

Anodizado y coloreado de obras de arte de aluminio y sus aleaciones utilizando ácido sulfúrico de baterías agotadas

Anodized and colored art works of aluminum and its alloys, using exhausted sulfuric acid from batteries

MSc. Ramón Lagos^I; Dr. Juan Camus^{II}

rlagos@upla.cl, jcamus@upla.cl

^I *Departamento de Física. Universidad de Playa Ancha. Valparaíso. Chile,*
^{II} *Departamento de Química. Universidad de Playa Ancha. Valparaíso. Chile.*

Recibido: 7 de noviembre de 2016

Aprobado: 14 de mayo de 2017

Resumen

Las baterías agotadas constituyen un importante problema medio ambiental, porque son abandonadas por los automovilistas. El reciclaje de estos dispositivos electroquímicos permite economizar materiales y mitigar el deterioro al medio ambiente. El proceso de anodizado utiliza el ácido sulfúrico para la oxidación de la superficie del aluminio, dejándola apta para ser coloreada. El artista que se dedica a la fundición de aluminio y sus aleaciones para la producción de obras de arte, utiliza este proceso para darle valor agregado a sus obras. El ácido que contiene la batería agotada, tiene una densidad adecuada para realizar el anodizado en condiciones óptimas, permitiendo un ahorro considerable al usuario. El presente trabajo analiza las variables que inciden en la calidad de las películas de óxido y de color, usando el ácido que se encuentra contaminado con sulfato de plomo, comparado con el anodizado usando ácido sulfúrico puro.

Palabras clave: anodizado, ácido sulfúrico de baterías, coloreado de aluminio anodizado

Abstract

Exhausted batteries are a significant environmental problem, because they are abandoned by motorists. The recycling of these electrochemical devices allows us to save materials and mitigate damage to the environment. The process of anodizing used the sulfuric acid for the oxidation of the surface of the aluminum, leaving it suitable to be colored. The artist dedicated to cast aluminum and its alloys for the production of artworks uses this process to give an added value to their work. Acid containing the dead battery has a proper density to be anodized under optimal conditions, allowing the user to considerable savings. This paper analyzes the variables that have an impact on the quality of the films of oxide and color, using the acid that is contaminated with lead sulfate, compared with anodized using pure sulfuric acid.

Keywords: anodizing, sulfuric acid of batteries, colored anodized coating.

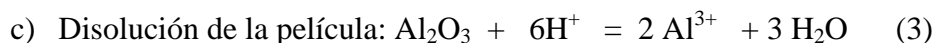
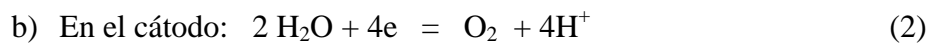
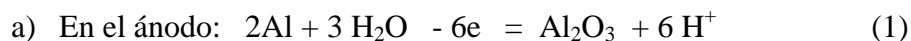
Introducción

Un interesante desafío se les presenta a los artistas que se dedican a la fundición de aluminio y sus aleaciones, no solo desde el punto de vista del complicado proceso de moldeo, por tener el aluminio un elevado coeficiente de contracción y una gran tendencia a absorber gases, por lo que les obliga a utilizar principalmente aleaciones de aluminio (con silicio, magnesio, cobre, cinc o estaño) para facilitar la colada. También se presenta el problema del acabado superficial que les permite darle mayor valor agregado a sus obras de arte. Estos últimos procesos son principalmente el cobrizado y el anodizado, ambos son procesos electroquímicos que requieren conocimientos y destrezas adicionales. Para los artistas el anodizado presenta un especial atractivo porque la capa anodizada es fácilmente teñible y se pueden producir una gran variedad de distintos colores: negro, dorado, azul, rojo, verde, púrpura, naranja, amarillo, bronce, etc., utilizando colorantes de naturaleza orgánica o inorgánica.

La industria ha desarrollado novedosas tecnologías, entre las cuales Advanced Anodising Ltd. [1] presenta una amplia gama de diferentes aleaciones de aluminio que tienen capacidad de ser coloreadas. El anodizado se desarrolla ampliamente como una tecnología de acabado de superficies de aluminio y sus aleaciones [2, 3] y en los últimos años se practica la oxidación electroquímica del aluminio (anodizado), sumergiendo las piezas en ácido sulfúrico diluido al 20 % durante 40-60 minutos a una temperatura de 20-25 °C, usando cátodo de plomo o aluminio y densidades de corriente (ddc) entre 2,5-3,0 A/dm². [4, 5].

