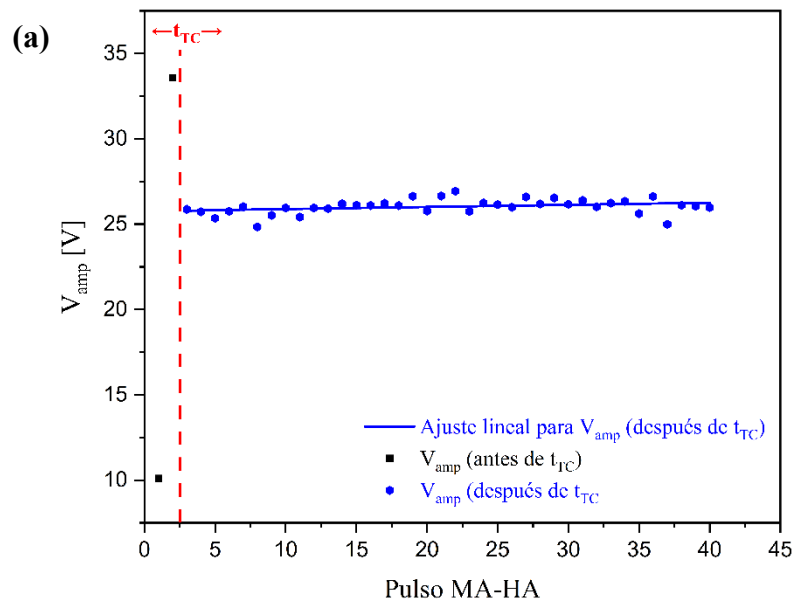
- Wang, Y., Kaur, G., Zysk, A., Liapis, V., Hay, S., Santos, A., Losic, D., & Evdokiou, A. (2015c). Systematic in vitro nanotoxicity study on anodic alumina nanotubes with engineered aspect ratio: Understanding nanotoxicity by a nanomaterial model. *Biomaterials*, *46*, 117–130. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.12.008>
- Wang, Y., Santos, A., Evdokiou, A., & Losic, D. (2015a). 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>
- Wang, Y., Santos, A., Kaur, G., Evdokiou, A., & Losic, D. (2014). Structurally engineered anodic alumina nanotubes as nano-carriers for delivery of anticancer therapeutics. *Biomaterials*, *35*(21), 5517–5526. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.03.059>
- Wang, Y., Zinonos, I., Zysk, A., Panagopoulos, V., Kaur, G., Santos, A., Losic, D., & Evdokiou, A. (2017). In vivo toxicological assessment of electrochemically engineered anodic alumina nanotubes: a study of biodistribution, subcutaneous implantation and intravenous injection. *Journal of Materials Chemistry B*, *5*(13), 2511–2523. <https://doi.org/10.1039/C7TB00222J>
- Xiaoli, F., & Longquan, S. (2018). Neurotoxicity of nanomaterials. En *Emerging Nanotechnologies in Dentistry* (pp. 421–444). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812291-4.00020-0>
- Yahalom, J., & Hoar, T. P. (1970). Galvanostatic anodizing of aluminium. *Electrochimica Acta*, *15*(6), 877–884. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(70\)80030-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(70)80030-5)
- Yang, G., Wang, B., Tawfiq, K., Wei, H., Zhou, S., & Chen, G. (2017). Electropolishing of surfaces: theory and applications. *Surface Engineering*, *33*(2), 149–166. <https://doi.org/10.1080/02670844.2016.1198452>

- Yang, S., Wang, J., Mao, W., Zhang, D., Guo, Y., Song, Y., Wang, J.-P., Qi, T., & Li, G. L. (2018). pH-Responsive zeolitic imidazole framework nanoparticles with high active inhibitor content for self-healing anticorrosion coatings. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 555, 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.035>
- Young, H. D. ., Freedman, R. A. ., & Ford, Lewis. (2009). *Sears-Zemansky física universitaria con física moderna*. Pearson Educación.
- Zaraska, L., Kurowska, E., Sulka, G. D., & Jaskuła, M. (2012). Porous alumina membranes with branched nanopores as templates for fabrication of Y-shaped nanowire arrays. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(11), 3611–3619. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1795-3>
- Zareei, M., Yoozbashizadeh, H., & Madaah Hosseini, H. R. (2019). Investigating the effects of pH, surfactant and ionic strength on the stability of alumina/water nanofluids using DLVO theory. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 135(2), 1185–1196. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7620-1>
- Zhao, S., Chan, K., Yelon, A., & Veres, T. (2007). Novel Structure of AAO Film Fabricated by Constant Current Anodization. *Advanced Materials*, 19(19), 3004–3007. <https://doi.org/10.1002/adma.200701284>
- Zhao, X., Wang, S., Younis, M. R., Xia, X., & Wang, C. (2018). Thermo and pH Dual – Actuating Smart Porous Anodic Aluminum for Controllable Drug Release. *Advanced Materials Interfaces*, 5(13). <https://doi.org/10.1002/admi.201800185>

