FORMACIÓN DE ALÚMINA SUPERFICIAL EN ESPONJAS DE ALUMINIO FABRICADAS POR EL PROCESO DE SINTERIZACIÓN-DISOLUCIÓN: EFECTO DEL TIEMPO DE SINTERIZACIÓN

Franklin J. Méndez ^a*, Sayidh Rivero-Prince ^{a,b}, Adriana García ^b, Alberto Albornoz ^a, Julia Guerra ^c, Yanet Villasana ^a, Joaquín L. Brito ^a

^a Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Altos de Pipe, Venezuela.
 ^b Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
 ^c Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia, Universidad Simón Bolívar, Valle de Sartenejas, Venezuela.

*Autor de correspondencia, E-mail: frankmendezz@yahoo.es, Tel. (+58) 212-504 1340, Fax. (+58) 212-504 1371

Recibido: Octubre 2011 Aprobado: Febrero 2012 Publicado: Febrero 2012

RESUMEN

Polvos de aluminio fueron mezclados con cloruro de sodio con tamaños de partículas entre 150-212 μ m y fracciones en peso de aluminio (f_{Al}) entre 0,30 y 0,55. Las mezclas fueron compactadas a una presión (P_c) entre 5 y 25 MPa y sinterizadas a 640°C por 2, 6 u 8 h en un flujo de N₂. La preforma resultante se enfrió a temperatura ambiente y las partículas de cloruro de sodio fueron disueltas en agua caliente. Inspección visual del material permitió demostrar que la f_{Al} y P_c son factores determinantes en la conservación de la forma final de las esponjas de aluminio. Una P_c relativamente baja (5 MPa) no permite la unión suficientemente fuerte de las partículas durante el proceso de sinterización. Por otro lado, las muestras preparadas a f_{Al} superiores a 0,50 presentaron un aspecto metálico homogéneo manteniendo la forma cilíndrica, sin malformaciones o desprendimiento de sus perfiles. Sin embargo, cuando se utilizan f_{Al} inferiores se produce una ruptura de la preforma durante el proceso de disolución. Las micrografías MEB de las muestras preparadas muestran, en primer lugar, la creación de una delgada capa de alúmina en su superficie; la calidad en la forma de esta alúmina (*whiskers*) es mejorada cuando el tiempo de sinterización se incrementa de 2 a 6 y 8 h. Esta superficie podría ser utilizada para el crecimiento controlado de alúmina y posterior anclaje de un catalizador.

Palabras claves: alúmina; aluminio; esponjas metálicas; proceso de sinterización-disolución, tiempo de sinterización.

FORMATION OF SUPERFICIAL ALUMINA IN ALUMINUM SPONGES MANUFACTURED BY SINTERING AND DISSOLUTION PROCESS: EFFECT OF THE SINTERIZATION TIME

ABSTRACT

Aluminum powders were mixed with sodium chloride having particle sizes between 150-212 μ m and weight fractions of aluminun (f_{Al}) between 0.30 and 0.55. The mixtures were compacted at a pressure (P_c) between 5 and 25 MPa and sintered at 640°C for 2, 6 or 8 h in a stream of N₂. The resulting preforms were cooled down to room temperature and sodium chloride particles were dissolved in hot water. Visual inspection of the materials allowed us to demonstrate that the f_{Al} and P_c are determining factors in the conservation of the final form of aluminum sponges. A relatively low P_c (5 MPa) does not allow sufficiently strong binding of the particles during the sintering process. On the other hand, samples prepared at higher f_{Al} above 0,50 showed a uniform metallic look while maintaining the cylindrical shape without malformations or shedding their profiles. However, it was observed a breakdown of the preform during dissolution process when lower f_{Al} were used. SEM micrographs of samples prepared showed, firstly, the formation of interconnected pores which indicates the formation of open-cell cellular materials. In addition, it was observed the formation of a thin layer of alumina at the surface; the quality of the alumina shape (*whiskers*) is improved when the sintering time is raised from 2 to 6 and 8 h. This surface could be used for the controlled growth of alumina and posterior anchorage of a catalyst.

