



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
EN ELECTROQUIMICA



**“INNOVACIÓN EN EL DEPÓSITO ELECTROFORÉTICO  
DE  $\text{TiO}_2$  UTILIZANDO DIFERENTES AGENTES  
ESTABILIZANTES”**

TESIS PRESENTADA POR:

**(I.N.) Erick Barrios Serrano**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

# **Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica**

REALIZADO POR:  
ERICK BARRIOS SERRANO

DIRIGIDA POR  
DRA. MERCEDES TERESITA OROPEZA GUZMÁN  
DR. EDUARDO ALBERTO LOPEZ MALDONADO

## **SINODALES**

DR. WALTER NOÉ VELAZQUEZ ARJONA  
DRA. BERTHA CASTRO CESEÑA  
DR. JULIO CÉSAR CALVA YAÑEZ  
DR. RICARDO VALDEZ CASTRO

DR. WALTER NOÉ VELAZQUEZ ARJONA  
Presidente

---

Firma

DRA. BERTHA CASTRO CESEÑA  
Secretario

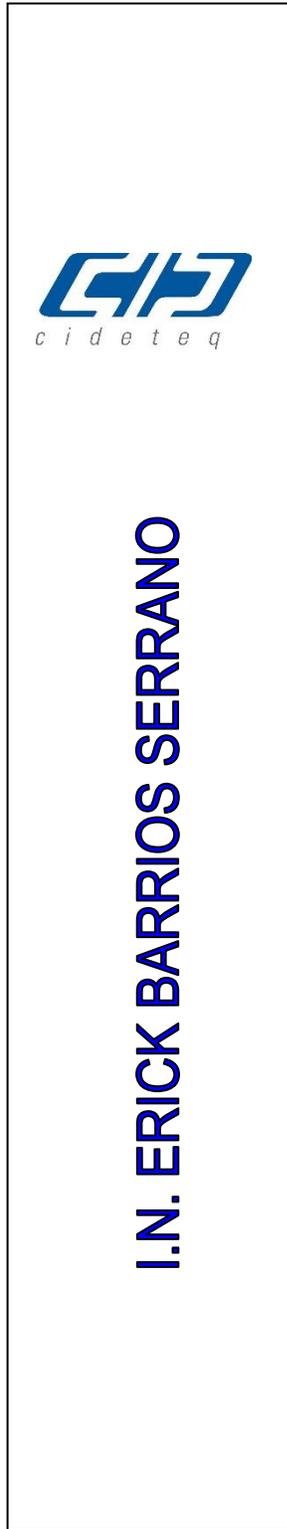
---

Firma

DR. JULIO CÉSAR CALVA YAÑEZ  
Vocal

---

Firma



2.5 cm.



2.5 cm.

M. en EQ.

En esta tesis se presentan los resultados de la investigación experimental diseñada para demostrar que el depósito de óxido de titanio y compuestos de quitosano-óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en sustratos de Ti utilizando la deposición electroforética (EPD por sus siglas en inglés) es un método favorable en comparación de los métodos tradicionales y con potenciales aplicaciones en la fabricación de materiales fotocatalíticos y prótesis biocompatibles.

Primeramente se puso a prueba la formación del depósito  $\text{TiO}_2$  a partir de dispersiones preparadas mediante el método conocido como Pechini, mismo que se utilizó como dispersión para realizar los depósitos EPD. Los resultados logrados muestran que el EPD es un método efectivo para conseguir la deposición de dióxido de titanio sobre un sustrato de titanio a un voltaje de 300 V. En el caso de la dispersión es necesario obtener una mejor desaglomeración de las partículas para ser usadas en esta técnica, lo cual se obtuvo con la combinación de etanol y etilenglicol.

En la segunda parte se estudió la influencia de los parámetros del EPD (potencial y tiempo de deposición) y concentraciones relativas de quitosano y  $\text{TiO}_2$  en suspensión para encontrar el mejor rendimiento de deposición sobre el sustrato de titanio. La composición y la estructura de los revestimientos fueron evaluadas por las espectroscopías de infrarrojo (FT-IR por sus siglas en inglés) y microscopía de barrido electrónica (SEM por sus siglas en inglés). Se observó que las partículas de  $\text{TiO}_2$  se dispersaron en la matriz de quitosano a través de una deposición simultánea. La adhesión entre los revestimientos electroforéticos y los sustratos de titanio se puso a prueba mediante la técnica de la cinta, y los resultados fueron positivos.

La resistencia a la corrosión se evaluó mediante curvas de polarización electroquímica, lo que indica una mayor resistencia a la corrosión de los recubrimientos  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ -quitosano en comparación con el sustrato de titanio puro en una solución de ácido sulfúrico.

## 2 ABSTRACT

---

This thesis presents the results of experimental research designed to demonstrate that the deposition of titanium oxide and chitosan-titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) compounds on Ti substrates using electrophoretic deposition (EPD) is a method favorable in comparison to traditional methods and with potential applications in the manufacture of photocatalytic materials and biocompatible prostheses.

First, the formulation of the TiO<sub>2</sub> tank has been tested from the dispersions prepared by the method known as Pechini, which is used as a dispersion to carry out the EPD deposits. The results showed that the EPD is an effective method to obtain the deposition of titanium dioxide on a substrate of titanium metallic at a voltage of 300 V. In the case of the dispersion it is necessary to obtain the best deagglomeration of the particles to be used in this technique, which was obtained with the combination of ethanol and ethylene glycol.

In the second part, the influence of the EPD parameters (potential and deposition time) and the concentration of chitosan and TiO<sub>2</sub> in suspension were studied to find the best deposition performance on the titanium substrate. The composition and structure of the coatings were evaluated by infrared spectroscopies (FT-IR) and Electron Scanning Microscopy (SEM). It was observed that the TiO<sub>2</sub> particles were dispersed in the chitosan matrix through simultaneous deposition. The adhesion between the electrophoretic coatings and the titanium substrates was tested by tape technology, and the results were positive. Corrosion resistance was evaluated by electrochemical polarization curves, indicating a higher corrosion resistance of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-chitosan coatings compared to the pure titanium substrate in a solution of sulfuric acid.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ, Tijuana), bajo la dirección de el Dr. Eduardo Alberto Lopez Maldonado y la Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán**

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todos los estudiantes, doctores y trabajadores de CIDETEQ Tijuana porque son un equipo muy unido y siempre me apoyaron en todo lo que necesitaba hacer en mi maestría, además de sus consejos y apoyo.

También quiero agradecer a la Doctora Teresita Oropeza por darme la oportunidad, confiar en mí, darme su apoyo y sobre todo sus valiosos consejos.

## CONTENIDO

1	RESUMEN.....	5
2	ABSTRACT .....	6
3	INTRODUCCIÓN.....	11
4	ANTECEDENTES .....	13
2.1	Deposito electroforético .....	13
4.1.1	Factores que influyen en EPD.....	15
4.1.2	EPD acuoso .....	15
4.1.3	EPD no acuoso .....	17
4.2	Los parámetros relacionados con las partículas en suspensión .....	17
4.2.1	Tamaño de partícula.....	17
4.2.2	Constante dieléctrica del solvente .....	19
4.2.3	La conductividad de la suspensión.....	20
4.2.4	La doble capa eléctrica y la movilidad electroforética .....	20
4.2.5	Potencial zeta .....	22
4.2.6	Estabilidad de la suspensión .....	27
4.2.7	Suspensión no acuosa .....	28
4.3	Los parámetros relacionados con el proceso de EPD .....	29
4.3.1	Efecto del tiempo de deposición.....	29
4.3.2	Potencial aplicado .....	31
4.3.3	La concentración de partículas en suspensión .....	32
4.4	Mecanismo de EPD .....	32
4.5	Acumulación de partículas .....	32
4.6	Cinética de la deposición electroforética.....	35
4.7	El rol de los polielectrolitos en las EPD .....	36
4.8	Quitosano en EPD .....	37
4.9	Consideraciones prácticas para la EPD.....	45
4.10	Recubrimiento con formulación “Pechini” por EPD .....	45
5	Estrategia experimental.....	47
6	MÉTODO EPD CON DISOLUCIÓN “PECHINI” .....	48
6.1	Justificación .....	48
6.2	Hipótesis .....	48
6.3	Objetivo.....	48