## Apéndices

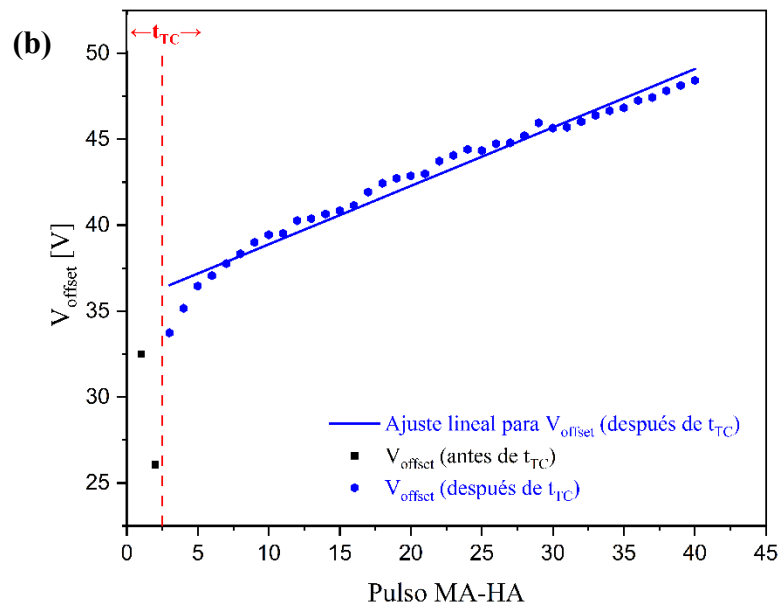
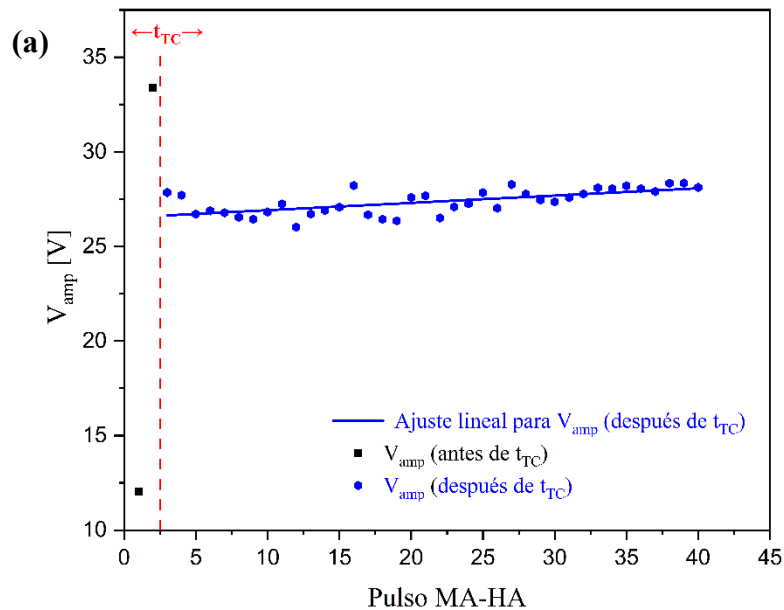
## Apéndice A

Variación de (a)  $V_{amp}$  y (b)  $V_{offset}$  en función del número de pulso con ajuste lineal para la segunda muestra representativa. La línea de referencia roja discontinua corresponde al tiempo de transición  $t_{TC}$ , utilizado para segmentar los datos en las regiones I y II.



**Apéndice B**

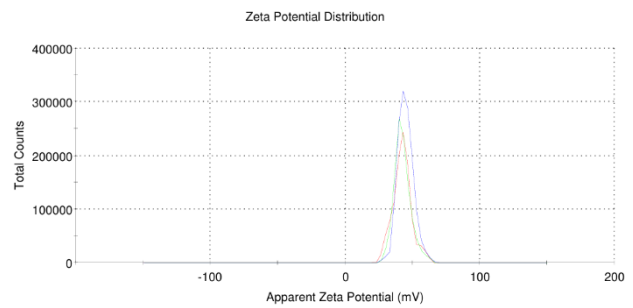
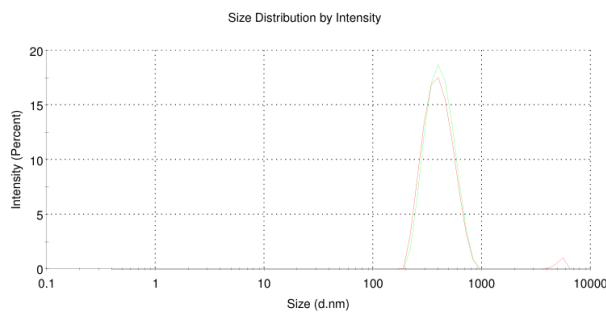
Variación de (a)  $V_{\text{amp}}$  y (b)  $V_{\text{offset}}$  en función del número de pulso con ajuste lineal para la tercera muestra representativa. La línea de referencia roja discontinua corresponde al tiempo de transición  $t_{TC}$ , utilizado para segmentar los datos en las regiones I y II.