Keywords: alumina; aluminum; metallic sponges; sintering and dissolution process; sintering time;

INTRODUCCIÓN

Los metales o materiales celulares (MC) son obtenidos a partir de un metal puro o de una aleación, que bien pueden formar estructuras de poros cerrados (espumas metálicas) o estructuras de poros abiertos (esponjas metálicas). Dichas estructuras porosas hacen que los MC sean especiales, innovadores y con prometedoras perspectivas de aplicaciones futuras [1-4]. Este tipo de estructuras han sido reconocidas como materiales "multifuncionales" debido a que cubren una serie de características necesarias diferentes aplicaciones, las cuales en varían significativamente según el proceso de producción empleado [5-6]. Por ende, es posible observar como las espumas metálicas se usan en aplicaciones de tipo estructural (absorción de energía de impacto, aligeramiento de estructuras) y las esponjas metálicas son utilizadas como materiales funcionales (absorción de ruido y vibraciones, intercambiadores de calor y superficies para soportar catalizadores) [1-3,7-9].

En la actualidad, existe una alta gama de empresas distribuidas por Europa, Asia y Norteamérica que comercializan MC [8,10]. Además de estas compañías, también existe un gran número de centros de investigación, universidades y empresas trabajando en el desarrollo de nuevos procesos, búsqueda de nuevas aplicaciones, caracterización y modelaje tanto de procesos como de los materiales porosos obtenidos [8]. Gran parte de estas instituciones, se centran en las esponjas fabricadas con aluminio, mientras que la producción con otros elementos como: níquel, hierro y plomo (los dos últimos, de calidad dudosa) están, de momento, en la fase de investigación.

Los procesos de fabricación de esponjas de aluminio por ruta sólida han avanzado últimamente, en lo que a innovación y optimización se refiere. Entre estos, los procesos pulvimetalúrgicos se han ido posicionando como los de mayor investigación y evolución.

El proceso de sinterización-disolución (SDP, *Sintering and Dissolution Process*) es un método novedoso, desarrollado en 2001 por Zhao y Sun [11] en la Universidad de

Liverpool. Este consiste en la mezcla de polvos, en relaciones determinadas según la porosidad deseada, de un metal y un material que permita su remoción al final del proceso. En el estudio inicial, se utilizaron polvos de aluminio y cloruro de sodio; las mezclas resultantes fueron compactadas y las preformas obtenidas sinterizadas por debajo de la temperatura de fusión del cloruro de sodio ($T_{f (NaCl)} = 801^{\circ}C$) y cercana o igual a la temperatura de fusión del aluminio ($T_{f (Al)} = 660^{\circ}C$). Posteriormente, la sal fue disuelta para obtener las esponjas de aluminio correspondiente. La descripción esquemática de este proceso se puede observar en la Fig. 1.



Fig. 1. Esquema para la preparación de esponjas de aluminio por el proceso de sinterización-disolución

Mediante SDP es posible obtener componentes con porosidad entre 50 y 85 % y con tamaños de celda que se encuentran entre 100 y 5000 μ m [12]. Los beneficios potenciales de SDP se derivan de su capacidad para el control preciso de la morfología, tamaño, distribución y porosidad. Además, permite la fabricación de esponjas de alta calidad y con propiedades reproducibles.

Hasta ahora, las aplicaciones de las esponjas metálicas en la industria han sido pocas, habiéndose reportado estudios de aplicaciones como disipadores o intercambiadores de calor [13-16]. Por otro lado, hoy en día se está proponiendo el uso de las esponjas metálicas como soportes de crecimiento [17] o catalizadores en diferentes procesos catalíticos [18]. Entre los más destacados, se pueden mencionar: la oxidación del amoníaco para obtener ácido nítrico, descrita por Campbell, en 1993 [19]; la neutralización de los gases de escapes en los motores de combustión interna, detallada por Pestryakov *et al.*, en 1996 [20]; la oxidación catalítica de metano, desarrollada por Podyacheva *et al.*, en 1997 [21]; la hidrogenación selectiva de 2-cloro-5-cianopiridina, descrita por Tanaka *et al.*, en 1999 [22]; la oxidación parcial de metanol, etanol y etilenglicol, expuesta por Pestryakov *et al.*, en 2002 [23]; la oxidación de compuestos orgánicos volátiles, reportada por Sanz *et al.*, en 2008 [24] y, la producción de hidrógeno vía *Water-Gas Shift*, propuesta por Wang *et al.*, en 2009 [25]. Sin embargo, a nuestro entender, no existen reportes relacionados con el diseño y utilización de esponjas metálicas preparadas por SDP como soportes de catalizadores.

