

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LÁMINAS METÁLICAS DE ALUMINIO Y FECRALLOY® PARA LA INCORPORACIÓN DE FASES ACTIVAS EN CATALIZADORES MONOLÍTICOS

ANDREA MÓNACO^{1,2}, YRAIDA DÍAZ^{1}, PEDRO ROSALES¹ Y JOAQUÍN L. BRITO¹*

¹ Centro de Química. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Apdo. Postal 21827. Caracas 1020A. Venezuela. E-mail: ygdiaz@ivic.gob.ve

² Instituto Universitario de Tecnología “Dr. Federico Rivero Palacio” (IUT-RC), Km. 8 Carretera Panamericana, Caracas 1040A. Venezuela. E-mail: andre_monaco@hotmail.com

Recibido: noviembre 2011

Recibido en forma final revisado: abril 2012

RESUMEN

Superficies de láminas metálicas de aluminio y FeCrAlloy® fueron modificadas para la fabricación de monolitos metálicos cilíndricos. Las láminas fueron tratadas con metodologías apropiadas para generar una capa de óxido que sirva de interfase entre la superficie del soporte monolítico y los materiales que se incorporaron. Las láminas de aluminio fueron sometidas a un proceso de anodizado utilizando ácido sulfúrico 2,6M como solución electrolítica, intensidad de corriente de 2 amp/dm², tiempos totales de tratamiento de 10 y 20 minutos y temperaturas de 25 y 30 °C. Por otra parte, las láminas de FeCrAlloy® fueron calcinadas a 800, 900 y 1000 °C por tiempos totales de tratamiento de 11, 22 y 48 horas. Durante estos procesos se produjo la migración de aluminio a la superficie las láminas. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por las técnicas de difracción de rayos-X, área superficial (BET), microscopía electrónica de barrido y análisis químico por dispersión de energías de rayos-X. La lámina de aluminio tratada por anodización con una intensidad de corriente de 2 amp/dm² y temperatura de 30 °C por 20 min generó una capa de alúmina fuertemente adherida al material como producto del tratamiento químico aplicado, mientras que la lámina de FeCrAlloy® con un tratamiento de 900 °C por 22 horas presentó las mejores características entre todos los materiales calcinados.

Palabras clave: Aluminio, Anodización, Calcinación, FeCrAlloy®, Lámina metálica, Monolitos.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ALUMINUM AND FECRALLOY® METALLIC SHEETS FOR THE INCORPORATION OF ACTIVE PHASE IN MONOLITHIC CATALYSTS

ABSTRACT

Surfaces of aluminum and FeCrAlloy® metallic sheets were modified for the manufacture of cylindrical metal monoliths. The sheets were treated with appropriate methodologies to generate an oxide layer that serves as an interface between the metal surface and the materials to be incorporated. The aluminum sheets were subjected to an anodizing process using 2,6M sulfuric acid as electrolyte solution, current of 2 amp/dm², total treatment times of 10 and 20 minutes and temperatures of 25 and 30 °C. On the other hand, FeCrAlloy® sheets were calcined at 800, 900 and 1000 °C for total treatment times of 11, 22 and 48 hours. During these processes migration of aluminum to the surfaces occurs. The materials were characterized by the techniques of X-ray diffraction, surface area (BET), scanning electron microscopy and chemical analysis by energy dispersive X-ray. The aluminum foil treated by anodizing with a current of 2 amp/dm² and 30 °C for 20 min generated a tightly adherent alúmina layer to the material as a product of this chemical treatment, while FeCrAlloy® sheet with a treatment of 900 °C for 22 hours showed the best characteristics among all the calcined materials.

Keywords: Aluminium, Anodization, Calcination, FeCrAlloy®, Metallic sheets, Monoliths.

INTRODUCCIÓN

A través del tiempo se han desarrollado diferentes tipos de catalizadores soportados en los cuales los componentes activos son depositados en un soporte de gran área superficial. Actualmente, un campo de vital interés es el empleo de soportes estructurados, tales como los monolitos. Estos materiales son estructuras rígidas tridimensionales que presentan grandes poros o canales que aseguran el paso de los fluidos con bajas pérdidas de carga, exponiéndose una gran superficie sobre la cual se puede adherir una delgada capa de catalizador con una fase activa apropiada. Los monolitos se han venido utilizando últimamente para tratar efluentes gaseosos y/o líquidos y reducir la concentración de compuestos nocivos antes de descargarlos al medio ambiente (Ávila et al. 2005). Se han empleado como catalizadores para procesos de oxidación de compuestos orgánicos volátiles, reducción catalítica selectiva de NOx y como convertidores catalíticos en los tubos de escapes de los vehículos para la eliminación de CO, SOx y NOx, entre otros. Esto se debe a que estos materiales pueden trabajar bajo condiciones de operación severas tales como: presencia de vibraciones en el sistema, altos caudales, rápidos cambios de temperatura y en ambientes corrosivos. También son capaces de cumplir con las exigencias de los procesos catalíticos ambientales en los cuales se debe producir bajas caídas de presión, tratar caudales elevados y trabajar a elevadas conversiones.

Según el tipo de material que se emplee, estas estructuras pueden ser construidas de dos formas: monolitos cerámicos ó monolitos metálicos. Los monolitos cerámicos tienden a sufrir daños mecánicos (fracturas) y a generar puntos calientes debido a su baja conductividad térmica. Por el contrario, los monolitos metálicos presentan elevada resistencia mecánica, alta conductividad lo que permite evitar la proliferación de puntos calientes y por consiguiente la desactivación del catalizador; adicionalmente exhiben espesores de pared más finos los cuales permiten mayor versatilidad en el diseño de las celdas y admiten el acceso a un número superior de sitios catalíticos, reduciéndose de esta manera las caídas de presión en el sistema.

No obstante, una de las etapas más importantes en la preparación de los catalizadores monolíticos metálicos es la fijación de la fase activa del catalizador sobre el metal; es decir, la adherencia de la película de la capa catalítica sobre la superficie del monolito; por esa razón es recomendable utilizar soportes metálicos cuyas aleaciones contengan aluminio con el fin de permitir su migración a la superficie en forma de óxido de aluminio. Para la generación de esta interfase comúnmente son empleados métodos químicos,

como el anodizado, en el caso de las láminas de aluminio (Ávila et al. 2005) y métodos térmicos, como la calcinación, para las láminas de FeCrAlloy® (Zhao et al. 2003).