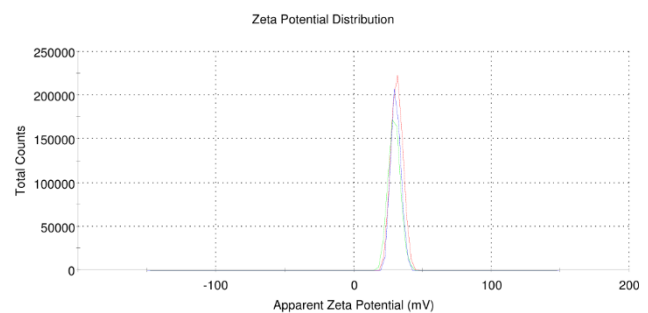
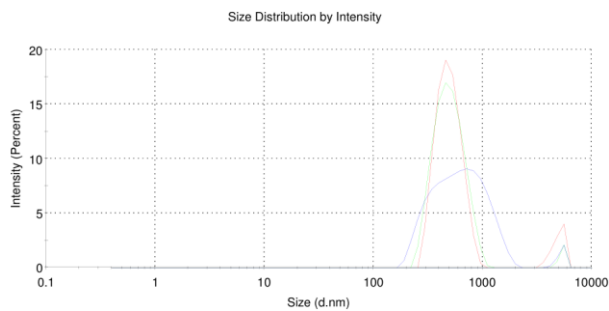
## Apéndice C

Distribución de tamaño hidrodinámico  $D_h$  y distribución de potencial  $\zeta$  ponderada por intensidad (DLS) para las muestras M1, M2, M3 y M4. En algunos casos, la gráfica de distribución de potencial  $\zeta$  no pudo generarse debido a limitaciones del software de adquisición; en dichos casos, se reportan directamente los valores obtenidos a partir de la medición.

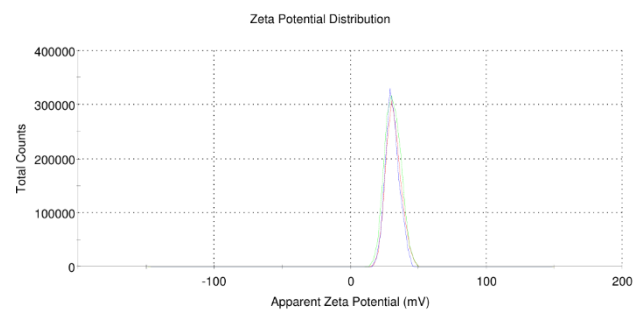
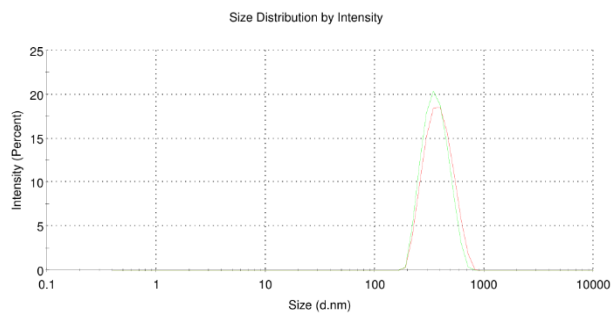
### M1 pH 3



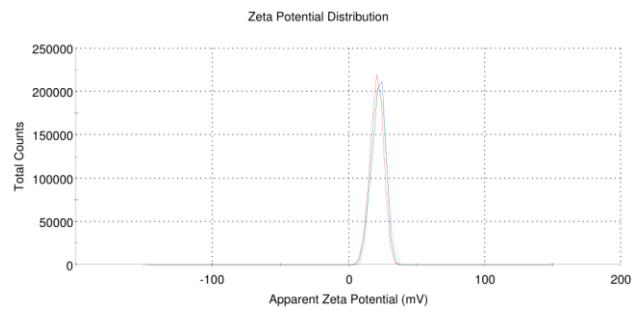
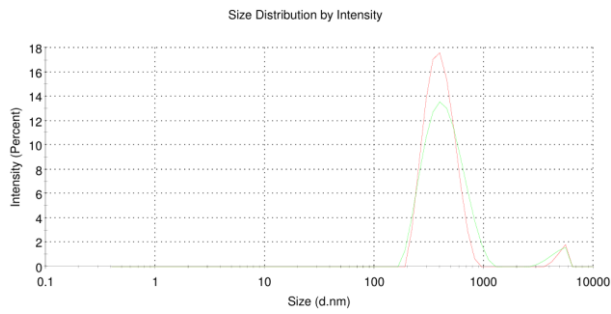
### M1 pH 4