6.4	Objetivos específicos .....	48
6.5	Metodología experimental.....	48
6.5.1	Preparación metalográfica de sustratos de titanio.....	48
6.5.2	Preparación de la solución precursora de TiO <sub>2</sub> .....	48
6.5.3	Formacion de recubrimientos de titanio por la técnica de electroforesis ...	50
6.5.4	Determinación del tiempo de depósito del óxido de titanio.....	51
6.6	Resultados y discusión .....	52
6.7	Conclusión .....	60
7	MÉTODO EPD CON DISOLUCIONES ACUOSAS DE QUITOSANO.....	60
7.1	Justificación .....	60
7.2	Hipótesis .....	61
7.3	Objetivo.....	61
7.4	Objetivos particulares .....	61
7.5	Metodología .....	62
7.5.1	Titulación de las dispersiones de TiO <sub>2</sub> .....	62
7.5.2	EPD de TiO <sub>2</sub> con agentes estabilizadores.....	62
7.6	Resultados y discusión .....	63
7.6.1	Potencial Zeta de las dispersiones de TiO <sub>2</sub> .....	63
7.6.2	Caracterización por IR de los depósitos con Quitosano .....	68
7.6.3	Análisis del deposito con respecto al tiempo.....	68
7.6.4	Caracterización por Raman de los depósitos con Quitosano .....	69
7.6.5	Micrografías de los electrodos de Ti/TiO <sub>2</sub> -CTAB y Ti/TiO <sub>2</sub> -Quitosano.....	70
7.7	Curvas de polarización .....	73
7.8	Conclusiones .....	74
8	CONCLUSIONES GENERALES .....	75
9	BIBLIOGRAFÍA.....	76

### 3 INTRODUCCIÓN

La técnica de deposición electroforética (EPD, por siglas en inglés) ha encontrado una amplia gama de nuevas aplicaciones en el procesamiento de materiales y revestimientos avanzados. Recientemente se ha manifestado un creciente interés en la EPD, tanto en el ámbito académico como en el sector industrial, no sólo por la alta versatilidad de uso con diferentes materiales y sus combinaciones, sino por su relación costo-eficiencia. La EPD desde 1808 cuando el científico ruso Ruess observó un movimiento de las partículas de arcilla en agua inducido por un campo eléctrico. Sin embargo, la primera aplicación práctica de la EPD se produjo en 1933 cuando la deposición de óxido de torio sobre un cátodo de platino, como un emisor para la aplicación del tubo de electrones;[1] fue patentado en Estados Unidos. Aunque los fenómenos básicos que intervienen en EPD son bien conocidos y han sido objeto de una amplia investigación teórica y experimental, el EPD fue estudiada por primera vez por Hamaker [2], y en la década de los 80's recibió atención en el campo de tecnologías avanzadas.

Si bien la técnica EPD es sencilla, para lograr éxito en su aplicación es necesario entender los fenómenos acoplados tanto eléctricos, como fisicoquímicos de las partículas que inicialmente se encuentran en suspensión y al final del proceso se quedan adheridas a una superficie. Para tal fin es recomendable analizar el entorno fisicoquímico al que queda sometida una partícula en suspensión, ya sea dispersa o en fase coloidal. Uno de los modelos más conocidos para estudiar la fase coloidal o la estabilidad de partículas en suspensión es la Doble Capa Eléctrica (DCE), que consiste en reconocer la distribución de cargas eléctricas alrededor de una partícula rodeada de moléculas de solvente y contraiones que definen su interfase solido-liquido.

Un parámetro importante para la estabilidad de la dispersión es la fuerza intermolecular, esta se refiere a las interacciones que existen entre las moléculas conforme a su naturaleza. La clasificación esta hecha de acuerdo a la polaridad de las moléculas que están interaccionando entre sí. Estas se dividen en, enlace de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals (ion - dipolo, dipolo - dipolo y dipolo - dipolo inducido). Las moléculas se atraen entre sí cuando la región positiva de una está cerca de la región

negativa de la otra, sin embargo la interacción puede tener diferente intensidad dependiendo de la estructura y los elementos que contenga la molécula.

Durante una EPD, las partículas dispersas son sometidas a una diferencia de potencial eléctrico, por lo que conocer la carga superficial que se forma sobre ella permite predecir si el depósito será anódico o catódico. Para aproximar la carga superficial de una partícula dispersa se puede utilizar la medición conocida como potencial zeta, este parámetro se vuelve clave, por ejemplo si comparamos un potencial zeta de 100 mV con una de 10 mV, se espera que la velocidad electroforética sea 10 veces mayor. Este efecto se traduce en depósitos más homogéneos y el grosor dependerá del tiempo de depósito.

El  $\text{TiO}_2$  es un material particulado que es utilizado por su capacidad fotocatalítica y protección a la corrosión. Se utilizan dispersiones de dióxido de titanio ya que es un compuesto muy abundante y una baja toxicidad. Las aplicaciones más interesantes se deben a su carácter semiconductor que permite el aprovechamiento energético de la luz solar. Todas estas características explican el amplio uso del  $\text{TiO}_2$  y el interés en mejorar la actividad y eficiencia de estos fotocatalizadores.

La ciencia ha buscado formas para modificar las interacciones de dichas moléculas según las necesidades particulares de los procesos, entre estas se ha encontrado que las interacciones intermoleculares entre moléculas surfactantes puede crear una especie de apantallamiento de la carga superficial de las partículas y aumentar así el potencial zeta aumentando la energía de repulsión entre las partículas.

En esta tesis se presenta primeramente una revisión del estado del arte del proceso EPD y las condiciones que hay que considerar para lograr los depósitos homogéneos con suficiente adherencia para resistir su inmersión en medios acuosos iónicos. En este punto se decidió probar una serie de surfactantes y biopolielectrolitos para favorecer la estabilidad de las dispersiones de  $\text{TiO}_2$ . Posteriormente se explican los objetivos, hipótesis y metodología experimental realizada para finalizar con los resultados del depósito de óxido de titanio y composites de quitosano-óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en sustratos de Ti utilizando EPD.

## 4 ANTECEDENTES

### 2.1 Deposito electroforético

En EPD, las partículas cargadas, dispersas o suspendidas en un medio líquido son atraídas y depositadas sobre un sustrato conductor de carga opuesta por la aplicación de un campo eléctrico. Este método tiene las siguientes ventajas: tiempos cortos de formación, aparatos simples y pocas restricciones en la forma del sustrato, en comparación con otras técnicas de conformación avanzada. Adicionalmente, el proceso de EPD es muy versátil ya que se puede modificar fácilmente para una aplicación específica. A pesar de ser un proceso húmedo, EPD ofrece un fácil control del espesor y la morfología de una película depositada por simple ajuste del tiempo de deposición y el voltaje aplicado.

Si bien la EPD se considera un electrodepósito, es importante diferenciarlo del depósito electrolítico (ELD por sus siglas en inglés), para tal fin en la **Tabla 1** se presenta la distinción entre ambos procesos [3].

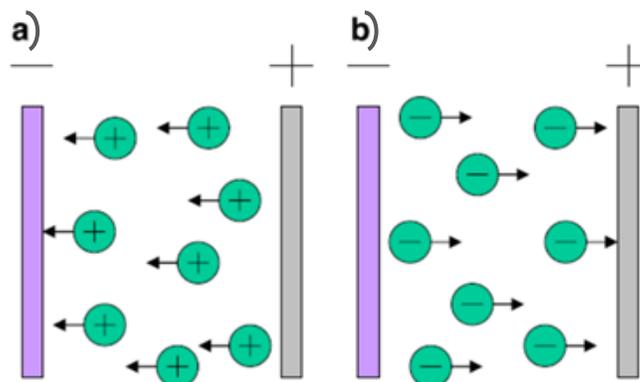
La diferencia básica entre un proceso EPD y un proceso ELD es que el primero se basa en la suspensión de partículas en un disolvente, mientras que el posterior se basa en solución de sales, es decir, especies iónicas [4]. Es posible realizar dos tipos de deposición electroforética dependiendo del electrodo donde se produce la deposición.

**Tabla 1.** Características de las técnicas de electrodeposición [3].

Propiedad	Galvanoplastia	Deposición electroforética
Movimiento de especies	Iones	Partículas solidas
Transferencia de carga en la deposición	Reducción de ion	Ninguna
Conductancia requerida del medio líquido	Alto	Baja
Líquido deseado	Agua	Orgánico

Cuando las partículas tienen carga positiva, la deposición ocurre en el cátodo y el proceso se denomina deposición electroforética catódica. La deposición de partículas cargadas negativamente sobre el electrodo positivo (ánodo) se denomina como deposición anódica. La **Figura 1** presenta un esquema de los dos procesos de deposición electroforética. La aplicación tecnológica de la deposición electroforética

como una técnica de revestimientos de materiales está siendo cada vez más reconocida por los científicos y tecnólogos. Además de sus aplicaciones convencionales en la fabricación de recubrimientos resistentes a la corrosión, la fabricación de películas funcionales para dispositivos microelectrónicos avanzados y pilas de combustible de óxido sólido, así como en el desarrollo de nuevos materiales compuestos o revestimientos bio-activos para implantes médicos, así como su aplicación en depósitos funcionales de materiales a nanoescala [5].



**Figura 1.** Esquema del proceso de deposición electroforética. (a) EPD catódica y (b) EPD anódica.

El grado de estequiometría en el depósito electroforético se controla por el grado de estequiometría en el polvo utilizado. Según Sarkar y Nicholson [6], las partículas y las reacciones de los electrodos no están involucrados en el EPD, y las partículas no pierden su carga al ser depositada [7]. La fuerza impulsora principal para la EPD es la carga de la partícula y la movilidad electroforética de las partículas en el disolvente bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado.