El anodizado es una técnica electroquímica cuyo principio es semejante al de una celda galvánica. Se emplea para oxidar la superficie del aluminio generando una capa de alúmina superficial de protección de manera que se alcance una mayor resistencia y durabilidad. En este proceso se crea una película en la superficie de la lámina cuyo espesor es mayor en comparación a la contenida originalmente de fábrica. La protección del aluminio dependerá en gran medida del espesor de la capa formada, por lo tanto una vez realizada la anodización es posible llegar a obtener películas de óxido de aluminio con un espesor de hasta 15µm.

Durante la anodización se desarrollan, casi en simultáneo y de manera competitiva, dos procesos tales como: generación de alúmina y disolución de la alúmina formada. Varios autores (Valentini et al. 2001; Burgos et al. 2003; Sanz et al. 2009) han mostrado en la literatura especializada cómo las características texturales de la capa de alúmina generada en las superficies de láminas de aluminio sometidas a procesos de anodización dependen de variables como: efecto de agitación, tiempo, temperatura, densidad de corriente, naturaleza y concentración del electrolito seleccionado. La adecuada combinación de estos parámetros, genera capas de alúmina altamente adherentes, de texturas adecuadas, térmicamente estables y resistentes a los golpes mecánicos, por lo cual son ideales para ser utilizadas como soporte de catalizadores.

Por otra parte, en la búsqueda de procesos catalíticos más eficientes, también se han realizado trabajos en el desarrollo de nuevos sistemas estructurados empleando láminas de aleaciones férricas del tipo FeCrAl (Zhao et al. 2003; Ávila et al. 2005; Zamaro et al. 2006; Ryu et al. 2007; Barbero et al. 2008; Sánchez et al. 2009). En estos trabajos se ha reportado el uso del proceso de calcinación para generar una delgada capa superficial de alúmina producida por la segregación de óxido de aluminio a la superficie del material con el objetivo de obtener una superficie rugosa capaz de retener de manera eficiente el material catalíticamente activo para ser empleado como catalizador en diversas reacciones químicas. El uso de esos materiales permitiría favorecer fenómenos de transferencia de calor (en reacciones exotérmicas) y transferencia de masa (evita altas caídas de presión) los cuales se ven limitados en los sistemas en los que se emplean catalizadores convencionales en forma de pellets.

Sobre la base de lo anterior, el desarrollo del presente trabajo de investigación examina las condiciones más adecuadas para la generación de una interfase de contacto de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ rugosa, que permita anclar fases catalíticamente activas sobre láminas de Aluminio y FeCrAlloy® para diferentes aplicaciones industriales.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Materiales utilizados

En este trabajo fueron usadas láminas metálicas comerciales de aluminio y de FeCrAlloy®, esta última de composición: Fe = 72,8%, Cr: 22%, Al: 5%, Y: 0,1%, Zr: 0,1%.

Anodización de las láminas de aluminio

Las láminas metálicas de aluminio fueron sometidas a una etapa de lavado con agua jabonosa y humedecidas con acetona antes de ser sometidas a pre-tratamiento con hidróxido de sodio (NaOH) al 5% v/v y con ácido clorhídrico al 50% v/v con el fin de desengrasarlas y eliminar cualquier tipo de impurezas en su superficie previo al proceso de anodización (Figura 1).



Figura 1. Montaje para lavado con NaOH

Para la formación de capas superficiales de óxido de aluminio por anodizado se empleó un montaje como el mostrado en la Figura 2. El proceso de anodizado se llevó a cabo en un tanque de polipropileno empleando como electrolito una solución de ácido sulfúrico diluido a 2,6 M, variando la temperatura del baño entre 25 y 30 °C, tiempo de anodizado entre 10 y 20 minutos e intensidad de corriente entre 1 y 2 amp/dm² (Mónaco, 2009).



Figura 2. Sistema de anodización

Las condiciones de los ensayos de anodización son mostradas en la Tabla 1. La fuente de alimentación utilizada para regular la densidad de la corriente fue una fuente de poder marca DC Regulated Power Supply modelo GP3005-3 con capacidad para operar entre 0 y 30 V y de 0 a 10 A (Figura 2). La corriente necesaria para la electrólisis fue calculada sobre la base de la superficie de las piezas, es decir, se suministró un flujo de corriente entre 1 y 2 amperios por dm² con un voltaje de 12-14 V aproximadamente (Burgos et al. 2003).

Tabla 1. Parámetros evaluados en los ensayos de anodización

Temperatura (°C)	Intensidad (amp/dm ²)	Tiempo (min)
25	1	10
25	2	10
25	1	20
25	2	20
30	1	10
30	2	10
30	1	20
30	2	20

El aluminio fue fijado en el ánodo con soportes y se colocó entre dos hileras de láminas de aluminio alineadas paralelamente y conectadas al cátodo. Inmediatamente después del anodizado las piezas fueron lavadas con agua destilada, y posteriormente fueron secadas a 25 °C durante 1 h.

Calcinación de FeCrAlloy®

Las láminas de FeCrAlloy® se sometieron a calcinación bajo las condiciones experimentales mostradas en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros evaluados en los ensayos con FeCrAlloy®

Tiempo (h)	Temperatura (°C)
22	800
22	900
22	1000
11	900
48	900

Los procesos de calcinación se llevaron a cabo en una mufla marca Felisa modelo FE-340 bajo atmósfera de aire estático y a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar las temperaturas finales de tratamiento de 800, 900 y 1000 °C durante 11, 22 y 48 horas, de acuerdo a lo especificado en la Tabla 2.