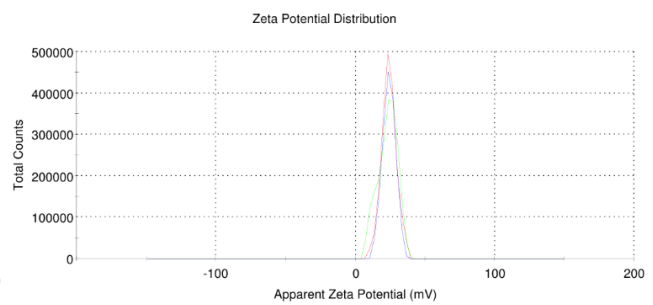
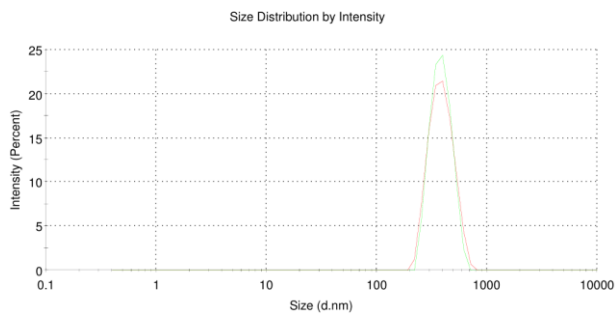
### M1 pH 5



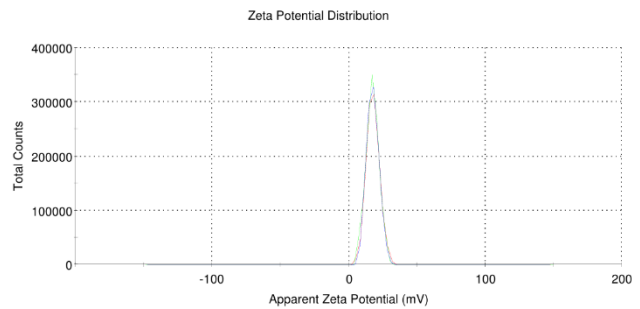
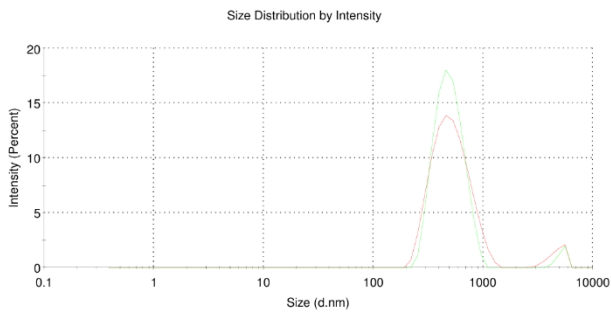
M1 pH 6



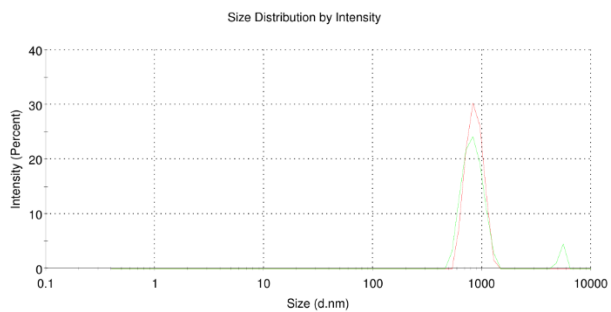
M1 pH 7.4



M1 pH 8.5



M1 Tampón acetato pH 5.0 I = 0.15 M.



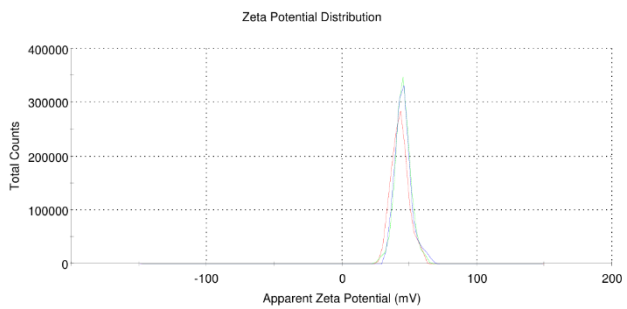
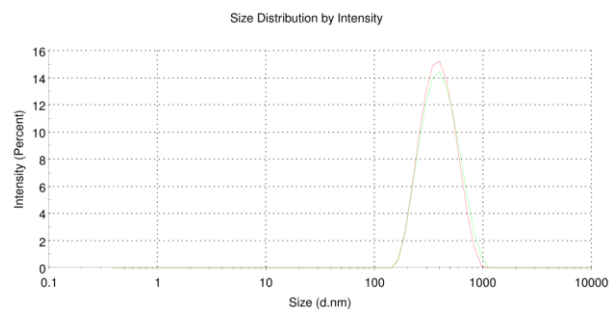
Results