La técnica EPD se ha utilizado con éxito para formar capas de sílice [8], nanomembrana de zeolita [9], revestimiento de hidroxiapatita en substratos metálicos para aplicaciones biomédicas [11,12], materiales luminiscentes [12-14], películas superconductoras [15,16], electrodos de difusión de gas y sensores [17,18], materiales compuestos de capas múltiples [19], vidrio y materiales compuestos de matriz cerámica sobre tejidos de fibra [20], nanobastones [21], películas de nanotubos de carbono [22], películas cerámica [23], superconductores [24,25], materiales piezoeléctricos [26], etc. En efecto, los únicos problemas intrínsecos al EPD, surgen de utilizar al agua como el medio líquido, debido a que la aplicación de un voltaje al agua produce la evolución de gases hidrógeno ( $H_2$ ) y oxígeno ( $O_2$ ) en los electrodos que afectan la calidad de los

depósitos formados. Sin embargo, dados los numerosos disolventes no acuosos que están disponibles, esta limitación es menor.

#### 4.1.1 Factores que influyen en EPD

Como se mencionó anteriormente, el mecanismo de EPD implica partículas cargadas en una suspensión que se depositan sobre un electrodo bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. Dos grupos de parámetros determinan las características de este proceso; las relacionadas con la suspensión, y las relacionadas con el proceso que incluye los parámetros físicos tales como la naturaleza eléctrica de los electrodos, las condiciones eléctricas (la relación entre tensión / intensidad, tiempo de deposición).

Para el EPD de partículas, parte de la corriente no es influenciada solo por las partículas cargadas, sino por iones libres co-existentes en la suspensión. Por lo tanto la cantidad de partículas depositadas no está simplemente relacionada con la corriente. Sin embargo, la corriente transportada por los iones libres podría ser ignorada cuando la cantidad de iones libres es insignificante. De hecho, la cantidad de iones libres es generalmente pequeño en suspensiones orgánicas, tales como cetonas. Por otra parte, se cree que la acumulación de tenso-activos aniónicos y de carga catiónica en los electrodos durante la electroforesis disminuye la velocidad de depósito. Sin embargo, el efecto de los iones es acumulado e insignificante en el período inicial.

#### 4.1.2 EPD acuoso

En general, los disolventes orgánicos son muy populares como la dispersión en la deposición electroforética. La **Tabla 3** presenta un resumen de algunos disolventes utilizados comúnmente en la deposición electroforética. Pero el uso del sistema acuoso tiene ventajas importantes ya que necesitan mucho menor potencial y los problemas ambientales asociados con los productos orgánicos se evitan [31]. Obviamente, el uso de agua implica ventajas como la de mayor control de la temperatura durante el proceso o una cinética más rápida, además de la importancia de la salud, del medio ambiente, y las ventajas de costos. Estas ventajas promueven el interés de algunos grupos de investigación para considerar el uso de EPD en solución acuosa para procesar cerámica.

Las suspensiones basadas en agua; sin embargo, provocan una serie de problemas en la formación de EPD [32]. Los principales problemas se relacionan con la reacción electroquímica en los electrodos cuando la corriente se pasa a través de ellos, esto

afecta a la eficacia del proceso y la uniformidad del depósito. En primer lugar, hay una desviación en la cinética de deposición del crecimiento lineal debido a la desviación de la densidad de corriente y la concentración de polvo [33]. La desviación de la linealidad no se podría prevenir incluso después de controlar la densidad de corriente y concentración del polvo lo que sugiere que podría haber otros factores además de las ya mencionadas, que afectan el proceso acuoso de EPD. La electrólisis del agua se produce a voltajes bajos, y el desprendimiento de gas en los electrodos es inevitable. Esto hace que las burbujas puedan ser atrapadas dentro del depósito a menos que se adopten procedimientos especiales. Las densidades de corriente son elevadas, lo que lleva a un calentamiento de la suspensión, y el ataque electroquímico del depósito. En segundo lugar, cuando se utilizan electrodos metálicos, el potencial normal del electrodo es sobrepasado en gran medida. Esto facilita la oxidación de los electrodos y la migración de impurezas metálicas hacia la suspensión en la dirección opuesta a la de las partículas que migran. En la mayoría de los casos, estas impurezas se retienen en el depósito, disminuyendo así sus propiedades esperadas.

Otro fenómeno electrocinético que se produce en un EPD acuoso es la electroósmosis de agua, que consisten en el movimiento de la fase líquida debido a un campo eléctrico externo. Esto podría ser útil en la EPD porque sería acelerar el secado de la superficie de depósito que está en contacto con el electrodo. Por el contrario, si los depósitos son demasiado gruesos, o el proceso era demasiado rápido, la formación de grietas se produciría como consecuencia del gradiente de secado. Por lo tanto, es necesario un control adecuado de la química coloidal de las partículas en la suspensión. La deposición electroforética se basa en la capacidad del polvo para adquirir una carga eléctrica en el líquido en el que se dispersa. En general cuando el polvo sólido se dispersa en un líquido polar, tal como agua, por lo general da lugar a la acumulación de una carga en la interfase sólido-líquido [34]. La carga interfacial es el resultado de una serie de mecanismos tales como la adsorción o la orientación de las moléculas dipolares en la superficie de la partícula, la transferencia de electrones entre el sólido y la fase líquida debido a las diferencias en la función de trabajo, la adsorción selectiva de iones en la partícula sólida y disociación de iones de la fase sólida en el líquido.

Para las suspensiones acuosas de polvos cerámicos, especialmente los óxidos, se ha determinado que los protones juegan como iones de carga opuesta que estabilizan las partículas. Yates y *col.*, [35] propusieron una descripción de la interacción de superficies

de óxidos con el líquido a través de reacciones de ionización de grupos de superficie simples, esta descripción se ha mejorado para tener en cuenta la reacción de los principales iones de electrolitos con sitios de la superficie ionizables. La carga neta como es controlada por el pH. El punto de carga cero (PZC, por sus siglas en inglés) es el valor de pH en el que la concentración superficial de  $(S-O^-)$  Y  $S-OH^{2+}$  son iguales. La carga superficial es negativa a  $pH > pH_{PZC}$  y positiva a  $pH < pH_{PZC}$ .

### 4.1.3 EPD no acuoso

En general, los líquidos orgánicos son más utilizados que el agua como un medio de suspensión para EPD. Mientras que la constante dieléctrica generalmente es más baja en los líquidos orgánicos, se limita la carga de las partículas como resultado de un menor potencial de disociación, y es necesario utilizar más altas intensidades de campo ya que los problemas de desprendimiento de gas, calentamiento y el ataque electroquímico de los electrodos se reducen considerablemente. Además, los líquidos orgánicos se prefieren debido a su mayor densidad, una buena estabilidad química y baja conductividad eléctrica.

La producción de gas asociado con el procesamiento de EPD acuosa se puede evitar mediante el uso de disolventes con potenciales extremadamente altos de oxidación-reducción como los bencenos o cetonas. Sin embargo, la carga eléctrica de las partículas de óxido en benceno o cetonas será insuficiente para EPD debido a que existen cantidades muy pequeñas de iones libres en estos disolventes. Los principales problemas asociados con el uso de los compuestos orgánicos son que se requieren voltajes más altos, además del costo, toxicidad e inflamabilidad de los líquidos.

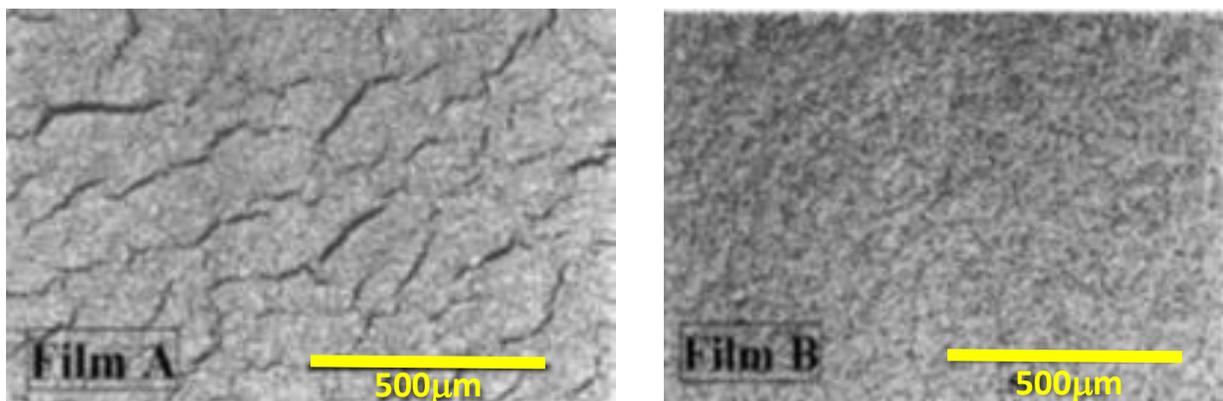
## 4.2 Los parámetros relacionados con las partículas en suspensión

En cuanto a las propiedades de suspensión, se deben considerar varios parámetros, tales como la naturaleza fisicoquímica, tanto de partículas en suspensión como del medio líquido, las propiedades de superficie del polvo, la influencia de la concentración y tipos de aditivos, principalmente agentes dispersantes.