Caracterización

Las fases cristalográficas fueron determinadas a partir de patrones de difracción de rayos X (DRX), obtenidos en un equipo Siemens D-5005 con radiación Cu-K α y rango de barrido de 30° a 90°. Para determinar las características texturales, las láminas previamente desgasificadas fueron analizadas en un equipo de adsorción de gases marca Micromeritics, modelo ASAP 2010. Las medidas de área superficial fueron calculadas por el método BET. Para los análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) se utilizó un microscopio electrónico de barrido Phillips XL-30. Las muestras analizadas por MEB fueron previamente recubiertas con oro en un vaporizador iónico Baltec SCD-050. El análisis químico elemental por dispersión de energías de rayos X (EDX) se realizó en un analizador de energías dispersivas de rayos-X EDAX acoplado al microscopio de barrido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 3 se presentan los patrones DRX de las láminas de aluminio empleadas en la manufactura de los monolitos metálicos. La Figura 3(a) muestra el difractograma de la lámina de aluminio sin tratar con el objetivo de tener sus señales como referencia antes de someterla al proceso de anodización. Adicionalmente, se presentan en las Figuras

3(b), (c) y (d) los DRX de las láminas de aluminio luego de ser sometidas al proceso de anodizado, para evaluar el efecto de la variación del tiempo de anodizado (Figuras 3(b) y (d)) y la temperatura de anodización (Figuras 3(c) y (d)) en la formación de nuevas fases en su estructura.

La determinación de las fases presentes en todos los difractogramas se realizó por comparación con los patrones de difracción publicados en la base de datos Powder Diffraction File del International Center for Diffraction Data.

En este sentido, el empleo de la base de datos permitió identificar las señales presentes en el difractograma de la figura 3(a) por medio de la tarjeta JCPDS 04-0787 asignada a la fase de aluminio metálico. En las Figuras 3 (b), (c) y (d) es posible visualizar la ausencia de cambios importantes de la ubicación de las reflexiones presentes en todas las muestras analizadas, independientemente de la variación en los parámetros de anodización realizados.

No obstante, los leves desplazamientos en la posición de los picos en comparación con los mostrados por el patrón de la lámina de aluminio sin tratar (Figura 3(a)) se pudieran relacionar con la generación de una delgada capa de γ -Al₂O₃ amorfa en la superficie de las láminas, como ha sido reportado en trabajos previos por Burgos et al. 2003, producto de los procesos de anodizado aplicados.

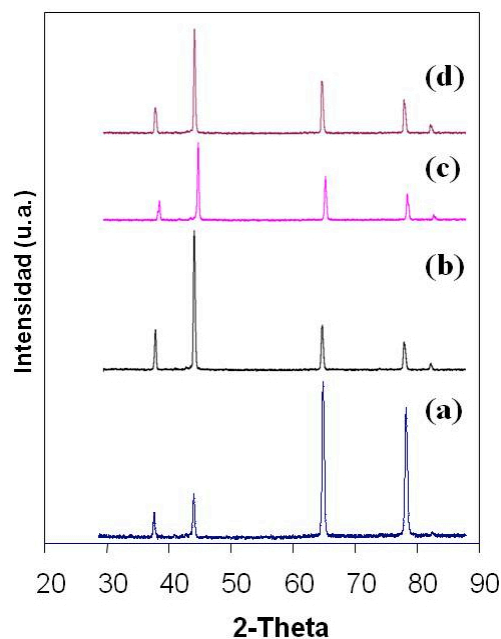


Figura 3. Patrones de difracción DRX de las láminas de Aluminio. (a) lámina sin tratamiento, (b) 10 min, 2 amp/dm² a 25 °C, (c) 20 min, 2 amp/dm² a 30 °C, (d) 20 min, 2 amp/dm² a 25 °C

Por ende, es posible plantear que los análisis realizados por DRX sugieren que la superficie de las láminas de aluminio pudieron ser modificadas de alguna manera a pesar de que la técnica, tal como se empleó, no logra resolver eficientemente los patrones de difracción como para identificar adecuadamente a la nueva fase, posiblemente esto es debido a que los tratamientos fueron dirigidos hacia la superficie y no a la masa de la lámina y DRX no es una técnica superficial.

La Figura 4 muestra los patrones de difracción DRX de las láminas metálicas de FeCrAlloy® sin tratar y tratadas bajo diferentes condiciones de temperatura y tiempo de calcinación.

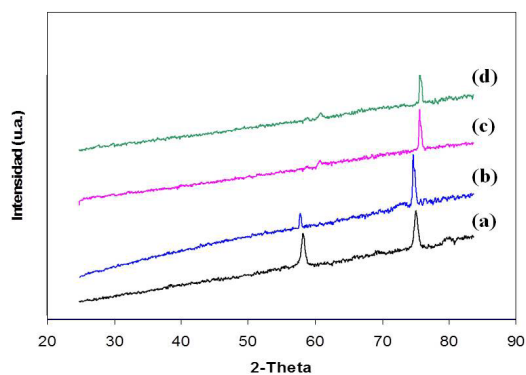


Figura 4. Patrones de difracción DRX de láminas de FeCrAlloy®. (a) lámina sin tratamiento, y calcinadas a (b) 800 °C por 22 h, (c) 900 °C por 11 h, (d) 900 °C por 22 h

En la Figura 4(a) se presenta el difractograma de la lámina de FeCrAlloy® sin tratamiento previo, en donde se observa las características originales con las que fue suministrada por la fábrica. Para la identificación de las fases presentes en este material, inicialmente fueron tomados como referencia los principales compuestos contenidos en las láminas de FeCrAlloy®, y se realizaron comparaciones con las tarjetas de fases puras de hierro, cromo y aluminio; siendo la tarjeta JCPDS 85-1410 asignada al hierro metálico (Fe) la que presentó mayor semejanza tanto en la posición como en la intensidad de los picos presentes a ángulos 2Theta de 63,96° y 81,11°, demostrando así que el patrón obtenido corresponde a un sistema cúbico centrado en las caras.

De igual manera, las Figuras 4(b), (c) y (d) muestran los DRX de las láminas de FeCrAlloy® luego de ser calcinadas a 800 °C por 22 h (Figura 4(b)), 900 °C por 11 h (Figura 4(c)) y 900 °C por 22 h (Figura 4(d)), respectivamente. Se

estudió la influencia de la temperatura de calcinación (800 y 900 °C) en los casos de las Figuras 4(b) y (d), y del tiempo de calcinación (11 y 22 h a 900°C) en los patrones de las Figuras 4(c) y 4(d).