En el trabajo de Giudice y Pereyra [6], se desarrolla el mecanismo de la protección anódica y se explican numerosos aspectos teóricos electroquímicos sobre el anodizado. La formación y el crecimiento de la película de óxido de aluminio, es el resultado de dos reacciones conjugadas, que tienen lugar simultáneamente, cuando las piezas de aluminio son sometidas a electrolisis. La explicación del fenómeno de anodizado es relativamente simple desde el punto de vista físico-químico: cuando pasa corriente a través del electrolito que contiene una solución acuosa de ácido sulfúrico, en la superficie del aluminio, unido al ánodo, se desprende oxígeno que permite la oxidación acelerada del aluminio y en el cátodo (de plomo o aluminio) se desprende hidrógeno, es decir, es un proceso de descomposición del agua generando gases en ambos electrodos. Las reacciones redox que se producen durante la formación de la película de óxido de aluminio, se pueden representar en tres etapas, considerando un medio fuertemente

ácido, las primeras a (ecuación 1) y b (ecuación 2), de formación de la película y la etapa c (ecuación 3) correspondería a la disolución de ella:



Durante estas reacciones químicas se produce una película anódica de óxido de aluminio formada por alveolos, que tienen forma de prismas hexagonales orientados perpendicularmente a la superficie del metal, en cuyo interior se forman poros. El crecimiento de la película de óxido se produce en la interface metal-solución, por la reacción con el oxígeno, que penetra a través de los poros de la película. Simultáneamente el ácido disuelve la película de óxido. Luego de estos dos procesos, de oxidación electroquímica y el tercero de disolución química, tiene lugar la formación de una película compleja de óxido, formada por dos capas.

La primera capa se llama “capa-barrera” es muy densa y tiene un grosor de 0,01 a 0,03 micras y se encuentra en contacto con el metal. La segunda capa se encuentra en contacto con el electrolito, es porosa y alcanza grosores de 15 a 20 micras, pero puede crecer en determinadas condiciones (en el caso del anodizado duro) hasta espesores de 250-300 micras. La formación de la película de óxido depende de la velocidad de la reacción de cada uno de estos fenómenos contrarios, es decir, para que se produzca y crezca, la velocidad de oxidación debe ser mayor que la velocidad de disolución de la película.

El grosor de la película depende de la densidad de corriente y de la composición química de la aleación de aluminio utilizada. Una alta ddc producirá una película más gruesa, sin embargo, el crecimiento no es indefinido, luego de alcanzar un espesor crítico la capa empieza a disolverse.

La medición de espesores de las películas de óxido de aluminio, de acuerdo a la norma ISO Standard Catalogue. ISO 2360:2003 [7], se puede realizar utilizando ensayos no destructivos con instrumentos tales como el Positector NAS, que es capaz de medir espesores mayores a 625 micras. Otra metodología, como la usada en el laboratorio Mid-States Aluminum Corp. [8], consiste en determinar el espesor mediante la determinación de peso de recubrimiento de óxido por unidad de área.

Se ha propuesto relaciones empíricas [9], para determinar la relación entre el tiempo de anodizado y el grosor de la película de óxido, ecuación 4:

$$\text{Tiempo de anodizado} = \text{grosor} \times (1/0,33) \times (1/\text{ddc}) \quad (4)$$

donde

el grosor se expresa en micras, el tiempo en minutos y la ddc en A/dm²

En otras publicaciones también se usa la llamada “regla del 720”. Esta regla considera que, con 720 Amperios durante un minuto, se produce una película de óxido de 1 milésima de pulgada. Por ejemplo, para producir una milésima de pulgada de espesor, usando una ddc de 24 A/ pie², se necesitaría someter la pieza a anodizado durante $720/24=30$ minutos.

Respecto a la estructura de la película de anodizado [10], el tamaño de los poros depende de la concentración del ácido, de la temperatura de trabajo y de la ddc. De esta manera, usando altas concentraciones y altas temperaturas, se obtendrán poros muy abiertos (útiles para colorearlos). Al contrario, a bajas concentraciones y bajas temperaturas se producirán poros pequeños y alta dureza (útil para uso ingenieril) [11].