### 4.2.1 Tamaño de partícula

Aunque no existe una regla general para especificar el tamaño adecuado para la deposición electroforética de partículas, se ha reportado una buena deposición para una variedad de sistemas de cerámica y arcilla que se produzca en el intervalo de 1–20  $\mu m$

[3]. Pero esto no significa necesariamente que la deposición de partículas fuera de este intervalo de tamaño no es factible. Recientemente, con el aumento de interés sobre materiales nanoestructurados, la técnica de EPD esta generanado más interés para el montaje de las nanopartículas. Es importante que las partículas permanezcan completamente dispersas y estables para generear un deposito homogéneo y suave. Para partículas de gran tamaño (tamaño de micras), el principal problema es que tienden a sedimentarse debido a la fuerza de gravedad. Idealmente, la movilidad de las partículas debido a la electroforesis debe ser más alta que la de la gravedad. Es difícil conseguir una deposición uniforme en suspensiones de partículas de gran tamaño, por su bajo potencial superficial y su tendencia a sedimentar. El deposito electroforético dará lugar a un gradiente en la pelicula, más delgado en la parte superior de la pelicula que en la parte inferior cuando el electrodo se coloca en posición vertical. Además, para la pelicula electroforética de partículas de gran tamaño, las partículas deben tener una carga superficial alta, o bien la región de doble capa eléctrica debe aumentar de tamaño. El tamaño de partícula que tiene una influencia importante en el control del agrietamiento del depósito durante el secado. Sato y *col.*, [5] han investigado el efecto de  $YBa_2Cu_3O_7$  (YBCO, es un material cerámico compuesto de óxidos de itrio, bario y cobre con propiedades superconductoras a temperaturas relativamente altas) en la reducción del tamaño de partículas en la formación de grietas, se muestra en la **Figura 2**. Las películas sin grietas se formaron apartir de partículas de  $0,06 \mu m$  de diámetro, que eran mas pequeñas que las depositadas en la película agrietrada que provenia de una suspensión que contiene partículas de  $3 \mu m$  de diámetro. Por lo tanto, la reducción del tamaño de partícula mejoró la morfología de la película de YBCO superconductor fabricado por deposición electroforética que sugiere que es una técnica útil para minimizar el agrietamiento de los depósitos.



**Figura 2.** Imágenes SEM de la película de YBCO obtenidos por electroforesis en un electrodo de plata, en acetona a 10 V durante 180 s (película A: tamaño promedio de partícula = 3  $\mu\text{m}$ ; película B: tamaño de partícula promedio = 0.06  $\mu\text{m}$ ). Las películas se sinterizaron a 945°C por 1 h y recocidas a 500°C durante 6 h [5].

#### 4.2.2 Constante dieléctrica del solvente

Powers [28] ha investigado las suspensiones de  $\beta$ -alúmina en medios orgánicos y determinó la incidencia de la deposición como una función de la constante dieléctrica del líquido y la conductividad de la suspensión. El autor observó un fuerte incremento en la conductividad con constante dieléctrica; que aparentemente se refiere al líquido en su estado puro. Se obtuvieron depósitos solamente con disolventes para que la constante dieléctrica estuviera en el intervalo de 12–25. Con una constante dieléctrica demasiado baja, el depósito no ocurre debido al insuficiente grado de disociación, mientras que con una elevada constante dieléctrica, la concentración iónica alta en el líquido reduce el tamaño de la región de doble capa y por lo tanto la movilidad electroforética. En consecuencia, la concentración iónica en la solución debe permanecer baja, para tener condiciones favorecidas por disolventes de baja constante dieléctrica. La **Figura 2** muestra las propiedades físicas tales como la viscosidad y la constante dieléctrica relativa de algunos disolventes comunes [29].

**Tabla 2.** Propiedades físicas de solventes [29]

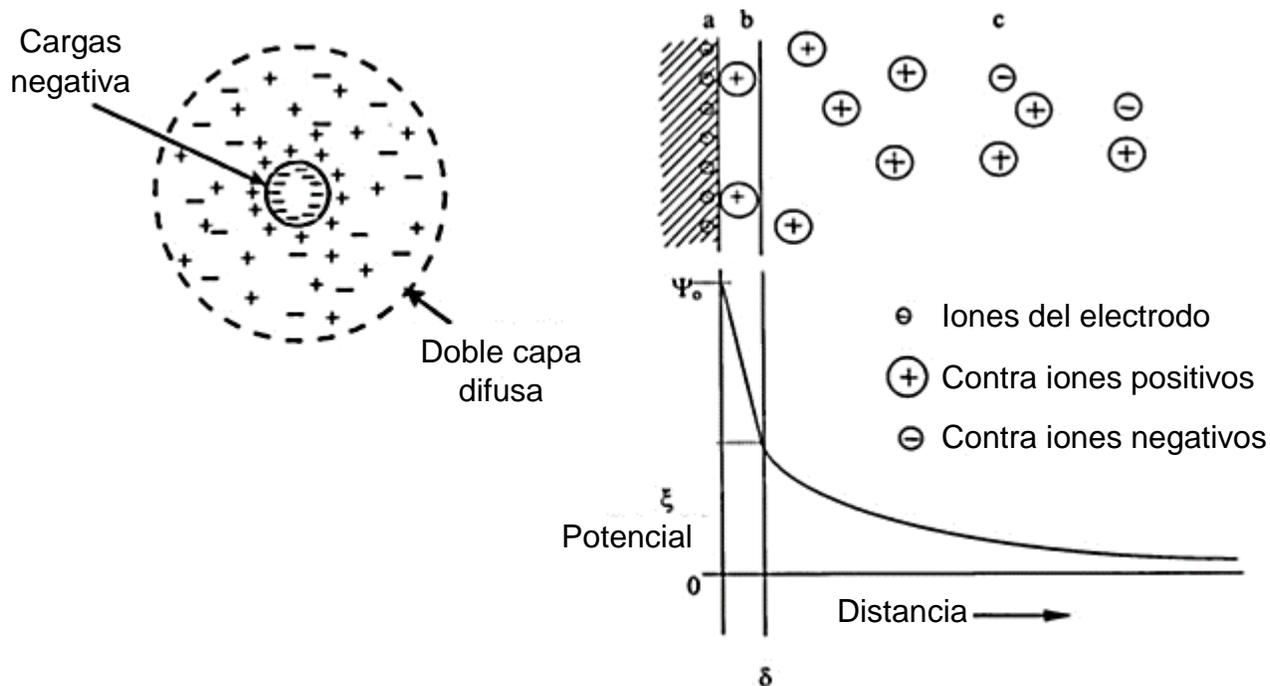
Solvente	Viscosidad ( $cP$ ) = $10^{-3} \text{ N s m}^{-2}$	Constante dieléctrica relativa
Metanol	0.557	32.63
Etanol	1.0885	24.55
n-Propanol	1.9365	20.33
Iso-propanol	2.0439	19.92
n-Butanol	2.5875	17.51
Etilenglicol	16.265	37.7
Acetona	0.3087	20.7
Acetil acetona	1.09	25.7
Agua	0.89	78.5

### 4.2.3 La conductividad de la suspensión

Ferrari y Moreno [30], proponen que la conductividad de la suspensión es un factor clave y se debe tomar en cuenta en los experimentos de EPD. Se ha señalado que si la suspensión es demasiado conductora, el movimiento de las partículas es muy baja para producir la deposición, y si la suspensión es demasiado resistiva, las partículas cargadas electrónicamente y la estabilidad se pierden. Los autores observaron un aumento en la conductividad eléctrica de la suspensión con la temperatura y la concentración de polielectrolito (dispersante). La conductividad es una propiedad importante para la EPD, lo que puede limitar las posibilidades del depósito. Sin embargo se puede aumentar la corriente aplicada para asegurar el éxito del proceso de EPD [31].

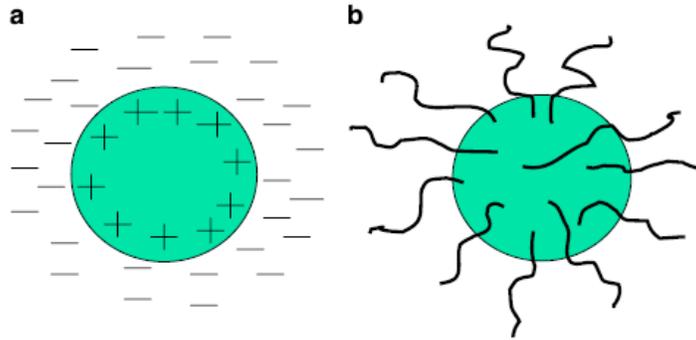
### 4.2.4 La doble capa eléctrica y la movilidad electroforética

La mayoría de las sustancias adquieren carga eléctrica superficial cuando se pone en contacto con un medio polar (por ejemplo acuoso). Es reconocido que el origen de la carga eléctrica en coloides dispersos en agua se debe a: (i) iones en la superficie (controlada por el pH del medio de dispersión), y (ii) adsorción específica de iones (tenso-activos pueden adsorberse específicamente iones). Esta carga de superficie influye en la distribución de los iones cercanos en el medio polar. Los iones, los cuales establecen la carga superficial, se denominan iones determinantes de potencial (PDI por sus siglas en ingles). Estos normalmente incluyen iones que componen el sólido; iones hidrógeno e hidroxilo, iones capaces de formar sales complejas o insolubles con las especies de superficie sólida. Los iones de carga opuesta (contra-iones) son atraídos hacia la superficie y los iones de carga común son repelidos fuera de la superficie.