Es posible apreciar la similitud existente entre la señal presente a 63,9° en los difractogramas de todas las muestras calcinadas y el de la Figura 4(a). La misma se encuentra relacionada a la señal de hierro metálico proveniente de la aleación de la lámina en la cual el hierro se encuentra como elemento mayoritario. Adicionalmente, es importante acotar que las señales presentes en el patrón de la lámina de la Figura 4(b) son similares a la del FeCrAlloy® original a pesar de haber sido calcinada a 800 °C por 22 h. En el mismo no se observan nuevas fases sino una variación en la intensidad de los picos de Fe. Lo anterior puede ser atribuido a un cambio en la morfología del material que trae como consecuencia variaciones en las intensidades de los picos producto del tratamiento térmico aplicado.

No obstante, al someter los materiales a un proceso de calcinación a 900 °C a diferentes tiempos de tratamientos (Figuras 4(c) y (d)) se observa la aparición de otro pico alrededor de 66,50° 2Theta producto de la generación de una nueva fase, señalada en la figura N° 4, posiblemente relacionada con la migración de aluminio a la superficie en forma de alúmina según la tarjeta JCPDS 75-0787 (Al₂O₃), llevando a deducir que los tratamiento de calcinación a 900 °C fueron los que lograron una adecuada modificación de la superficie del material.

Área superficial (método BET)

Los valores de área superficial específica (ASE) determinados por el método de BET de las láminas metálicas de aluminio y FeCrAlloy® son mostrados en las Tablas 3 y 4, respectivamente. Nótese que las desviaciones experimentales obtenidas están entre el 10 y 20% del valor medido, correspondiente a lo esperado para esta técnica, a pesar de los valores relativamente bajos de área superficial.

Tabla 3. Medidas de área superficial de las láminas metálicas de aluminio

Temperatura (°C)	Intensidad (amp/dm ²)	Tiempo (min)	ASE (m ² /g)
sin tratar			2,2±0,2
25	1	10	2,4±0,1
25	2	10	2,7±0,2
25	1	20	7,5±0,2
25	2	20	9,7±0,2
30	1	10	5,3±0,1

Temperatura (°C)	Intensidad (amp/dm ²)	Tiempo (min)	ASE (m ² /g)
30	2	10	5,2±0,1
30	1	20	5,8±0,2
30	2	20	6,1±0,7

Como puede observarse en la Tabla 3, los valores de área superficial de las láminas metálicas de aluminio sin tratar y tratadas por anodización se encuentran en el orden de 2 a 10 m²/g. La secuencia en el orden de magnitud pareciera estar influenciado en primer lugar por la temperatura de tratamiento (25 y 30 °C) seguido por la influencia del tiempo de tratamiento (10 y 20 min) sobre este parámetro. Así las láminas tratadas a 25 °C y 20 min son las que presentan las mayores medidas de área superficial. En general, se evidencia que a una intensidad de corriente mayor de 1 amp/dm² se observa que se genera un mayor número de poros a nivel superficial de las láminas, que originan un incremento en el área superficial.

De igual manera en la Tabla 4 se presentan las medidas de área por BET de las láminas de FeCrAlloy®.

Tabla 4. Medidas de área superficial de las láminas metálicas de FeCrAlloy®

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	ASE (m ² /g)*
sin tratar		7,9±1,6
22	800	7,4±1,5
22	900	9,3±0,8
22	1000	22,8±3,6
11	900	8,4±0,6
48	900	14,7±1,6

En el caso de las láminas de FeCrAlloy® los valores de ASE por el método BET (Tabla 4) se encuentran en el rango de 7 a 23 m²/g. Tanto en las láminas de aluminio como en las de FeCrAlloy® (sin tratar y tratadas de 800 a 1000 °C por 22h) se puede observar la influencia de la temperatura del tratamiento aplicado sobre el área superficial. Adicionalmente, se estudió la influencia del tiempo de tratamiento sobre las medidas texturales de las láminas de FeCrAlloy®, encontrándose que al aumentar el tiempo de calcinación a 900 °C, se observa un efecto directamente proporcional en el área superficial generada, en el orden 48 h > 22 h > 11 h. Los resultados anteriores muestran que las láminas tratadas química o térmicamente generan material en sus superficies que presentan valores de

ASE con potencialidades para ser empleadas como soporte para anclar una fina capa de catalizador que pueda ser usado en diversas reacciones catalíticas altamente exotérmicas como, por ejemplo, la hidrodesulfuración de tiofeno (HDS) donde las láminas metálicas permitirían favorecer los fenómenos de transferencia de calor en el sistema, evitando la rápida desactivación de los catalizadores anclados como consecuencia de la generación de puntos calientes en su estructura

Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Energía dispersiva de Rayos-X (EDX)

La caracterización por microscopia electrónica de barrido ha posibilitado el estudio de la morfología de la superficie de las láminas metálicas de aluminio y FeCrAlloy® antes de ser tratadas y luego de los tratamientos químicos y térmicos de anodización y calcinación aplicados a cada uno de estos materiales. Los mismos fueron complementados con análisis químicos semicuantitativos realizados con el uso de la técnica de energía dispersiva de rayos-X que se encuentra acoplada al microscopio electrónico de barrido, los cuales permitieron determinar los porcentajes en peso y porcentajes atómicos de los elementos presentes en las láminas.

Láminas de aluminio

La caracterización realizada por MEB y EDX a las láminas de aluminio sin tratamiento previo es mostrada en la Figura 5 (a) y (b), respectivamente.

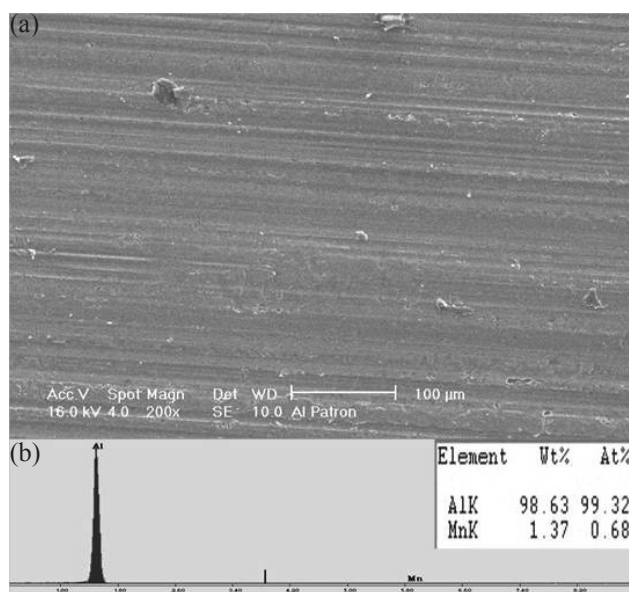


Figura 5. Lámina de Aluminio sin tratamiento. (a) Micrografía MEB, (b) Análisis químico por EDX

La micrografía de la Figuras 5(a) obtenida a partir de la lámina de aluminio original, es decir, sin tratamiento previo, presenta características de un material con una morfología homogénea y una superficie bastante lisa. El análisis por dispersión de rayos-X (Figuras 5(b)) muestra al aluminio con un 98,63% como el compuesto presente en mayor proporción. El aluminio se encuentra acompañado, en menor proporción, por un segundo componente identificado como manganeso con un porcentaje en peso de 1,37 % en peso que es originario de la aleación de la lámina.