Debido a las propiedades presentadas por este tipo de materiales y sus posibles aplicaciones catalíticas, en el desarrollo de este trabajo de investigación se estudió el efecto que tiene el tiempo de sinterización en la formación de alúmina superficial en las esponjas de aluminio producidas por SDP para el posible diseño de un soporte estructurado [26].

MATERIALES Y MÉTODOS

Como se mencionó anteriormente, las esponjas de aluminio fueron sintetizadas por el método SDP descrito en 2001 por Zhao y Sun [11] y esquematizado en la Fig. 1. A continuación se presentan los detalles específicos para la fabricación de estos materiales:

Síntesis de las esponjas de aluminio

Polvos de aluminio elemental (ALFA-AESAR) fueron mezclados en un Multi-Mixer por 2 h con partículas de cloruro de sodio (RESEARCH ORGANICS) con tamaños de partículas en el rango de 150-212 μ m y fracciones en peso de aluminio de 0,35, 0,40, 0,45, 0,50 o 0,55. Cada mezcla precursora preparada se colocó en un troquel cilíndrico de *ACERO ESPECIAL KNL* y se compactó en una prensa hidráulica (*PERKIN-ELMER*) a 5, 15, 20 o 25 MPa por 5 min. Posteriormente, las preformas obtenidas se sinterizaron a 640°C bajo un flujo de N₂ de 10 mL/min, una rampa de calentamiento de 10°C/min y mantenidas en la temperatura final por 2, 6 u 8 h. El

producto resultante se enfrió a temperatura ambiente y las partículas de cloruro de sodio fueron eliminadas por disolución en agua caliente, dejando así las esponjas con la composición química del polvo de aluminio original, con un diámetro de 2,54 cm y espesor de 0,2 cm.

Caracterización fisicoquímica

Las técnicas de caracterización permitieron investigar algunas de las características y propiedades fisicoquímicas de los materiales en estudios, como: estructura cristalina, morfología superficial y composición elemental. Entre los métodos de caracterización empleados, en este trabajo de investigación, se tienen: Difracción de Rayos-X (DRX) la cual permitió identificar las fases cristalinas presentes tanto en los precursores como en las esponjas de aluminio, utilizando para esto un difractómetro SIEMENS D5005 usando radiación de Cu-K_{α} (λ =1,5456Å) y filtro de Ni, en un rango entre 20 y $80^{\circ}/2\theta$ con una velocidad de paso de 0,02°/s; mientras que la identificación de las fases fue realizada con la librería JCPDS [27]; Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) la cual permitió observar la microestructura tanto de los precursores como de las esponjas de aluminio sintetizadas, utilizando imágenes de emisión de campo producidas por un equipo JEOL modelo JSM-6390. Mientras que la composición química de los elementos presentes, fue determinada con el microscopio electrónico de barrido acoplado a un microanalizador de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDX) OXFORD Instruments modelo7582.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se mencionó anteriormente, los precursores utilizados para la preparación de las esponjas de aluminio son polvos de aluminio elemental y cloruro de sodio. A continuación se presenta la caracterización de estos precursores y de las esponjas metálicas obtenidas:

Caracterización estructural y morfológica de los precursores

0

En la Fig. 2 se muestran los patrones de difracción obtenidos por DRX de los polvos precursores. El patrón DRX de los polvos de aluminio (Fig. 2A) presenta máximos de difracción a $38.1^{\circ}(111)$, $44.6^{\circ}(200)$, $65.0^{\circ}(220)$ y $78.1^{\circ}(311)/2\theta$ característicos de aluminio metálico cristalizado en el sistema cúbico, según la Tarjeta PDF # 04-0787 [27]. Por otro lado, el patrón DRX del cloruro de sodio (Fig. 2B) presenta señales a $31.8^{\circ}(200)$, $45.5^{\circ}(220)$, $56.5^{\circ}(222)$, $66.3^{\circ}(400)$ y $75.3^{\circ}(420)/2\theta$ características del cloruro de sodio cristalizado en el sistema cúbico, según la Tarjeta PDF # 78-0751 [27]. La ausencia de señales adicionales nos indica la pureza cristalina de los reactivos utilizados.





En la Fig. 3 se muestran las micrografías obtenidas por MEB de los polvos precursores. Como se puede observar en la Fig. 3A, las partículas de aluminio presentan formas globulares irregulares, algunas de las cuales son alargadas, su superficie es tersa y no presentan vértices o aristas; la longitud promedio de estas partículas es de 181 μ m de largo y 104 μ m de ancho (Fig. 4A). Por otro lado, las partículas de cloruro de sodio poseen una morfología cúbica con aristas redondeadas (Fig. 3B) con una longitud promedio de 175 μ m (Fig. 4B).



Fig. 3. Caracterización morfológica de los polvos precursores: *micrografías MEB* (A) aluminio (B) cloruro de sodio



Fig. 4. Caracterización morfológica de los polvos precursores: histogramas de tamaños de partículas (A) aluminio (B) cloruro de sodio

Caracterización física, estructural y morfológica de las esponjas de aluminio

En las Figs. 5 a 8 se presentan imágenes fotográficas representativas de las esponjas de aluminio producidas a 5, 15, 20 y 25 MPa, respectivamente. En primer lugar, se puede observar que la presión de compactación y la fracción de aluminio son factores determinantes para mantener la forma final de las esponjas de aluminio.

La Fig. 5 muestra que una presión de compactación relativamente baja (5 MPa) no permite una unión suficientemente fuerte de las partículas de aluminio durante el proceso de sinterización perdiéndose la forma cilíndrica durante el proceso de disolución.







f_{Al} **0.45** 150-212 μm NaCl; 640°C/2 h

*f*_{AI} **0.50** 150-212 μm NaCl; 640°C/2 h 150-212 μm NaCl; 640°C/2 h

Fig. 5. Aspecto de algunas de las esponjas de aluminio: presión de compactación de 5 MPa

Por otro lado, las muestras preparadas a presiones de compactación superiores 15 MPa (Fig. 6), 20 MPa (Fig. 7) y 25 MPa (Fig. 8) presentan un aspecto metálico homogéneo con preservación de la forma cilíndrica proporcionada por el molde utilizado para su manufactura, sin malformaciones o desprendimiento en sus perfiles cuando la fracción en peso de aluminio es superior a 0,50.







*f*_{Al} **0.45** 150-212 μm NaCl; 640°C/2 h

 $f_{AI} 0.55$ h 150-212 µm NaCl; 640°C/2 h sponias de aluminio:

Fig. 6. Aspecto de algunas de las esponjas de aluminio: presión de compactación de 15 MPa

Adicionalmente, se observó que al utilizar una fracción en peso de aluminio de 0,45 o inferior se produce un rompimiento en los perfiles de la preforma durante el proceso de disolución posiblemente debido a la baja continuidad de las partículas de aluminio sinterizadas. Además, se apreció que el aumento en la presión de compactación permite mantener con mayor eficiencia la forma cilíndrica final (Fig. 8).

Con la finalidad de conocer si hay cambios estructurales y/o morfológicos durante el procesamiento, las esponjas de aluminio, con fracciones en peso de aluminio de 0,50 y 0,55 a diferentes presiones de compactación, fueron analizadas por DRX y MEB.