Existe numerosa información relativa a la coloración de la película de óxido, esta se encuentra en fichas técnicas de empresas dedicadas al rubro, por ejemplo, en [12] explica que una vez producidos los poros, se introducen las piezas en una solución acuosa que contenga un colorante, el que penetrará en los poros y se alojará en ellos. Para sellarlos se procede a sumergir las piezas en agua desionizada hirviendo, para producir la hidratación de la película de óxido amorfa y convertirla en una película de óxido cristalina de estructura $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, lo que trae como consecuencia el aumento de volumen del óxido, sellando los poros superficiales [13].

El utilizar ácido contaminado con diferentes metales, sales y óxidos, como es el caso del ácido sulfúrico de una batería agotada, trae nefastas consecuencias para el proceso de anodizado, porque el cátodo de plomo antimonial se sulfata ya que en él se reducen todas las especies metálicas y los iones de hidrógeno (que generan gas hidrógeno). Se debe considerar que cada batería de plomo promedio de 17 kg, contiene cerca de 5 kg de ácido sulfúrico, como se muestra en la tabla 1.

En la obra de Andoniant *et al.* [14] se discute sobre la influencia de la concentración y composición del electrolito en la calidad de las películas de óxido y se detalla que,

durante el proceso de anodizado, la formación de PbSO_4 , debido a la reducción del PbO_2 en el electrodo positivo y la oxidación del plomo esponjoso en el electrodo negativo, son los procesos más indeseables, porque aumentan considerablemente el consumo de corriente eléctrica y tornan en pasivos los cátodos de plomo. Este fenómeno se deberá considerar al usar ácido de baterías agotadas.

TABLA 1. COMPOSICIÓN PORCENTUAL DE UNA BATERÍA

	%	Masa(kg)
Pasta de Plomo	35,0	5,95
Electrolito (Ácido Sulfúrico diluido)	29,0	4,86
Plomo metálico	29,0	4,91
Polipropileno	5,0	0,85
Separadores	2,9	0,43

En el presente trabajo para realizar el proceso de anodizado se utilizaron láminas de aluminio puro con el fin de observar la influencia de la pureza del ácido utilizado en la calidad de la película de óxido y compararla con el ácido sulfúrico impuro, producto de baterías de automóviles en desuso.

Materiales y métodos

Se utilizaron láminas de aluminio puro (Al 1 100). Los parámetros de trabajo que se utilizaron, usando ácido sulfúrico puro al 20 %, fueron: Temperatura 25 °C, ddc 2,5 A/dm², agitación permanente, cátodo de lámina de plomo antimonial, ánodo de lámina de aluminio puro. Los parámetros de trabajo que se utilizaron, usando ácido sulfúrico de baterías agotadas, fueron similares a los utilizados con el ácido sulfúrico puro.

Para el análisis de los resultados obtenidos se empleó fundamentalmente la observación con microscopio metalográfico. Para el análisis de los resultados obtenidos se empleó fundamentalmente la observación con microscopio. Se respetaron las etapas del proceso rutinario que se emplea en la industria consistente en:

1. Desengrase de las probetas de aluminio en NaOH al 5 % durante 2-3 min a 50-60 °C.
2. Enjuague en agua potable.
3. Neutralización (decapado) en HCl (1:1) durante 2-3 segundos.
4. Enjuague en agua potable.

5. Anodizado. En H₂SO₄ al 20 % durante 40-60 minutos a 20-25 °C usando cátodo de plomo o aluminio y ddc 2,5- 3,0 A/dm²
6. Enjuague en agua potable.
7. Coloración (ej.: colorante para telas, anilinas, etc.) a 30-40 °C durante 10-15 minutos.
8. Enjuague en agua potable.
9. Fijación del color en agua desionizada a 100 °C durante 2-3 minutos.
10. Sellado final (cierre de poros). Enjuague en abundante agua desionizada hirviendo
11. Secado

Resultados y discusión

De las primeras microestructuras obtenidas con ácido sulfúrico puro, podemos observar la formación de microcavidades, (las zonas oscuras en la microestructura de la figura 1) distribuidas homogéneamente en la superficie de la probeta.