El efecto de las condiciones del anodizado en las propiedades texturales de las láminas de aluminio es mostrado en las Figuras 6, 7 y 8. En tal sentido, las Figuras 6(a) y 6(b) presentan la micrografía MEB y análisis químico EDX que se realizó a la lámina de aluminio con un tratamiento de anodizado por 10 min, a 2 amp/dm² de densidad de corriente y 25 °C de temperatura.

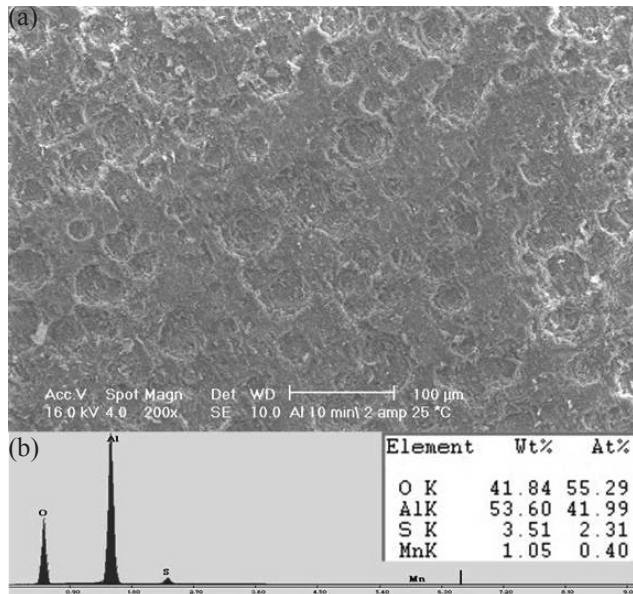


Figura 6. Lámina de aluminio anodizada por 10 min, 2 amp/dm² y 25 °C.
(a) Micrografía MEB, (b) Análisis químico por EDX

En la micrografía mostrada en la Figura 6(a) se puede visualizar un cambio cualitativo a nivel superficial en comparación con la lámina sin tratamiento previo (Figura 5(a)), donde se muestra la aparición de una serie de poros generados de forma homogénea a nivel superficial. En el análisis por EDX (Figura 6(b)) se observa la presencia de un pico que representa al oxígeno con un porcentaje en peso de 41,84 %, mientras que el pico de aluminio disminuye su contenido en comparación con la lámina original a un porcentaje de 53,60 %. También es importante tomar en consideración al pico de manganeso con un 1,05 % en comparación con el 1,37% con el que se había reportado

en el material original; así como la presencia de un pico identificado como de azufre con un porcentaje de 3,51 % el cual es atribuido a residuos provenientes de la solución electrolítica de ácido sulfúrico empleada durante el proceso de anodizado y que no fue totalmente removida durante los lavados que se realizaron en la etapa previa al proceso de anodización. Tanto la micrografía como el análisis por EDX evidencian la formación de una capa de óxido de aluminio en la superficie de las láminas de aluminio luego del proceso de anodizado.

En la Figura 7(a) y (b) se presentan la micrografía MEB y análisis químico por EDX que se realizó a la lámina de aluminio sometida a un tratamiento de anodizado por 20 min, con 2 amp/dm² de densidad de corriente y 25 °C de temperatura con el fin de realizar una comparación de la influencia de estos parámetros sobre las características texturales de la superficie de la lámina.

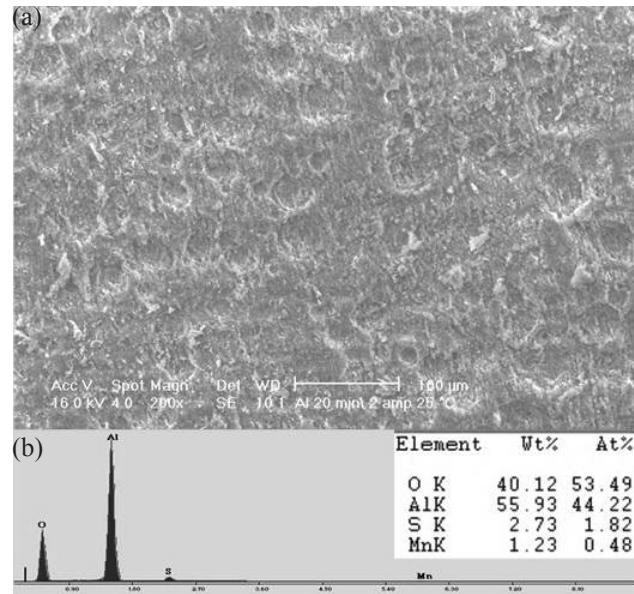


Figura 7. Lámina de aluminio anodizada por 20 min, 2 amp/dm² y 25 °C.
(a) Micrografía MEB, (b) Análisis químico por EDX

Al realizar el estudio del aumento en el tiempo de anodizado de 10 a 20 minutos, el análisis por MEB permitió observar una disminución en la cantidad de poros. No obstante, también se evidenció un aumento en los tamaños de los poros a nivel superficial de la lámina de aluminio posiblemente producto de la disolución de la alúmina generada en sus paredes, lo que se encuentra relacionado al mayor tiempo de exposición del material en el medio electrolítico. Por EDX se observó una disminución poco significativa en el porcentaje en peso de oxígeno de 41,84 a 40,12 % con el aumento en el tiempo de anodizado, así como un incremento de 53,60 a 55,93 % para el aluminio;

lo cual sugiere que a mayor tiempo de anodización sería menor la cantidad de óxido de aluminio formado en la superficie, confirmando lo visualizado por MEB. Se sigue observando manganeso y el pico de azufre se muestra con un porcentaje en peso menor, en el orden de 2,73 %.