 $\begin{array}{cccccc} f_{A1}0.45 & f_{A1}0.50 & f_{A1}0.55\\ 150-212\ \mu\text{m}\ \text{NaCl;}\ 640^\circ\text{C/2}\ h & 150-212\ \mu\text{m}\ \text{NaCl;}\ 640^\circ\text{C/2}\ h & 150-212\ \mu\text{m}\ \text{NaCl;}\ 640^\circ\text{C/2}\ h \\ \hline \textbf{Fig. 7.}\ Aspecto\ de\ algunas\ de\ las\ esponjas\ de\ aluminio:\\ presión\ de\ compactación\ de\ 20\ MPa \end{array}$







Fig. 8. Aspecto de algunas de las esponjas de aluminio: presión de compactación de 25 MPa

máximos difracción, mostrados Los de en los difractogramas de la Fig. 9, indican que la mayor proporción de cloruro de sodio fue disuelto durante el proceso, lo que fue corroborado por un análisis MEB-EDX. Esto es un punto importante, puesto que el cloruro de sodio residual produciría una corrosión de la superficie de las esponjas de aluminio durante su almacenaje. Además, se puede observar que las intensidades relativas de las señales en los difractogramas de las esponjas de aluminio son menores que las presentadas por el polvo de aluminio utilizado como precursor, lo cual posiblemente se debe a una menor masa analizada debido a la porosidad presentada tipo de material celular. por este Adicionalmente, se puede observar una considerable variabilidad en las intensidades relativas de las señales de difracción correspondientes al aluminio con el incremento de la presión de compactación. Estas señales no están asociadas unas a otras, ya que los planos cristalográficos del aluminio (Fig. 10) no pertenecen a la misma familia, es decir, no existe paralelismo entre ellos y permite concluir que existe orientación preferencial de los microcristales o una deformación plástica de la red cristalina, la cual depende de la presión aplicada durante el proceso de compresión.



Fig. 9. Patrones DRX de las esponjas de aluminio producidas a diferentes presiones de compactación (A) f_{Al} 0,50 (B) f_{Al} 0,55



Fig. 10. Familia de planos cristalográficos observados en las esponjas de aluminio

Las micrografías MEB de las muestras preparadas a 20 y 25 MPa se muestran en las Figs. 11 y 12, respectivamente. En ambos casos, se puede observar la formación de poros interconectados lo que indica la formación de materiales celulares de celda abierta o esponjas metálicas. La forma de estos poros parece ser una réplica de las partículas de cloruro de sodio disueltas durante el proceso de fabricación.



Fig. 11. Imágenes MEB de algunas esponjas de aluminio producidas: presión de compactación de 20 MPa



Fig. 12. Imágenes MEB-EDX de algunas esponjas de aluminio producidas: presión de compactación de 25 MPa

Adicionalmente, en las Figs. 11 y 12 se puede apreciar la formación de una delgada capa protectora en su superficie, de aspecto liso y que puede ser usada para el crecimiento controlado de alúmina (como por ejemplo: con un tratamiento térmico en ambiente oxidante). Este comportamiento fue observado independientemente de las condiciones de síntesis. El análisis químico de estos materiales, realizado por MEB-EDX (Tabla I) indica que este crecimiento disminuye con el aumento de la presión de compactación posiblemente debido a la disminución de aire atrapado antes del proceso de sinterización.

P (MPa)	^(A) Análisis químico (MEB-EDX)		
algunas esponjas de aluminio			
ſ abla I. Análisis c	juímico determinado por MEB-EDX de		

P _c (MPa)	(A)Analisis químico (MEB-EDX)	
	O K	Al K
15	32,92	66,08
20	25,59	74,41
23	28,49	71,51

^(A) 150-212 μ m NaCl; f_{Al} 0,55; 640°C/2 h

La formación de whiskers (filamentos) de alúmina sobre las superficies metálicas está relacionada con un proceso de migración controlada por un mecanismo de velocidad de difusión de átomos de aluminio activados térmicamente, por lo que, se puede suponer que un tiempo prolongado de exposición a estas condiciones favorece la formación de fases densas de alúmina sobre la superficie de los materiales [28]. A fin de beneficiar el crecimiento de la capa de alúmina obtenida anteriormente, el tiempo de sinterización fue aumentado. Las micrografías MEB obtenidas posteriormente a este tratamiento, muestran un crecimiento tipo whiskers en la superficie de las esponjas de aluminio cuando el tiempo de sinterización es incrementado a 6 h (Fig. 13) y 8 h (Fig. 14).