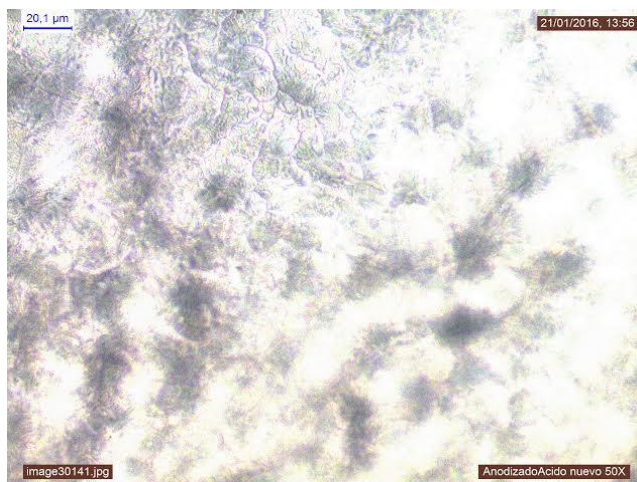


Fig. 1. Aluminio anodizado en ácido sulfúrico puro (20 % v/v). Aumento 50X

Utilizando la figura 1 se realizaron los siguientes cálculos para determinar el rendimiento de corriente anódica, parámetro muy útil en cualquier planta industrial de anodizado. Se anodizó una pieza de aluminio de superficie $S = 0,5 \text{ dm}^2$, se midió el espesor promedio de la película de óxido $\delta = 7 \text{ micras}$ y la porosidad $P = 36 \%$.

El proceso duró $\tau = 180$ minutos y se utilizó una ddc anódica de $2,5 \text{ A/dm}^2$ para anodizar las probetas de aluminio.

Se determina primeramente la cantidad total de electricidad consumida durante el proceso de anodizado mediante la ecuación 5:

$$Q = ddc * S * \tau = 2,5 * 0,5 * 180/60 = 1,5 \text{ A hr} \quad (5)$$

Luego se determina la masa de la película de óxido producida mediante la ecuación 6

$$g \text{ Al}_2\text{O}_3 = S * \delta * d_1 = S * \delta * d \text{ Al}_2\text{O}_3 (1- P) \quad (6)$$

$$g \text{ Al}_2\text{O}_3 = 50 (\text{cm}^2) * 7*10^{-4} (\text{cm}) 3,85 (1-0,36) (\text{g/cm}^3) = 0,086 \text{ g}$$

donde:

$d \text{ Al}_2\text{O}_3$ es la densidad real de óxido de aluminio

d_1 es la densidad aparente de óxido de aluminio, representada por $d \text{ Al}_2\text{O}_3 (1- P)$

donde:

P es la porosidad.

Determinamos la cantidad de electricidad consumida en la formación de la película de óxido mediante la ecuación 7:

$$Q \text{ Al}_2\text{O}_3 = g \text{ Al}_2\text{O}_3 / q \text{ Al}_2\text{O}_3 = 0,086 / 0,63 = 0,136 \text{ A hr} \quad (7)$$

Donde:

$Q \text{ Al}_2\text{O}_3$ es el equivalente electroquímico del óxido de aluminio, que se calcula de acuerdo a la ecuación 8:

$$Q \text{ Al}_2\text{O}_3 = M \text{ Al}_2\text{O}_3 / z * F = 101,94 / 6 * 26,8 = 0,634 \text{ g / A hr} \quad (8)$$

Donde:

$M \text{ Al}_2\text{O}_3$ es la masa molecular del óxido de aluminio

z el número de electrones involucrados en la reacción

F es la constante de Faraday.

Finalmente calculamos el rendimiento de corriente $R \text{ Al}_2\text{O}_3$ en la formación de la película de óxido mediante la ecuación 9:

$$R \text{ Al}_2\text{O}_3 = Q \text{ Al}_2\text{O}_3 / Q * 100 = (0,136 / 1,5) * 100 = 9,1 \% \quad (9)$$

Una vez realizado el proceso de anodizado se procedió a colorear la probeta de aluminio, utilizando anilina de color azul, con el objeto de observar la calidad de adherencia y compararla con la que se obtiene utilizando ácido sulfúrico de baterías agotadas.

En la figura 2 se observa que el colorante cubrió la mayoría de las microcavidades producidas por el ataque con ácido sulfúrico y se revelan en mayor proporción solo los poros de grandes dimensiones.