Zeta Potential (mV): 19,4  
 Zeta Deviation (mV): 0,00  
 Conductivity (mS/cm): 14,4

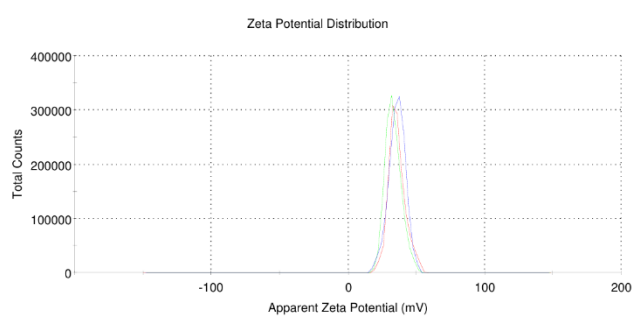
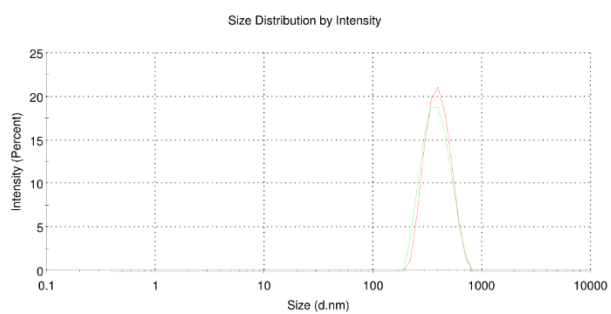
Result Good

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Peak 1:	0,00	0,0	0,00
Peak 2:	0,00	0,0	0,00
Peak 3:	0,00	0,0	0,00

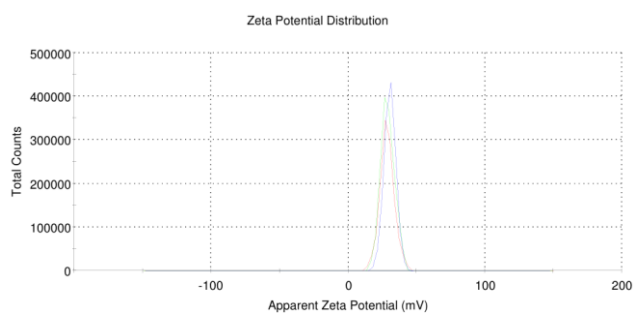
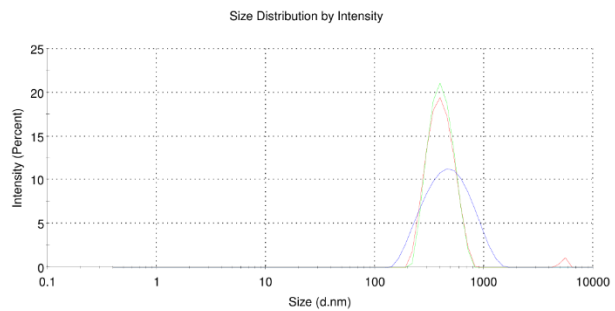
M2 pH 3



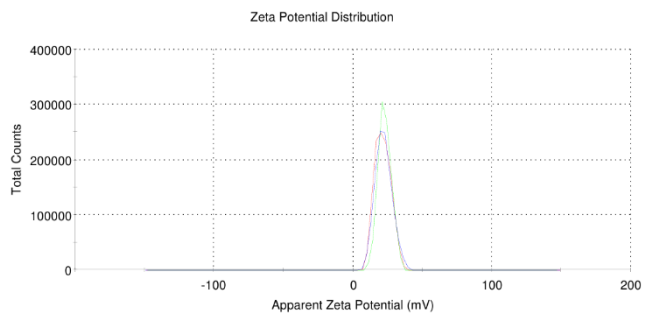
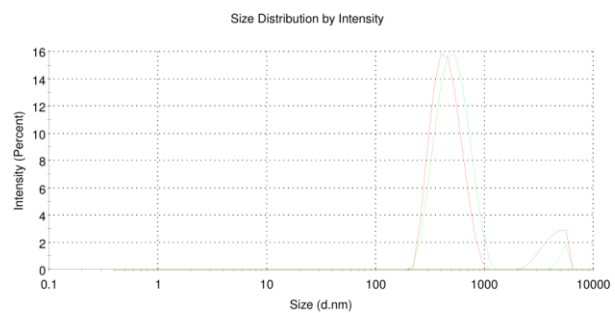
M2 pH 4