Fig. 13. Imagen MEB de esponjas de aluminio (f_{Al} 0,55; 150-212 µm NaCl; 640°C): tiempo de sinterización 6 h

Esta capa de alúmina porosa sobre la superficie de materiales metálicos podría mejorar el anclaje de la fase activa de un catalizador, lo que favorecería sus propiedades como soporte catalítico. Es importante señalar que las esponjas de aluminio sintetizadas originalmente por Zhao y Sun [11] no presentan esta oxidación parcial de la superficie debido a un control más estricto en la

atmosfera de sinterización y el uso de presiones de compactación superiores; pero para el desarrollo del presente trabajo era indispensable la formación de esta capa.



Fig. 14. Imagen MEB de esponjas de aluminio (f_{Al} 0,55; 150-212 µm NaCl; 640°C): tiempo de sinterización 8 h

Un análisis representativo por DRX de una esponja de aluminio (Fig. 15) permitió corroborar la formación de Al_2O_3 hexagonal, según la Tarjeta PDF # 85-1337 [27], esto fue identificado por las cercanía de los máximos de difracción a 25.8°(012), 35.6°(104), 38.1°(110), 43.8°(113), 53.1°(024), 58.2°(116), 68.9°(300) y 78.3°(119)/20 a los valores teóricos [27].



150-212 µm NaCl; f_{Al} 0.55; 25 MPa; 650°C/8 h

Fig. 15. Patrón de DRX mostrando señales de alúmina en las esponjas de aluminio

CONCLUSIONES

Los resultados de DRX y MEB-EDX permitieron demostrar que la formación de materiales celulares de celda abierta o esponjas metálicas por el proceso de sinterización-disolución está íntimamente relacionada a la fracción en peso de aluminio y presión de compactación aplicada durante su manufactura. Adicionalmente, se encontró que la capa de alúmina formada durante la síntesis de estos materiales es mejorada con el incremento del tiempo de sinterización, formándose *whiskers* de alúmina en la superfície cuando el tiempo de sinterización es incrementado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer al *Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Investigación* (FONACIT, Venezuela) a través del proyecto G-2005000437 por el apoyo financiero dado para la realización de esta investigación. Igualmente, F.J. Méndez personalmente agradece al FONACIT la concesión de una Beca para estudios doctorales.

REFERENCIAS

- L.J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular Solids: Structure* and *Properties*. Cambridge University Press, England, 1997.
- M.F. Ashby, A.G. Evans, N.A. Fleck, L.J. Gibson,
 J.W. Hutchinson, H.N.G. Wadley, *Metal Foams: A Design Guide*. Butterworth-Heinemann, Massachusetts, 2000.
- [3] Banhart J. (2001) "Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams" *Prog Mater Sci* 46:559-632.
- [4] Costanza G., Tata M.E. (2011) "Metal foams: Recent experimental results and further developments" *Metall Ital* 103:3-7.
- [5] Simancík F., Jerz J., Kovácik J., Minár P. (1997) "Aluminium foam: A new light-weight structural material" *Kovové Mater* 35:265-277.