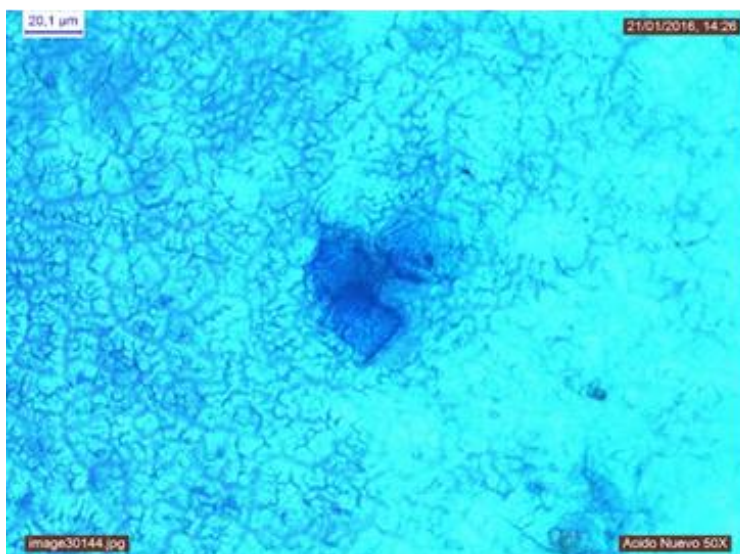


Fig. 2. Aluminio anodizado en ácido sulfúrico puro y coloreado. Aumento 50X

Luego se utilizó ácido sulfúrico de baterías agotadas, ajustando la concentración del ácido sulfúrico al 20 %, con el objeto de comparar la eficacia del anodizado y la capacidad de adherencia del colorante. De esta manera, el ácido sulfúrico utilizado provenía de diferentes baterías agotadas, su densidad promedio fue de 1,095 g/cc (medidas a 20 °C), lo que significa que el ácido tenía 14,04 % y se debía ajustar hasta una densidad de 1,140 g/cc, es decir, hasta 20,08 %. El ajuste se realizó utilizando ácido sulfúrico puro al 98 %. Se agregaron 6 ml de ácido sulfúrico al 98 % por cada 100 ml de ácido al 14,04 %, para llevarlo hasta la concentración de 20,08 %.

En la figura 3 no se observa la producción de poros homogéneos, sino un ataque parejo y profundo a la superficie de la probeta.

La coloración de la probeta anodizada con este ácido, es similar al obtenido con el ácido sulfúrico puro, sin embargo, el colorante revela con mayor precisión la presencia de microcavidades de mayores dimensiones que en el caso del anodizado y coloreado con el ácido sulfúrico puro, como se observa en la figura 4.