**Figura 3.** Representación esquemática de la capa doble y disminución de potencial electrolítico a través de la doble capa (a) carga superficial, (b) la capa de Stern, (c) capas difusas de iones de signo contrario [35].

Esto conduce a la formación de una carga eléctrica neta en un lado de la interfaz y una carga de signo opuesto en el otro lado a lo que se llama la doble capa eléctrica. La **Figura 3** muestra el esquema de una doble capa eléctrica típica [35]. Un modelo ampliamente aceptado para la doble capa es debido a Stern [36], modificada posteriormente por Graham [37], en el que una parte de la carga contra-ion se encuentra cerca de la superficie de la partícula (capa de Stern), y el resto se distribuye de manera más amplia en la capa difusa. La capa de Stern es en realidad un plano hipotético que representa la distancia más cercana de abordaje de iones a la superficie. Una representación esquemática de la distribución de la especie de carga y la caída de potencial a través de la doble capa de acuerdo con el modelo de Stern también está representado en la **Figura 3** [35].



**Figura 4.** Ilustración esquemática de estabilización electrostática (a) y estérica de suspensiones (b).

La interacción entre las partículas cargadas se rige principalmente por la superposición de la capa difusa, y en consecuencia el potencial más relevante para la interacción, es el desarrollado en el límite entre la capa de Stern y la capa difusa en lugar del potencial en la superficie de partículas. Esta diferencia de potencial entre la capa de Stern y la capa difusa se denomina potencial zeta [38].

#### 4.2.5 Potencial zeta

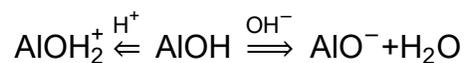
El potencial zeta de las partículas es una propiedad clave en el proceso de deposición electroforética. Es imprescindible para conseguir una carga alta en la superficie de las partículas en suspensión. Desempeña un papel en: (i) la estabilización de la suspensión mediante la determinación de la interacción de repulsión entre partículas, (ii) la determinación de la dirección y la velocidad de migración de partículas durante EPD, (iii) la determinación de la densidad del depósito. La estabilidad global de un sistema depende de la interacción entre las partículas individuales en la suspensión.

La probabilidad de la coagulación de un sistema disperso depende de la energía de interacción resultante de estas fuerzas. Una alta repulsión electrostática debido a la alta carga de partículas es necesario para evitar la aglomeración de partículas. La carga de la partícula también afecta a la densidad del depósito. Durante la formación del depósito, las partículas se vuelven más cerca entre sí, con el aumento de fuerza de atracción. Si la carga de la partícula es baja, las partículas se coagulan incluso para las grandes distancias relativas entre las partículas, lo que lleva a los depósitos porosos, con apariencia de esponja.

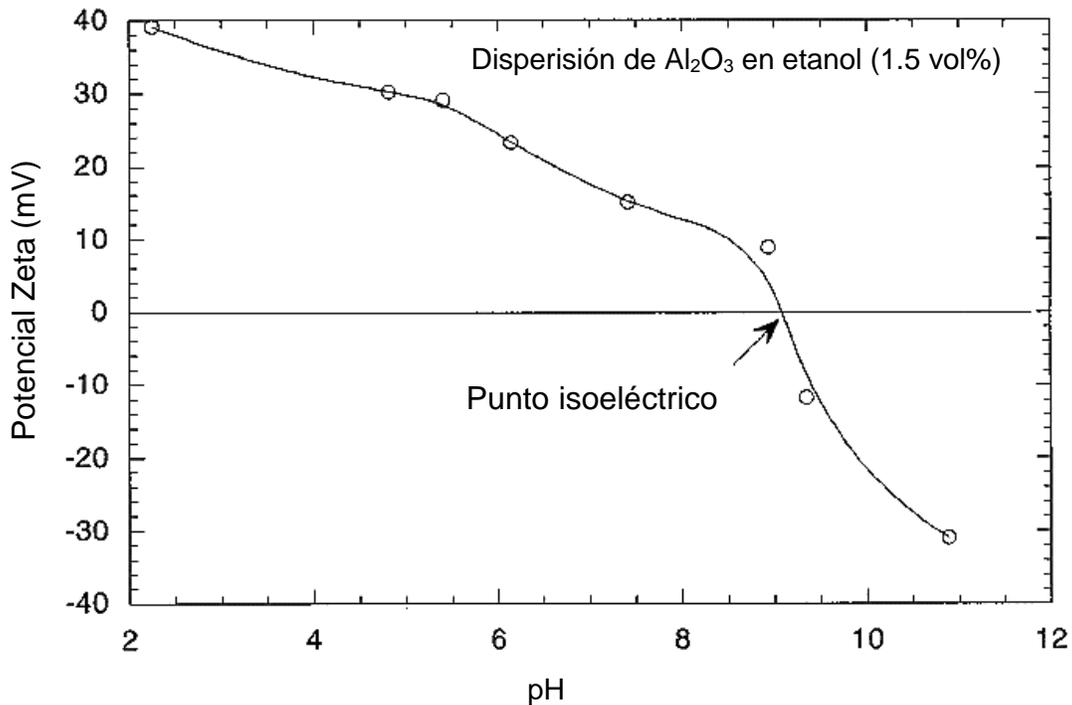
Por el contrario, si las partículas tienen una carga de superficie alta durante la deposición se van a rechazar unas con otra, ocupando posiciones que conducirán a una

alta densidad de empaquetamiento [40]. Por lo tanto, es muy importante controlar la carga de partículas y la concentración de disolventes y aditivos en la suspensión de EPD con el fin de alcanzar la más alta densidad posible del depósito. El potencial zeta puede ser controlada por una variedad de agentes de carga tales como ácidos, bases, surfactantes, polímeros o polielectrolitos [41]. Por tanto, existe una variedad de aditivos que afectará a la magnitud de carga y su polaridad. Estos aditivos actúan por diferentes mecanismos.

Los principales criterios para la selección de un agente de carga son el tipo de polaridad y la deposición preferente de las partículas. Chen *y col.*, [42] encontró que las tasas de estabilidad y la deposición de alúmina a partir de su suspensión en etanol se máximo en valor de pH de 2,2 a la que el potencial zeta positivo de la alúmina era el máximo (40 mV) mostrado en la **Figura 5**. Sin embargo, bajo un pH mayor, las suspensiones fueron menos estables. Esto se puede explicar en base a un mecanismo de carga recientemente propuesto por Wang *et al.*, [43] sobre la superficie de alúmina:



En condiciones básicas, tales como pH 11, AlOH tiende a formar AlO<sup>-</sup>; sin embargo, la presencia de agua es propensa a provocar la reacción anterior hacia la formación de AlOH, en lugar de la formación de AlO<sup>-</sup>, dando como resultado un valor absoluto de la potencial zeta mayor a pH 2 que a pH 11. Esto llevó a una alta estabilidad de la suspensión a pH más bajos que en las condiciones de pH más altos.



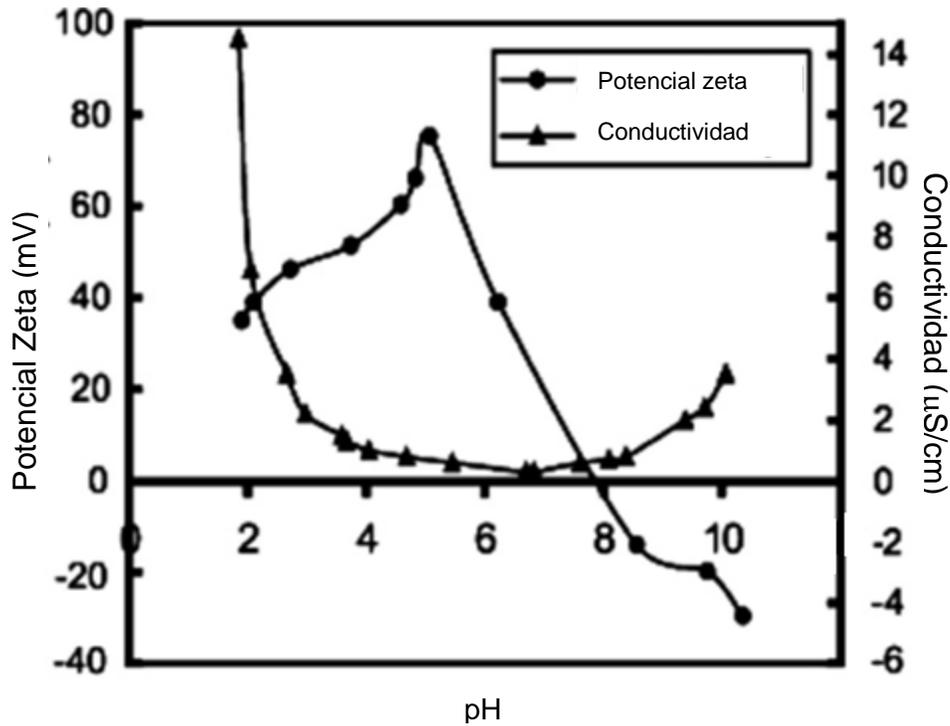
**Figura 5.** Potencial zeta de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en etanol [42].