- [6] H.P. Degischer, Material Definitions, Processing and Recycling, In: Handbook of Cellular Materials: Production, Processing, Applications. Edited by H.P. Degischer, B. Kriszt, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [7] Gutiérrez-Vázquez J.A., Oñoro J. (2008) "Espumas de aluminio: Fabricación, propiedades y aplicaciones" *Rev Metal* 44:124-142.
- [8] Fernández P., Cruz L., Coleto Y.L. (2008) "Procesos de fabricación de metales celulares. Parte I: Proceso por vía liquida" *Rev Metal* 44:540-555.
- [9] Fernández P., Cruz L., Coleto Y.L. (2009) "Procesos de fabricación de metales celulares. Parte II: Vía sólida, deposición de metales, otros procesos" *Rev Metal* 45:124-142.
- [10] J. Banhart, *Metal Foam*, <u>http://www.metalfoam.net/</u>, Recuperado el 10/02/2012.
- [11] Zhao Y.Y., Sun D.X. (2001) "A novel sinteringdissolution process for manufacturing Al foams" *Scr Mater* 44:105-110.
- [12] Sun D.X., Zhao Y.Y. (2005) "Phase changes in sintering of Al/Mg/NaCl compacts for manufacturing Al foams by sintering and dissolution process" *Mater Lett* 59:6-10.
- [13] Lu T.J., Stone H.A., Ashby M.F. (1998) "Heat transfer in open-cell metal foams" Acta Mater 46:3619-3635.
- [14] Boomsma K., Poulikakos D. (2001) "On the effective thermal conductivity of a three-dimensionally structured fluid-saturated metal foam" Int J Heat Mass Transfer 44:827-836.
- [15] Bhattacharya A., Calmidi V.V., Mahajan R.L. (2002)
 "Thermophysical properties of high porosity metal foams" *Int J Heat Mass Transfer* 45:1017-1031.
- [16] Phanikumar M.S., Mahajan R.L. (2002) "Non-darcy natural convection in high porosity metal foams" *Int J Heat Mass Transfer* 45:3781-3793.
- [17] Barg S., Soltmann C., Schwab A., Koch D., Schwieger W., Grathwohl G. (2011) "Novel open

cell aluminum foams and their use as reactive support for zeolite crystallization" *J Porous Mat* 18:89-98.

- [18] Giani L., Groppi G., Tronconi E. (2005) "Masstransfer characterization of metallic foams as supports for structured catalysts" *Ind Eng Chem Res* 44:4993-5002.
- [19] Campbell L.E. (1993) "Catalysts for production of nitric acid by oxidation of ammonia" US Patent 5,256,387.
- [20] Pestryakov A.N., Yurchenko E.N., Feofilov A.E. (1996) "Foam-metal catalysts for purification of waste gases and neutralization of automotive emissions" Catal Today 29:67-70.
- [21] Podyacheva O.Yu., Ketov A.A., Ismagilov Z.R., Ushakov V.A., Bos A., Veringa H.J. (1997) "Metal foams supported perovskite catalysts" *React Kinet Catal Lett* 60:243-250.
- [22] Tanaka K., Nagasawa M., Kasuga Y., Sakamura H., Takuma Y., Iwatani K. (1999) "Highly selective hydrogenation of 2-chloro-5-cyanopyridine with an improved sponge nickel catalyst" *Tetrahedron Lett* 40:5885-5888.
- [23] Pestryakov A.N., Lunin V.V., Devochkin A.N., Petrov L.A., Bogdanchikova N.E., Petranovskii V.P. (2002) "Selective oxidation of alcohols over foammetal catalysts" *Appl Catal A: Gen* 227:125-130.
- [24] Sanz O., Echave F.J., Sanchez M., Monzon A., Montes M. (2008) "Aluminium foams as structured supports for volatile organic compounds (VOCs) oxidation" *Appl Catal A: Gen* 340:125-132.
- [25] Wang Y., Tonkovich A.L.Y. (2009) "Catalysts, reactors and methods of producing hydrogen via the water-gas shift reaction" US Patent 7,488,360 B2.
- [26] S. Rivero-Prince (2011) "Diseño y caracterización de esponjas de aluminio como potenciales soportes de catalizadores", Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería Química.
- [27] Power Diffraction File, International Center fo Diffraction Data, PCPDFWIN v.2.02, Newtown Square, PA, 1999.

[28] Burgos N., Paulis M., Gil A., Gandía L.M., Montes M. (2000) "New alumina/aluminium monoliths for the catalytic elimination of VOCs" *Stud Surf Sci Catal* 130:593-598.