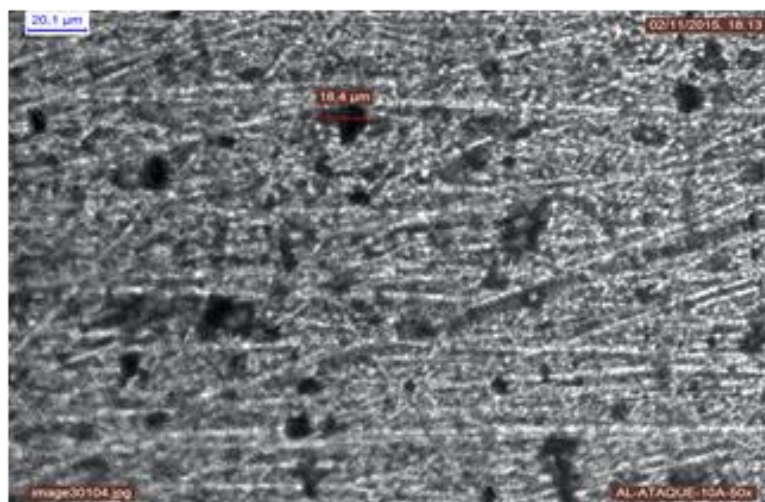


Fig. 3. Aluminio anodizado en ácido sulfúrico impuro al 20 %. Aumento 50X

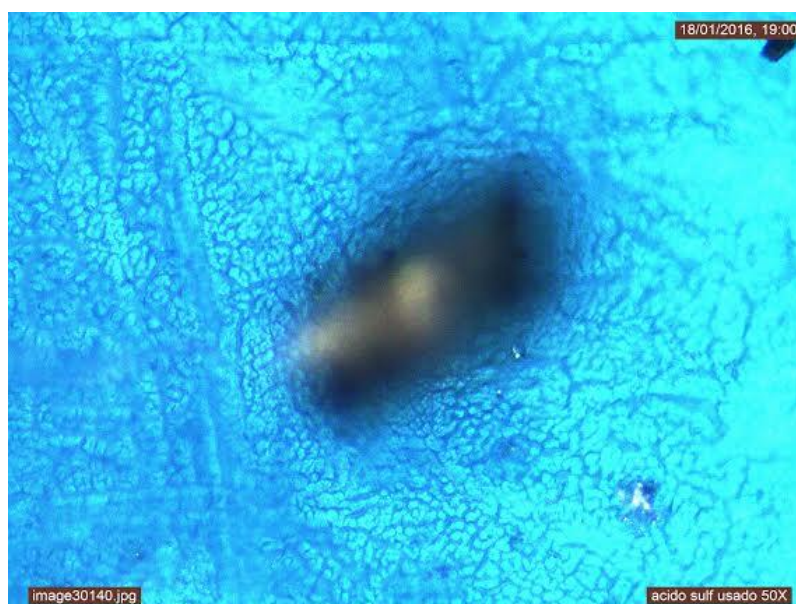


Fig. 4. Aluminio anodizado en ácido sulfúrico impuro y coloreado. Aumento 50X

Valoraciones finales

La utilización de soluciones de ácido sulfúrico al 20 %, proveniente de baterías agotadas, permitió obtener una película con una capacidad de absorción del colorante satisfactoria, por lo que deducimos que las impurezas no influyen negativamente en la coloración del aluminio anodizado, lo que permitirá al artesano utilizar este ácido, de menor costo y gran abundancia, en el anodizado y coloración de sus obras de arte de aluminio o aleaciones de aluminio.

Se utilizó una concentración de ácido sulfúrico al 20 % porque se ha observado que es la concentración óptima de anodizado. Como la mayor parte de las baterías agotadas tenían en promedio 14 %, se procedió a ajustar la concentración hasta el 20 %

con ácido sulfúrico puro. Una concentración mayor permitiría una alta velocidad de formación de la película de óxido, pero también aumentaría la velocidad de disolución de la película produciendo una película polvorienta.

La temperatura también debe ser controlada, porque al aumentar la temperatura aumenta considerablemente la velocidad de disolución de la película de óxido. A una temperatura menor a 15 °C, aparece una película de óxido quebradiza. Se ha observado que las temperaturas óptimas de anodizado fluctúan entre 18-22 °C.

La densidad de corriente anódica es directamente proporcional a la velocidad de reacción de oxidación electrolítica, porque la cantidad de oxígeno que se desprende en el ánodo, así como la velocidad de migración de los iones de oxígeno hacia la superficie del metal, crece a medida que aumenta la corriente en el baño. Sin embargo, durante el proceso de anodizado no se deben sobrepasar 3 A/dm², porque debido al efecto de Joule, se produce un sobrecalentamiento local del electrolito, efecto que provoca la disolución intensa de la película e incluso del metal de base.

En la práctica, para obtener una película anódica continua, homogénea y dura, se considera como óptima una densidad de corriente anódica entre los 1,2 a 1,8 A/dm². A menores ddc, disminuye la velocidad de formación de la película de óxido.

Otro parámetro tecnológico importante es la duración del proceso. Existe una proporcionalidad entre el tiempo de anodizado y el espesor de la película. Trabajando con los parámetros electroquímicos óptimos la duración del proceso de anodizado fluctúa entre 50-70 minutos, que permiten obtener espesores de 35 micras.

En nuestro trabajo utilizamos tiempos de anodizados mayores porque observamos que favorece la coloración posterior de la película y su sellado final.

Para homogenizar la temperatura en el electrolito, se recomienda agitar constantemente la solución, idealmente con aire comprimido purificado, en nuestro caso se agitó con agitador de barra magnética.

A pesar de que se conoce que la calidad de la película de óxido depende de la pureza del electrolito, siendo los más nefastos la presencia de cloruros (< 0,2 g/L), Fe (<0,03 %), Pb (< 0,005 %), óxido de aluminio (<0,001 %), nitritos y nitratos (<0,002 %), en nuestro caso no se realizó ningún control sobre estas impurezas, porque el objetivo final era la utilización de ácido sulfúrico impuro altamente contaminado con plomo, con el objeto de finalizar el proceso, coloreando las piezas anodizadas. La

coloración de todas las piezas anodizadas en ácido sulfúrico contaminado, de baterías muertas, resultado satisfactoria y no se observaron notables diferencias entre el anodizado con el ácido puro y el impuro. Se usaron diferentes tipos de anilinas comerciales para colorear las piezas de aluminio, lo que permite abaratar sustancialmente los costos en el caso de diferentes piezas de artesanía en aluminio.