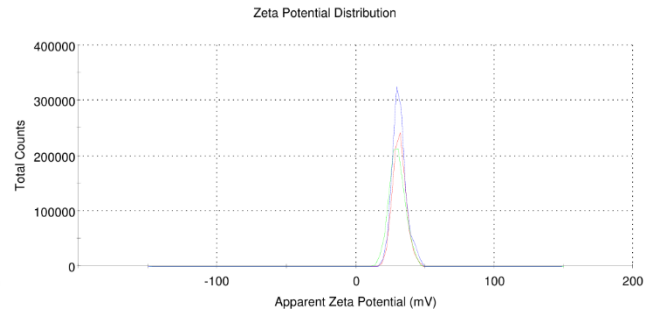
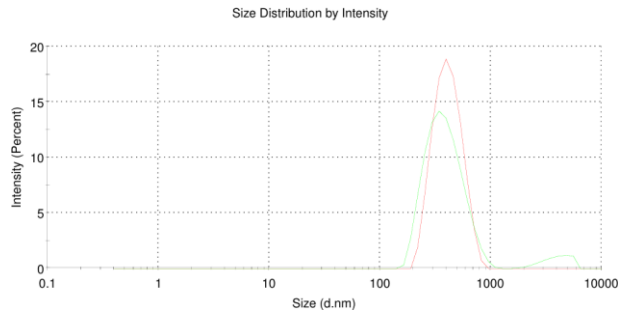
M2 pH 5



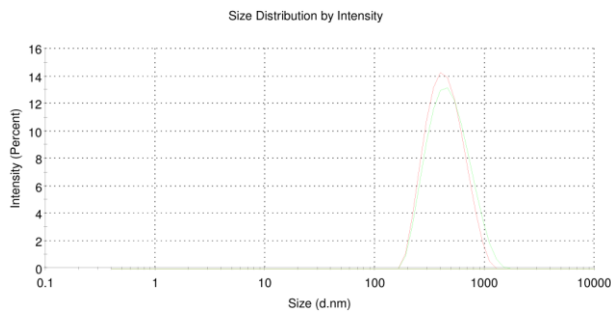
M2 pH 6



M2 pH 7.4



M2 pH 8.5

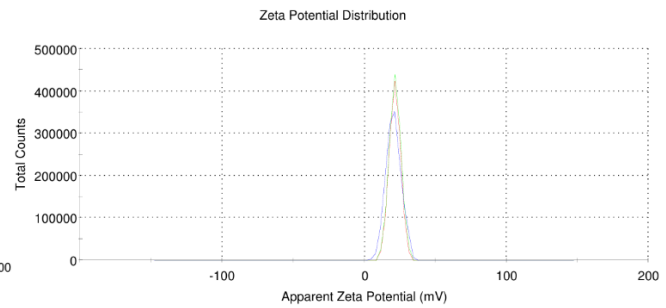
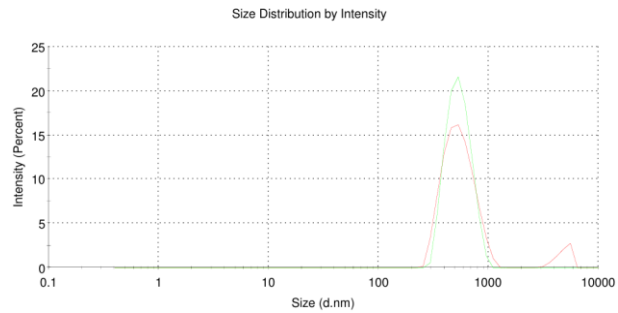


Results

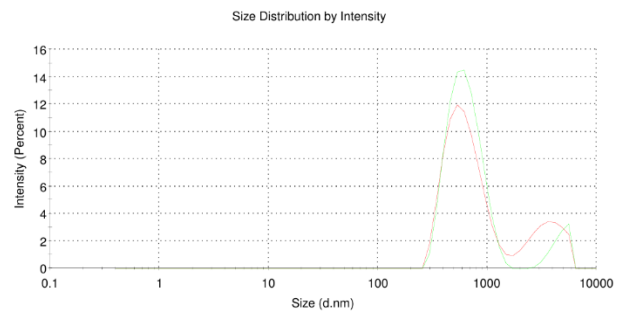
Zeta Potential (mV): -31,3  
 Zeta Deviation (mV): 0,00  
 Conductivity (mS/cm): 13,6  
 Result **Good**

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Peak 1:	0,00	0,0	0,00
Peak 2:	0,00	0,0	0,00
Peak 3:	0,00	0,0	0,00