Zarbov *et al.*, [41] estableció que la tasa de depósito es directamente dependiente del potencial zeta, determinado por el aditivo de carga, la influencia de un aditivo tal se ejerce también por su efecto sobre la conductividad iónica de la suspensión. La conductividad iónica determina la caída de potencial en la mayor parte de la suspensión, que son la fuerza motriz para la transferencia de las partículas al electrodo.

La uniformidad y la conductividad del electrodo de sustrato es un parámetro importante para la calidad de la depósito de la película por EPD. Peng y Liu [43] observaron que la baja conductividad del sustrato La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> (LSM) lleva a una película no uniforme y una deposición lenta.

Es evidente que la cinética de depósito electroforético y la calidad del depósito formado dependen de un gran número de parámetros. Por ello se requiere tener un control minucioso de los parámetros individuales durante la depósito electroforético. Sin embargo, muchos de los parámetros están relacionados entre sí. Se observa que la calidad de la depósito electroforético depende en gran medida de las condiciones de suspensión [44]. En general, una suspensión estable bien dispersada proporcionará una mejor formación de película durante EPD en comparación con una suspensión de polvo inestable o aglomerado. El potencial zeta es un parámetro importante que se refiere a estabilidad de la suspensión y la movilidad. Este mide la diferencia de potencial entre la

superficie de las partículas y el plano de la capa de cizallamiento formado por los iones adsorbidos. Como el potencial zeta está estrechamente relacionado con el grosor de la doble capa de la partícula, por lo tanto, proporciona información sobre la aglomeración de las partículas en la suspensión. En general, cuanto mayor sea el valor absoluto del potencial zeta medido, mejor es la dispersión de las partículas en la suspensión. Además de los criterios de estabilidad, también se observa que se trata de los iones en la suspensión que están llevando la mayor parte de la corriente cuando se genera un campo eléctrico durante EPD [5,6], como resultado, la conductividad eléctrica de la suspensión también juega un papel importante en el proceso. La **Figura 5** muestra la conductividad eléctrica y potencial zeta de la suspensión de plomo zirconato titanato (PZT) como una función del pH [44]. Se observa que a medida que el valor del pH disminuye de 10 a 4.5 (punto isoeléctrico, IEP ) el valor de potencial zeta aumenta. Esto se atribuye a la adsorción de los iones  $H^+$  en las superficie de las partículas que mejora la fuerza de repulsión electrostática. A medida que más iones  $H^+$  se añaden a la suspensión, es decir, cuando el valor de pH disminuye desde 4.5 hasta 2 la cantidad de iones es grande resultando en la reducción del espesor de la doble capa y por lo tanto, una disminución de la fuerza de repulsión entre las partículas. Esto promoverá la aglomeración de las partículas y, por lo tanto, dar lugar a rendimientos bajos de deposición. En el pH alcalino, se observa un fenómeno similar, pero con la adsorción de iones  $OH^-$  en la suspensión. Sin embargo, se observó que en pH basicos, el potencial zeta es menor en comparación con que en el intervalo de pH ácido.



**Figura 6.** El potencial zeta y la conductividad de la suspensión PZT a diferentes valores de pH en medio acuoso [44].

La concentración iónica no sólo afecta al potencial zeta, si no también está estrechamente relacionada con la conductividad eléctrica de la suspensión. Se observa en la **Figura 6** donde la conductividad eléctrica es baja cuando la concentración iónica en la suspensión es baja. Sin embargo, se ha encontrado que a una alta concentración iónica, no sólo la velocidad de aglomeración se incrementará y formará aglomerados más grandes que tienen menor movilidad, sino también la gran cantidad de iones libres en la suspensión puede ser el principal portador de corriente y, por lo tanto, reducir la movilidad electroforética de las partículas. La conductividad de la suspensión también está directamente relacionada con la constante dieléctrica del medio de suspensión y por lo que aumentará con el incremento de la constante dieléctrica [28]. De ahí la elección de los parámetros de suspensión que necesitan ser considerados apropiadamente para la preparación de una suspensión EPD adecuada. Una vez que se fijan los parámetros relacionados con la suspensión, los parámetros del proceso se pueden modificar convenientemente para llevar a cabo el proceso de formación de película deseada. Obviamente, los parámetros más dominantes que influyen en el

recubrimiento electroforético son los parámetros del proceso, tales como potencial aplicado, el tiempo de deposición y la concentración de partículas en la suspensión.

#### 4.2.6 Estabilidad de la suspensión

La electroforesis es el fenómeno de movimiento de las partículas en una solución coloidal o suspensión en un campo eléctrico, y en general ocurre cuando la distancia donde la carga de la doble capa cae a cero, es grande en comparación con el tamaño de partícula. En esta condición, las partículas se moverán en relación con la fase líquida cuando se aplica el campo eléctrico. Las partículas coloidales que son de 1  $\mu\text{m}$  o menos de diámetro, tienden a permanecer en suspensión durante largos periodos que va desde las semanas hasta meses, debido al movimiento Browniano. Las partículas mayores que 1  $\mu\text{m}$  requieren agitación hidrodinámica continua para permanecer en suspensión. La estabilidad de la suspensión se caracteriza por la tendencia a evitar la floculación. Las suspensiones estables no muestran tendencia a flocular, se asientan lentamente y formar depósitos densos y fuertemente adheridos en la parte inferior del recipiente. Las suspensiones floculantes se aglomeran rápidamente y generan baja densidad en la dispersión y depósitos débilmente adheridos. Si la suspensión es demasiado estable, esto significa que sedimentara en unos pocos minutos, las fuerzas de repulsión entre las partículas no serán superadas por el campo eléctrico, y no se producirá la deposición.

De acuerdo con algunos modelos de recubrimientos electroforéticos, la suspensión debe ser inestable en las proximidades de los electrodos [6]. Esta inestabilidad local podría ser causada por la formación de iones a partir de la electrólisis o la descarga de las partículas; estos iones causan entonces floculación cerca de la superficie del electrodo. Es deseable encontrar parámetros físico-químicos adecuados que caracterizan a una suspensión, para que su capacidad de depositarse se pueda predecir. La mayoría de los investigadores utilizan la movilidad electroforética o potencial zeta, pero éstas no determinan de forma única, la capacidad de una suspensión para depositarse.

Las partículas coloidales no experimentan ninguna fuerza de repulsión en un medio de alta fuerza iónica y caen directamente en el mínimo primaria profunda. En tales circunstancias, rápido coagulación se produce y el sistema es completamente inestable. En las teorías originales, sólo se consideraban las fuerzas de van der Waals y las

interacciones electrostáticas. Ahora también se ha identificado que, además de estas fuerzas, otra categoría de interacción física tiene que ser considerado el fin de obtener una teoría completa de la estabilidad coloidal. La estabilización de dispersiones coloidales también puede estar influenciada por estabilización estérica y las fuerzas estructurales. Estos mecanismos se vuelven importantes cuando hay macromoléculas hidrófilas adsorbidos o limitada a la superficie de la partícula. La estabilización de las dispersiones es causada por la repulsión entre estas macromoléculas. Una ilustración esquemática de estabilización electrostática y estérica se muestra en la **Figura 3** las fuerzas de estabilización estérica son generalmente fuerza de corto alcance ( $<2$  nm). La presencia de estas fuerzas también puede cambiar la forma del pozo de potencial que controla la interacción de partículas del sustrato. Se debe tener precaución en el uso de la suspensión estabilizada estéricamente para la deposición electroforética porque las propiedades superficiales de las partículas se alteran por completo para el que la movilidad electroforética será muy diferente de los de suspensión electrostáticamente estabilizada. En casos extremos, cuando el signo de la carga superficial se invierte debido al polímero adsorbido la deposición puede fallar o podría ocurrir en el contraelectrodo