Por otra parte, en la Figura 8(a) y (b) se presentan la micrografía MEB y análisis químico EDX que se realizó a la lámina de aluminio con un tratamiento de anodizado por 20 min, a 2 amp/dm² y 30 °C de temperatura.

En la misma se analiza la influencia de la temperatura de anodizado en la generación de la capa de alúmina en la superficie de la lámina de aluminio. En la Figura 8 se presenta la MEB de la lámina de aluminio anodizada bajo una temperatura de 30 °C.

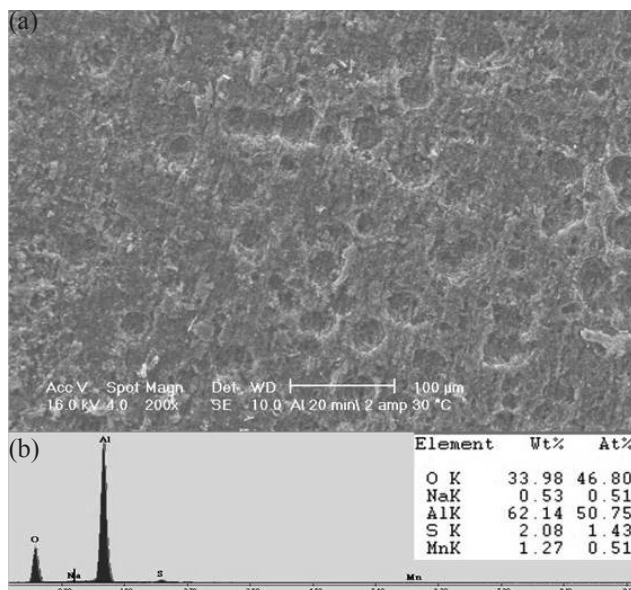


Figura 8. Lámina de aluminio anodizada por 20 min, 2amp/dm² y 30 °C. (a) Micrografía MEB, (b) Análisis químico por EDX

La MEB de la Figura 8(a) muestra una pérdida en la rugosidad de la superficie del material, en comparación con la lámina anterior (Figura 7(a)), la misma podría estar relacionada con la generación de menor cantidad de alúmina junto a la mayor disolución de la alúmina generada. Los resultados de EDX de los picos de oxígeno y aluminio muestran porcentajes en peso de 33,98% y 62,14 %, respectivamente (Figura 8(b)); confirmando la disminución de la capa de óxido de aluminio creada a nivel superficial producto del tratamiento de anodizado aplicado. El pico de azufre originado por los residuos de solución electrolítica que se mantuvo en el orden del 2,08 % y del 1,27 % para el manganeso de la aleación de la lámina de aluminio, así

como la presencia de Sodio (Na) el cual es atribuida a los lavados que se realizaron en la etapa previa al proceso de anodización.

Al realizar una comparación de los resultados presentados anteriormente, tomando en cuenta la influencia de la temperatura y tiempo de anodizado, se puede concluir que la lámina de aluminio que presentó la capa de alúmina superficial con morfología y composición adecuadas para la incorporación de fases activas, presentando además la mayor área superficial (Tabla 3), fue la producida mediante un proceso de anodizado empleando condiciones de 20 min de tiempo, 2amp/dm² de intensidad de corriente y 25 °C de temperatura.

Láminas de FeCrAlloy®

En la Figura 9 se presentan las micrografía MEB (9(a)) y análisis EDX (9(b)) realizados a la lámina de FeCrAlloy® sin tratamiento previo.

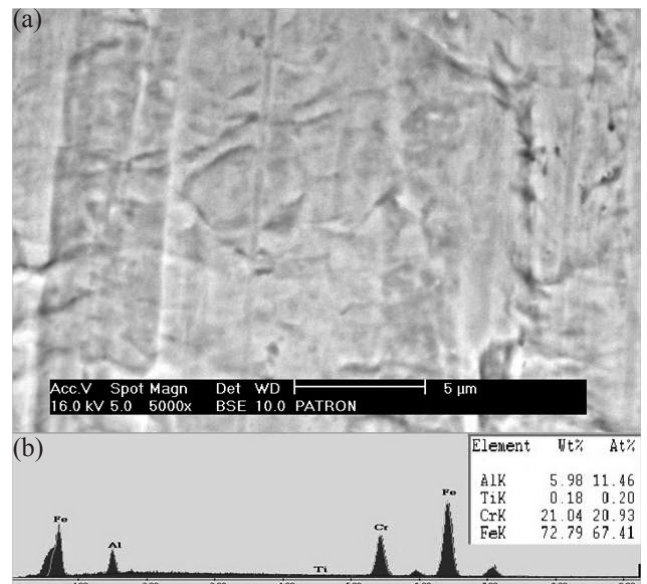


Figura 9. Lámina de FeCrAlloy® sin tratamiento previo. (a) Micrografía MEB, (b) Análisis químico por EDX

La Figura 9(a) muestra la superficie de la lámina de FeCrAlloy® original en la cual se puede apreciar que la imagen presenta una superficie con aspecto uniforme sin modificación alguna. Así mismo, mediante el análisis de energía dispersiva de rayos-X (EDX) presentado en la Figura 9(b) se pudo conocer la composición química de la misma. En la Tabla se observó la presencia en porcentaje en peso de 72,79 % de hierro, 21,04 % de cromo, 5,98 % de aluminio y trazas de otros elementos, como el Ti que al ser comparados con los valores de la composición del FeCrAlloy® reportada por la Goodfellow (Fe72,8/Cr22/

Al 5/Y 0,1/Zr 0,1) es posible apreciar la similitud de los valores, asegurando de esta manera la excelente calibración del analizador EDX acoplado al microscopio empleado en los análisis y confirmando que el material empleado en este trabajo es el mismo recomendado por la literatura (Zhao et al. 2003; Ávila et al. 2005; Zamaro et al. 2006; Ryu et al. 2007; Barbero et al. 2008; Sánchez et al. 2009).

En la Figura 10 se presenta la micrografía MEB (Figura 9(a)) y análisis químico por EDX (Figura 10(b)) realizados a la lámina de FeCrAlloy® luego de un tratamiento de calcinación a una temperatura de 900 °C por 22 horas.