M2 Tampón fosfato pH 7.4, I = 0.15 M



M2 Tampón acetato pH 5.0, I = 0.15 M

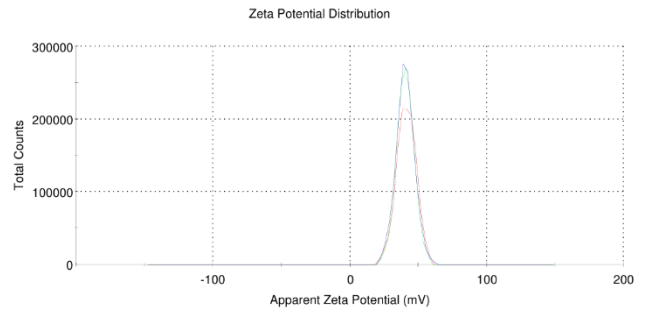
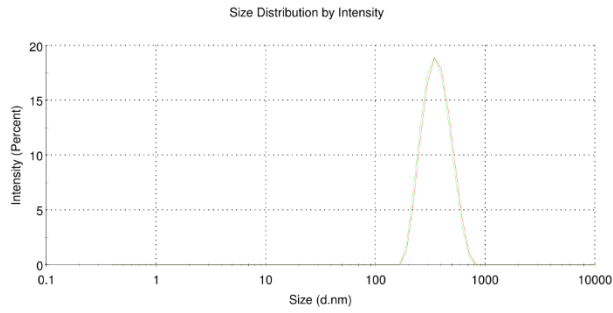


Results

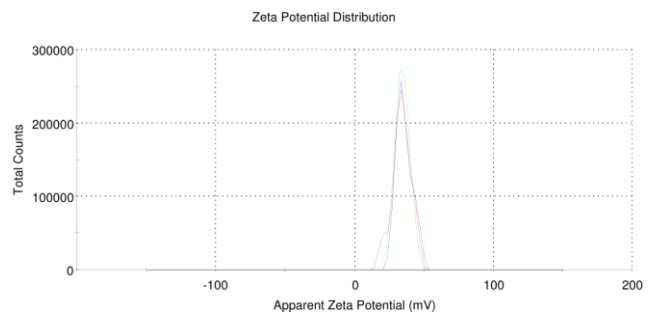
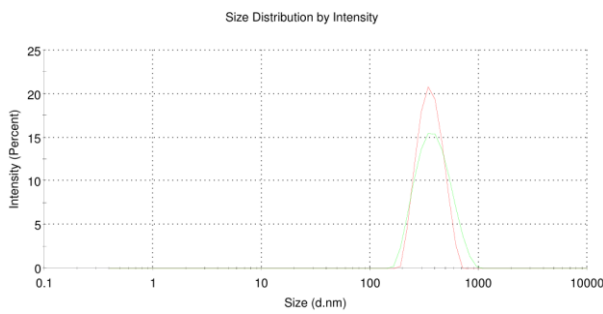
Zeta Potential (mV): 29,5  
 Zeta Deviation (mV): 0,00  
 Conductivity (mS/cm): 14,0  
 Result **Good**

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Peak 1:	0,00	0,0	0,00
Peak 2:	0,00	0,0	0,00
Peak 3:	0,00	0,0	0,00

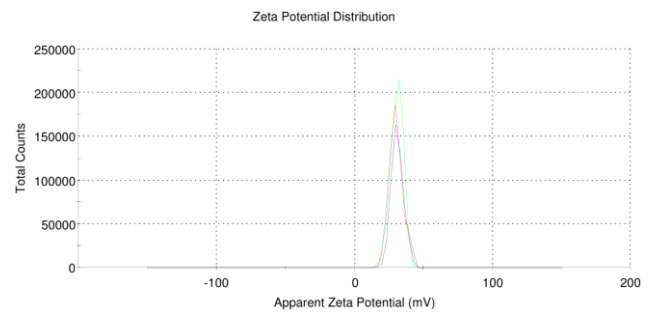
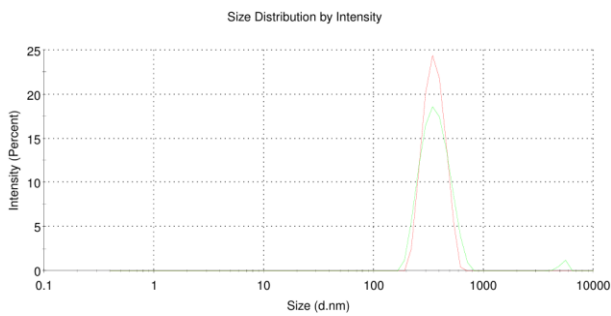
M3 pH 3