#### 4.2.7 Suspensión no acuosa

En los medios no acuosos, la concentración de hidrógeno (pH) pierde su validez como una medida general de la acidez o alcalinidad de un medio, y la información sistemática sobre la carga en estos medios es relativamente escasa. No obstante, la necesidad de un enfoque global hacia el comportamiento de un soluto en una serie de disolventes, tales como su solubilidad, potencial redox o el grado de ionización. Labib y Williams [35] han demostrado que en ausencia de agua, el signo de la carga en la superficie de polvos depende del número de donantes del disolvente, lo que sugiere fuertemente que la carga a través del intercambio de electrones con el disolvente es posible. Sin embargo, Wang y *col.*, [46] encontraron las características de carga superficial sobre el polvo de alúmina que se dispersó en etanol, para ser análogo al comportamiento de los óxidos en el agua, donde el ajuste de pH de etanol por adición de ácido acético o tetra-metil-hidróxido de amónico permitió el control de la carga superficial del polvo de alúmina. Puesto que en el procesamiento de EPD, los disolventes orgánicos se utilizan con más frecuencia que las suspensiones acuosas, esta observación en el control de la carga superficial en polvo de cerámica a través de

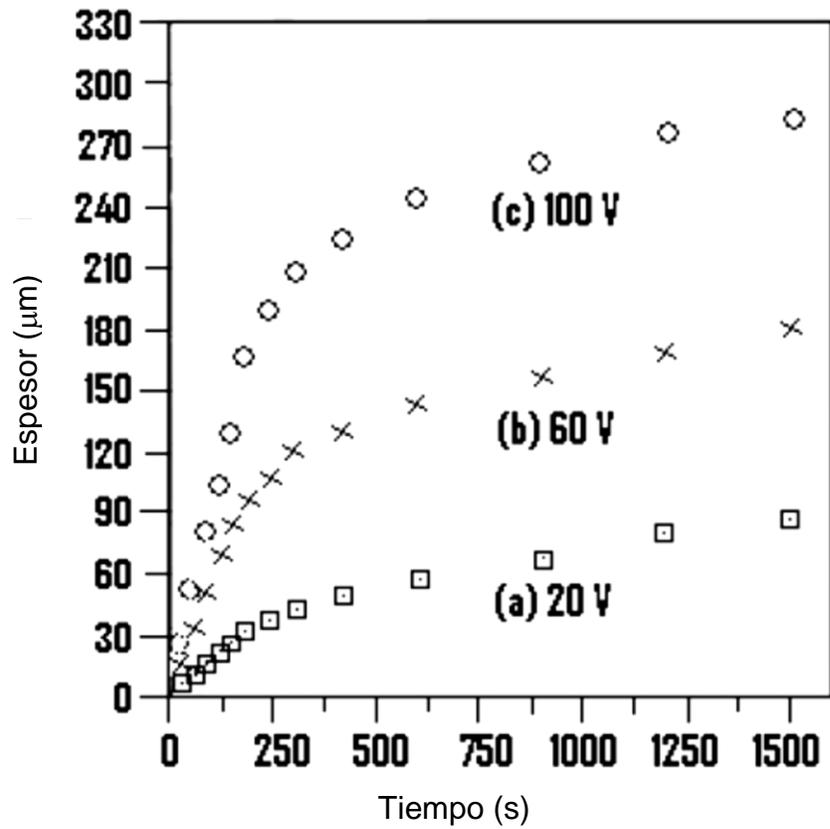
adición de ácidos o bases a los medios orgánico sirve como una guía general valiosa para la preparación de la suspensión. En realidad, muchos disolventes orgánicos de calidad técnica no contienen algo de agua residual. A pesar de la evidencia de la carga en medio no acuosa mediante la transferencia de electrones es interesante desde un punto de vista teórico, para el uso práctico en la industria. La observación de Wang y *col.*, [46] de la alúmina se puede generalizar para el procesamiento de cerámicas, Vandeperre y *col.*, [47] midió la carga de una gama de polvos cerámicos (óxidos, carburos, nitruros y boruros) por valoración potenciométrica y los comparó con el signo de la movilidad electroforética en un medio de referencia orgánico ácido y alcalino. Su medición mostró que en gran medida la razón de carga de polvos cerámicos en el agua también se aplica a la carga en medios no acuosos. Negishi y *col.*, [35], demostró que la preparación de la suspensión de óxido de circonio estabilizado con itrio (YSZ) en n-propanol, que la pequeña cantidad de agua residual presente en n-propanol comercial utilizado para la preparación de la suspensión de YSZ para EPD, generados iones  $H^+$  y  $OH^-$  por disociación electrolítica. El potencial zeta está influenciada por la adsorción de iones  $H^+$  generados, que a su vez conduce a cargas positivas en YSZ en n-propanol.

### 4.3 Los parámetros relacionados con el proceso de EPD

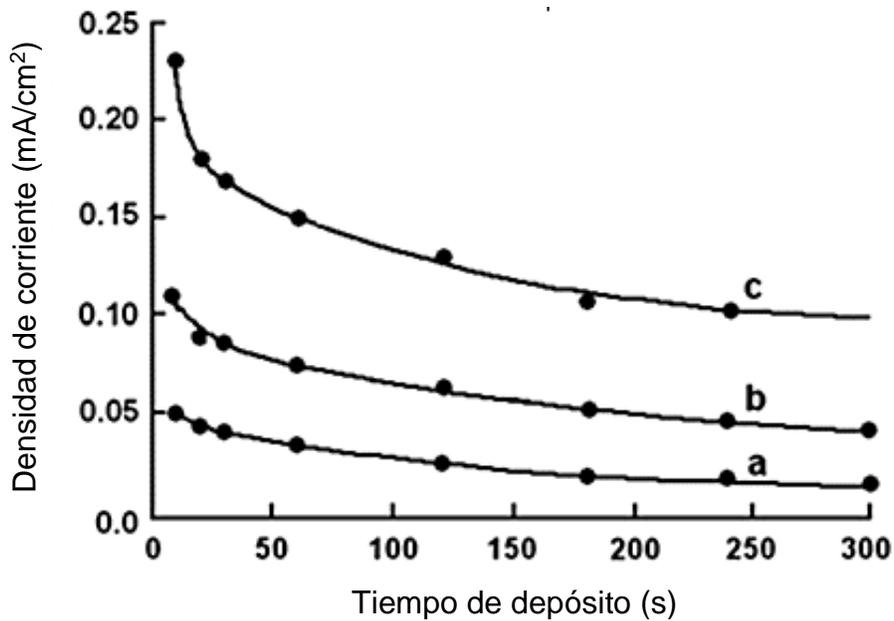
#### 4.3.1 Efecto del tiempo de deposición

Chen y Liu [27] y Basu y *col.*, [48] encontraron que la tasa de formación de película de un campo aplicado fijo disminuye con aumento o prolongado tiempo de depósito. La **Figura 7** muestra las características típicas de deposición de recubrimiento de ZnO en un electrodo de cobre a diferentes potenciales aplicados, al aumentar el tiempo de depósito [49]. Es evidente que la película es lineal durante el tiempo inicial de la película. Pero a medida aumenta el tiempo, la velocidad de formación disminuye y alcanza una meseta a veces muy altas de deposición.

En un EPD de voltaje constante, se espera debido a que: mientras que la diferencia de potencial entre los electrodos se mantiene constante, el campo eléctrico que influye de electroforesis disminuye (**Figura 7**) con el tiempo de depósito debido a la formación de una capa aislante de partículas de cerámica en la superficie del electrodo [50]. Sin embargo, durante el período inicial de deposición en la EPD, en general hay una relación lineal entre la masa depositada y el tiempo.



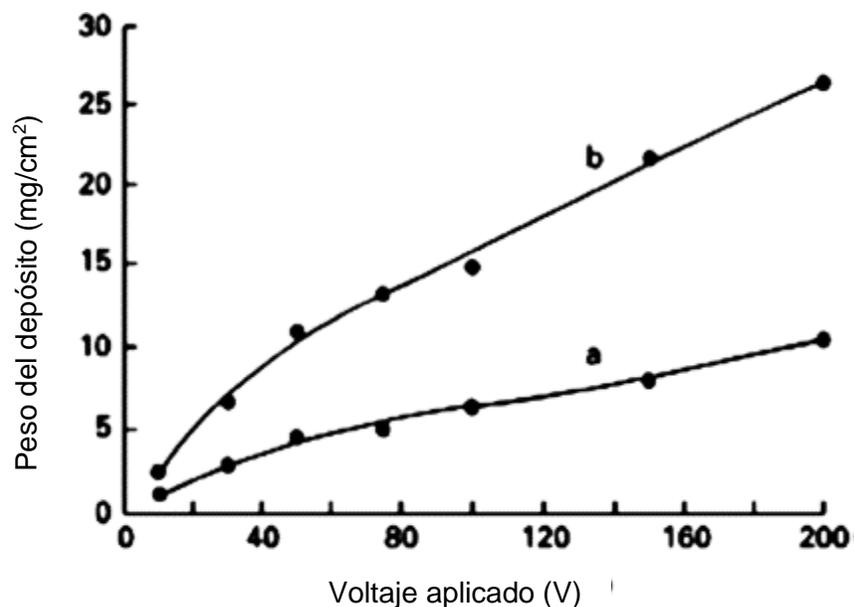
**Figura 7.** Relación entre el grosor y el tiempo de formación de recubrimientos de ZnO sobre electrodo de cobre depósito en diferente potencial aplicado [49].