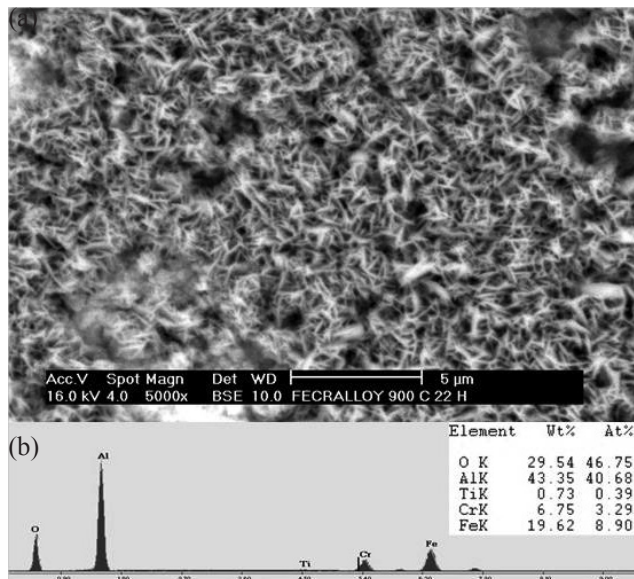


Figura 10. Lámina de FeCrAlloy® calcinado a 900°C por 22 horas. (a) Micrografía MEB, (b) Análisis químico por EDX

La imagen presentada en la Figura 10(a) permite visualizar la morfología de la lámina de FeCrAlloy® después del tratamiento de calcinación indicado. En la misma se puede apreciar la generación de una capa homogénea, presumiblemente de óxido de aluminio según lo reportado previamente por DRX, con microcristales en forma de filamentos en la superficie de la lámina. Por EDX (Figura 10(b)) se determinó un porcentaje en peso de oxígeno de 29,54 %, y un aumento en porcentaje en peso del aluminio hasta 43,35 % con relación al 5,98% mostrado en el EDX de la lámina sin tratar (Figura 9(b)), confirmando la formación del óxido de aluminio y la migración de este último elemento hacia la superficie. De igual manera, el análisis químico realizado muestra los porcentajes del resto de los constituyentes de la lámina de FeCrAlloy® con un porcentaje en hierro del 19,62 % y cromo de 6,35%, respectivamente, valores que deberían permanecer constantes, independientemente del tratamiento térmico

aplicado, debido a que no existe migración de estos elementos a la superficie de las láminas. La variación observada puede atribuirse a enmascaramiento de esos elementos debido al espesor de la capa de alúmina generada. Nótese que la relación Fe/Cr antes del tratamiento es 3,8; mientras que después de ese tratamiento es 3,1; lo que indica un ligero enriquecimiento en el contenido de cromo.

En las Figuras 11(a) y (b) se presentan la micrografía MEB y el análisis químico EDX que se realizó a la lámina de FeCrAlloy® con un tratamiento de calcinación bajo una temperatura de 1000 °C por 22 horas.

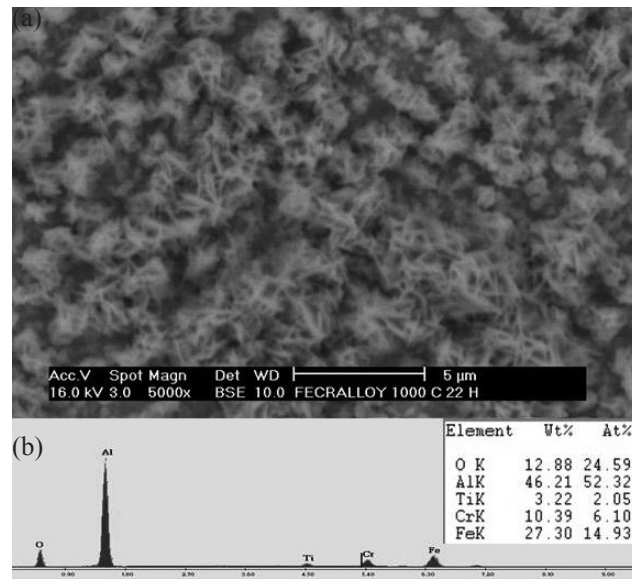


Figura 11. Lámina de FeCrAlloy® calcinado a 1000°C por 22 horas. (a) Micrografía MEB, (b) Análisis químico por EDX

En la micrografía de la Figura 11(a) se observan los microcristales de alúmina formados, que al aumentar la temperatura de calcinación de 900 a 1000°C presentan una menor definición que los mostrados en la figura N°10(a), sin embargo se sigue apreciando la homogeneidad de la capa de óxido de aluminio creada en la superficie de la lámina como consecuencia del tratamiento térmico aplicado. Con el aumento de la temperatura de calcinación el análisis de EDX reportó una disminución en la cantidad de oxígeno de 29,54 a 12,88 % y un aumento de 43,35 a 46,21% en el porcentaje en peso del aluminio, lo cual se traduce en que a medida de que aumente la temperatura de calcinación se genera una menor cantidad de óxido de aluminio a nivel superficial, es decir, una capa más delgada de alúmina. Los elementos, como el hierro y el cromo, se encuentran en 27,30 % y 10,39 %, respectivamente, con una relación Fe/Cr = 2,6; de nuevo indicando un enriquecimiento superficial del contenido de cromo y confirmando que la generación

de una capa más delgada da lugar a que el EDX analice una mayor cantidad de muestra de la matriz de la lámina de FeCrAlloy®. No obstante, este resultado sólo muestra que la variación se debió a la alta temperatura a la que estuvo expuesta la lámina durante su calcinación.

Las Figuras 12(a) y (b) muestran la micrografía MEB y el análisis químico EDX que se realizó a la lámina de FeCrAlloy® con un tratamiento de calcinación a una temperatura de 900 °C por un tiempo de 48 horas.

La micrografía MEB de la Figura 12(a) muestra la influencia de un mayor tiempo de exposición de la lámina de FeCrAlloy® al tratamiento de calcinación en comparación con los resultados mostrados en la figura N°10(a).