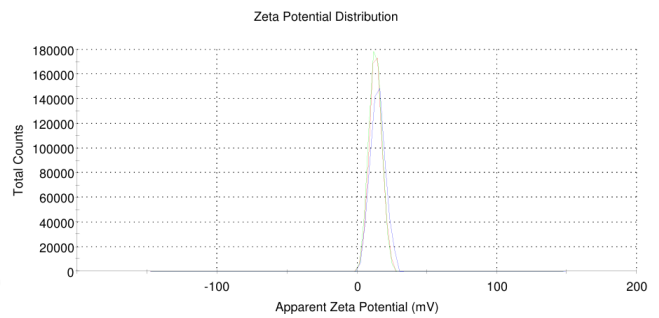
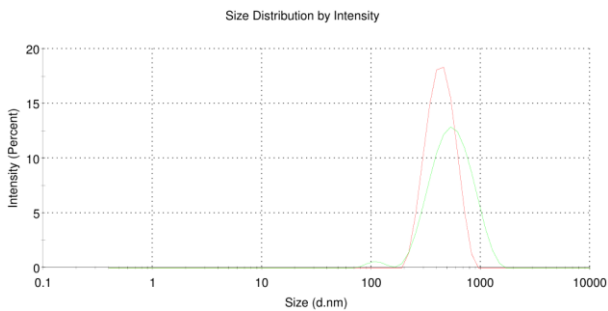
M3 pH 4



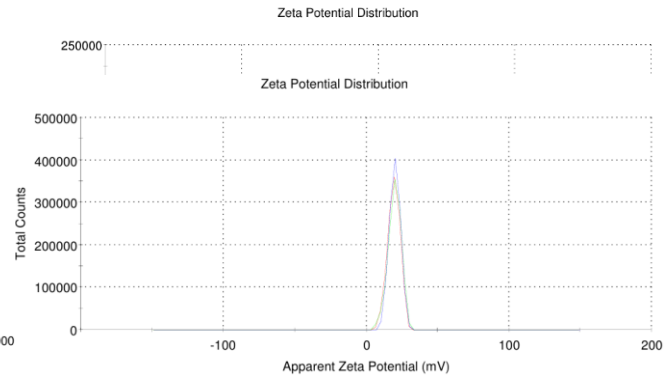
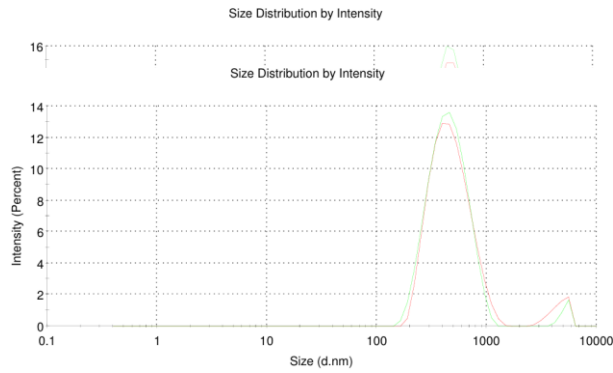
M3 pH 5



M3 pH 6

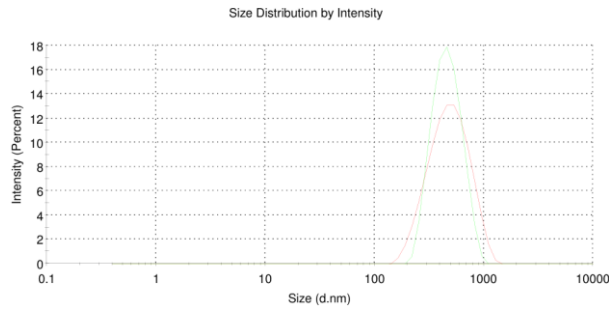


M3 pH 7.4



M3 pH 8.5

M4 Tampón fosfato pH 7.4, I = 0.15 M

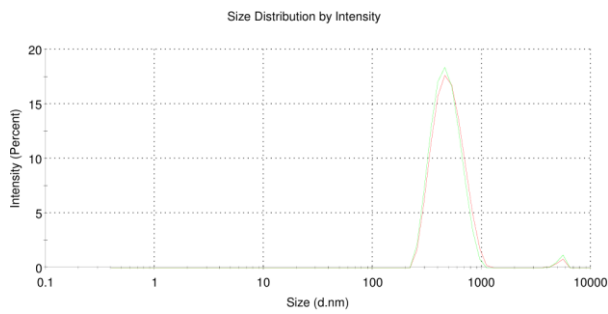


Results

Zeta Potential (mV): -31,7  
 Zeta Deviation (mV): 0,00  
 Conductivity (mS/cm): 13,5  
 Result Good

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Peak 1:	0,00	0,0	0,00
Peak 2:	0,00	0,0	0,00
Peak 3:	0,00	0,0	0,00

M3 Tampón acetato pH 5.0, I = 0.15 M



Results

Zeta Potential (mV): 28.0  
 Zeta Deviation (mV): 0,00  
 Conductivity (mS/cm): 14,4  
 Result Good

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Peak 1:	0,00	0,0	0,00
Peak 2:	0,00	0,0	0,00
Peak 3:	0,00	0,0	0,00