Conclusiones

Se ajustan los parámetros experimentales concentración del ácido, temperatura, densidad de corriente anódica y tiempo de anodizado, para reciclar soluciones de ácido sulfúrico al 20% proveniente de baterías agotadas, con el consiguiente impacto económico y ambiental, lo que favorece su utilización en el anodizado y coloración de obras de arte de aluminio o aleaciones de aluminio.

Referencias bibliográficas

1. ADVANCED ANODISING LTD. *Anodising Color*. [Consultado 15 abril 2017]. Disponible en: <http://anodizing.co.nz/index.php/anodising-colours>
2. THE CANNING HANDBOOK. *Surface Finishing Tecnology*. London: Pub. W.Canning plc. Birmingham, 1982.
3. ELECTROPLATING ENGINEERING HANDBOOK. USA: Lawrence J. Durney. Pub. Van Nostrand Reinhold Co. Inc. 1984.
4. ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DEL ALUMINIO Y TRATAMIENTOS DE SUPERFICIE. *El anodizado del Aluminio*. [Consultado 15 abril 2017]. Disponible en: https://www.youtube.com/watch?v=Oy_hsaq_ZvU
5. BARROS, E. Proyecto y construcción del anodizado. San Pedro. Buenos Aires. Argentina. [Consultado 15 abril 2017]. Disponible en: <http://www.kr2-egb.com.ar/anodizado.htm>
6. GIUDICE, C. A.; PEREYRA, A. M. Protección de Materiales. Anodizado del Aluminio. [Consultados 16 abril 2017] Disponible en: http://www.academia.edu/7712587/PROTECCI%C3%93N_DE_MATERIALES_PROTECCI%C3%93N_AN%C3%93DICA_
7. ISO STANDARD CATALOGUE. ISO 2360:2003. Non-conductive coating on non-magnetic electrically conductive basis materials- measurements of coating thickness. Amplitude-Sensitive Eddy- Current Methods. [Consultado 15 abril

- 2017]. Disponible en: http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=31240
8. MID-STATES ALUMINUM CORP. Anodizing Reference Guide. Anodic-Oxide Layer. [Consultado 15 abril 2017]. Disponible en: http://www.midstal.com/sft334/aluminum_reference_guide.pdf
9. THE FINISHING.COM HOTLINE. Pennwellhub. Letter 6701. Aluminium Anodizing. Ngai Kien Mfg. Ltd. . [Consultado 15 abril 2017]. Disponible en: <http://www.finishing.com/67/01.shtml>
10. KELLER, F.; HUNTER, M.; ROBINSON, D. "Structural features of oxide coatings on aluminum". *J. Electrochem. Soc.* 1953, **100** (9), 411-419. [Consultado 15 abril 2017]. Disponible en: <http://jes.ecsdl.org/content/100/9/411.abstract>
11. MOLERA SOLA, P. Metales resistentes a la corrosión. Marcombo, 1990. 74-77. [Consultado 15 abril 2017]. Disponible en: <https://books.google.cl/books?id=YOGsVVd5sUoC&pg=PA74&lpg=PA74&dq=microestructura+del+anodizado&source=bl&ots=1aRA03Qb5F&sig=4bd6FgD DxmGh3SeFvZKABer9nPs&hl=es&sa=X&ved=0CCoQ6AEwAmoVChMIkJLxhJ2WyAIVxoOQCh1asgTh#v=onepage&q=microestructura%20del%20anodizado&f=false>
12. EXTRALUM. Información Técnica-019.3-13 Aluminio anodizado. [Consultado 15 abril 2017]. Disponible en: <http://www.extralum.com/es-es/InformacionTecnicaAluminio/IT-019.3-13%20Aluminio%20Anodizado.pdf>
13. GONZÁLEZ, M. La Guía. Anodizado y electro coloreado del aluminio. 2010. [Consultado 15 abril 2017]. Disponible en: <http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/anodizado-y-electrocoloreado-del-aluminio>
14. ANDONIAN, G.; BAY, E.; GHERMAN, C. Protejarea materialelor metalice prin oxidare si fosfatate. Bucarest, Rumania: Ed. Tehnica, 1976.