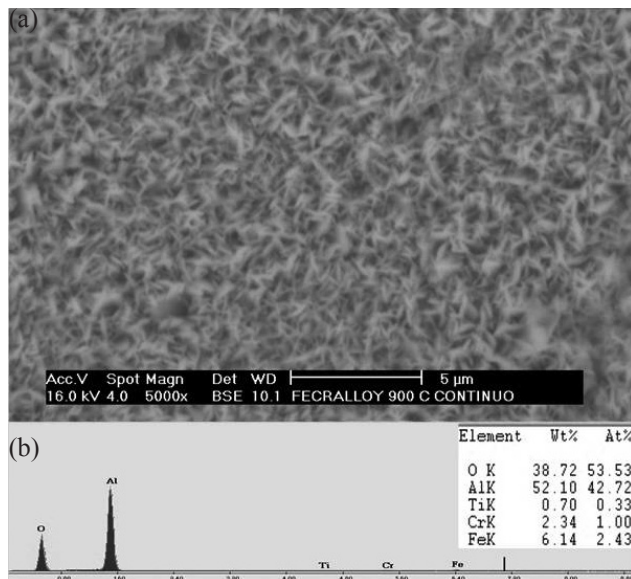


Figura 12. Lámina de FeCrAlloy® calcinado a 900°C por 48 horas. (a) Micrografía MEB, (b) Análisis químico por EDX

En la micrografía de la Figura 12(a) es posible observar como los microcristales de alúmina aumentaron en cantidad, afectando de esta manera la definición de la imagen, pero manteniéndose la homogeneidad de la capa de óxido de aluminio formada. Por otra parte, los resultados de EDX reportan un porcentaje de 38,72% en oxígeno y de 52,10 % para el aluminio. Mientras que los porcentajes en peso del hierro y el cromo disminuyen a 6,14 % y 2,34 %, respectivamente. Esto corresponde a una relación Fe/Cr = 2,6; igual a la obtenida para los resultados mostrados en la Figura 11(b). La disminución aparente del contenido de estos metales demuestra que el aumento del tiempo de calcinación da lugar a la generación de una capa de interfase de mayor espesor de alúmina.

Por lo tanto, según los resultados de MEB y EDX la lámina de FeCrAlloy® calcinada a 900 °C por 22 h es la que posee el mayor potencial para favorecer la incorporación del catalizador con una adecuada adherencia a la lámina debido a la excelente definición de los microcristales de alúmina que aportan una elevada rugosidad a su superficie, la cual en este caso posee un área superficial intermedia entre la lámina original y las sometidas a mayor temperatura o tiempo más prolongado de calcinación (Tabla 4)

CONCLUSIONES

- Se logró modificar las superficies de láminas metálicas de FeCrAlloy® y aluminio, formando una capa de interfase de óxido de aluminio potencialmente adecuada para la incorporación de catalizadores a dichas superficies.
- Se determinó que el análisis por difracción de rayos-X no es el método más adecuado para la caracterización de las láminas debido a que esta técnica, de la forma que se empleó, no posee la apreciación necesaria para detectar cambios en las superficies.
- La técnica de microscopía electrónica de barrido acoplada con dispersión de energías de rayos-X fue la más apropiada de las técnicas estudiadas para realizar los análisis de caracterización de las modificaciones obtenidas a nivel superficial de las láminas metálicas.
- Los mejores resultados para la generación de la interfase en la lámina de aluminio se lograron con el anodizado por un tiempo de 20 min, una densidad de corriente de 2 amp/dm² y una temperatura de 25 °C; mientras que para la lámina de FeCrAlloy® se obtuvieron con la calcinación a 900 °C por 22 horas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el apoyo técnico de Carlos Bastidas (DRX) y Gustavo Castro (MEB).

REFERENCIAS

- ÁVILA, P., MONTES, M., MIRÓ, E. (2005). Monolithic reactors for environmental applications. A review on preparation technologies. Chemical Engineering Journal, 109: pp. 11-36.
- BARBERO, B., COSTA-ALMEIDA, L., SANZ O., MORALES, M., CADUS, L., MONTES, M. (2008). Washcoating of metallic monoliths with a MnCu catalyst for catalytic combustion

of volatile organic compounds. *Chemical Engineering Journal*. 139: pp. 430–435.

Base de datos Powder Diffraction File of the Internacional Center for Diffraction Data. Newtown. Square, P.A. (1999).

BURGOS, N., PAULIS, M., MONTES, M. (2003). Preparation of Al₂O₃/Al monoliths by anodisation of aluminium as structured catalytic supports. *Journal of Materials Chemistry* 13: pp. 1458–1467.

MÓNACO, A. (2009). Estudios preliminares para la preparación y caracterización de superficies de láminas metálicas. Informe de Pasantía no publicado, Instituto Universitario de Tecnología Dr. Federico Rivero Palacios, Caracas Venezuela.

RYU, J., LEE, K., LA, B., KIM, H., YANG, J., JUNG, H. (2007). Ni catalyst wash-coated on metal monolith with enhanced heat-transfer capability for steam reforming. *Journal of Power Sources*. 171: pp. 499–505.

SÁNCHEZ, J., GONZÁLEZ, O., MONTES, M., TONETTO, M., DAMIANI, D. (2009). Pd/Al₂O₃-cordierite and Pd/ Al₂O₃-Fecralloy monolithic catalysts for the hydrogenation of sunflower oil. *Catalysis Communications*. 10: pp. 1446–1449.

SANZ, O., MARTÍNEZ, L.M., ECHAVE, F.J., DOMÍNGUEZ, M.I., CENTENO, M.A., ODRIÓZOLA, J.A., MONTES, M. (2009). Aluminium anodisation for Au-CeO₂/ Al₂O₃-Al monoliths preparation. *Chemical Engineering Journal* 151: pp. 324–332.

VALENTINI, M., GROPPI, G., CRISTIANI, C., LEVI, M., TRONCONI, E., FORZATTI, P. (2001). The deposition of γ -Al₂O₃ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts. *Catalysis Today*. 69: pp. 307–314.

ZAMARO, J.M., ULLA, M.A., MIRÓ, E. (2006). Improvement in the catalytic performance of In-mordenite through preferential growth on metallic monoliths. *Applied Catalysis A: General*. 308: pp. 161–171.

ZHAO, S., ZHANG, J., WENG, D., WU, X. (2003). A method to form well-adhered γ -Al₂O₃ layers on FeCrAl metallic supports. *Surface and Coatings Technology*, 167: pp. 97-105.