**Figura 8.** La densidad de corriente en función del tiempo de deposición para la deposición de hidroxiapatita en diferentes voltajes aplicados: (a) 50 V; (b) 100 V; (c) 200 V [50].

### 4.3.2 Potencial aplicado

Normalmente, la cantidad de depósito aumenta con el aumento de potencial aplicado. La **Figura 9** muestra el peso de hidroxiapatita depositada sobre el sustrato  $Ti_6Al_4V$  de su suspensión en alcohol isopropílico. Aunque los polvos pueden ser depositados más rápidamente si se aumenta el campo eléctrico, pero la calidad del depósito puede disminuir. Basu y *col.*, [48] encontraron que las películas más uniformes se depositan en campos moderados de 25 a 100 V/cm, mientras que la calidad de la película se deteriora si se utilizan campos mayores a 100 V/cm. Debido a que la formación de película por partículas sobre el electrodo es un fenómeno cinético, la tasa de acumulación de las partículas influye en su comportamiento de depósito. Un campo aplicado más alto, puede causar turbulencia en la suspensión, el recubrimiento puede ser perturbado por los flujos en el medio circundante, incluso durante su deposición. Además, las partículas pueden moverse tan rápido que no pueden encontrar suficiente tiempo para depositarse en sus mejores posiciones para formar una estructura de empaquetamiento compacto. Por último, en situaciones de alto campo, el movimiento lateral de las partículas una vez depositados, también están restringidas en la superficie de la capa ya depositada, un mayor potencial aplicado ejerce más presión sobre el flujo de partículas y el movimiento, por lo tanto, el campo aplicado afecta la velocidad de deposición y la estructura del depósito.



**Figura 9.** Peso de la hidroxiapatita depositado sobre el sustrato Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V frente a voltaje aplicado para diferentes duraciones de deposición: (a) 30 s y (b) 120 s [50].

### 4.3.3 La concentración de partículas en suspensión

La fracción de volumen de partículas en la suspensión juega un papel importante. En algunos casos, aunque cada una de las especies de partículas tiene el mismo signo de carga superficial, podrían depositar a diferentes velocidades en función de la fracción de volumen de partículas en la suspensión. Si la fracción de volumen de sólidos aumenta, el depósito de polvos a una tasa igual. Sin embargo, la fracción de volumen de sólidos es baja, las partículas se depositan en tasas proporcionales a su movilidad electroforética individuales [47].

### 4.4 Mecanismo de EPD

Aunque la deposición electroforética se ha aplicado con éxito para muchas aplicaciones, los mecanismos exactos que permiten a un depósito para formarse todavía no están del todo claras [51]. Fukada y *col.*, [52] da una relación completa de mecanismo de la formación de depósitos en EPD. Bouyer y Foissy [53] sugieren que EPD es un proceso de dos pasos. En virtud de la aplicación de un campo eléctrico, las partículas en la suspensión primero migran a uno de los electrodos, dependiendo de la carga de la partícula, donde eventualmente depósito. El paso de migración implica las propiedades de volumen de la dispersión coloidal (conductividad del baño, la viscosidad, la concentración de partículas, distribución de tamaño y densidad de carga superficial) y la intensidad de campo real en el baño. La etapa de deposición procede por una superposición compleja de fenómenos electroquímicos y agregación. La producción de densa y cohesiva de depósito requiere que las partículas pierden su carga en el electrodo.

### 4.5 Acumulación de partículas

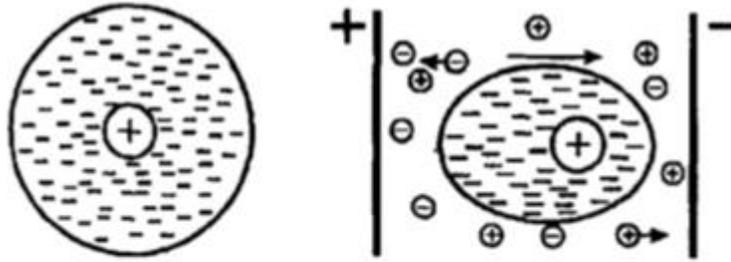
El primer intento de explicar el fenómeno de la EPD fue hecha por Hamaker y Verwey [2,54]. Indicaron que el éxito de EPD necesita de una suspensión estable. Observaron que una suspensión EPD, cuando se deja en reposo, produjo un sedimento. Por lo tanto, sugirieron que la formación de un depósito por electroforesis es similar a la formación de un sedimento debido a la gravitación y que la función primaria del campo eléctrico aplicado en EPD es mover las partículas hacia el electrodo a acumularse. La presión

ejercida por las partículas entrantes permite que las partículas próximas al depósito superen la repulsión entre ellas.

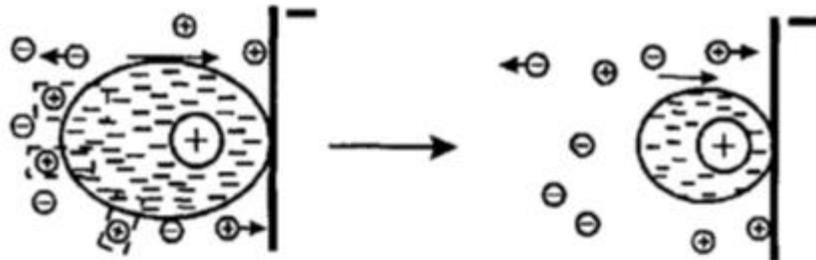
Grillon y *col.*, [55] sugieren que las partículas se neutralizan al entrar en contacto con el electrodo o el depósito. Este mecanismo es importante para las partículas individuales y depósitos monocapa. Se explica la deposición de polvos. Este mecanismo explica la deposición de etapa inicial de suspensiones muy diluidas, pero no es válida bajo las siguientes condiciones: (a) EPD para tiempos más largos (depósitos de espesor), (b) cuando se impide a los procesos de partícula-electrodos, por ejemplo, membrana semi-permeable que inducen la deposición entre los electrodos, y (c) cuando las reacciones se producen en un electrodo que altera el pH alrededor del mismo.

Este mecanismo implica la reducción de las fuerzas de repulsión entre partículas. Koelmans [56] calcula el aumento esperado de fuerza iónica próximo a un electrodo y se encontró que la fuerza iónica era del mismo orden como se requiere para flocular una suspensión. En su opinión, la repulsión entre partículas disminuye debido al aumento de la concentración de electrolitos cerca del electrodo de deposición. Esto a su vez reduce el potencial zeta e induce la floculación de las partículas que se desploman al depósito. Dado que se requiere un tiempo finito para la concentración de electrolito para construir cerca del electrodo, se espera que la deposición no se produciría antes de que haya pasado un cierto tiempo.

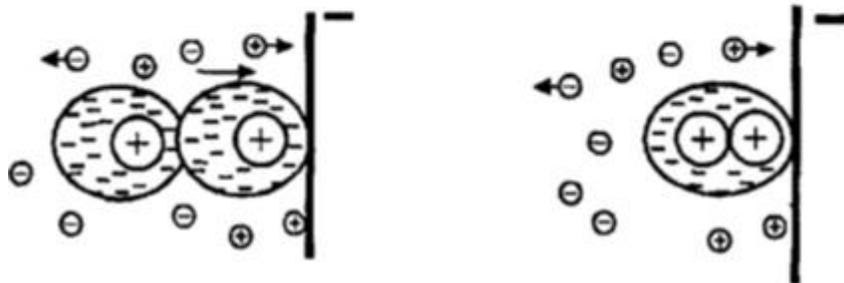
### Distorsión de la doble capa por EPD



### Adelgazamiento de la doble capa



### Coagulación



**Figura 10.** Distorsión y adelgazamiento de la doble capa eléctrica por la técnica de deposito electroforético [6].

La explicación de invalidación de mecanismo de la coagulación electroquímica cuando no hay un aumento de la concentración de electrolito cerca del electrodo, fue ofrecido por Sarkar y Nicholson [6], considerando el movimiento de una partícula de óxido cargada positivamente hacia el cátodo en una celda de EPD como se muestra en la **Figura 10** cuando los contra-iones de líquido alrededor de las partículas cargadas lo que se llama doble capa se mueve, la dinámica de fluidos y la aplicación de campo eléctrico distorsionarán la envoltura de la doble capa de tal manera que se hace más delgada por delante y más amplio detrás de la partícula.

Los cationes en el líquido también se mueven al cátodo junto con la partícula cargada positivamente. Los contra-iones en la "cola" extendida tenderán a reaccionar con estos cationes acompañados con una alta concentración en torno a ellos. De manera que la partícula entrante (que tiene una doble capa delgada) puede acercarse lo suficientemente para dominar e inducir la coagulación y deposición. La distorsión de la doble capa que lleva a la coagulación es plausible teniendo en cuenta la elevada concentración de partículas cerca del electrodo (o de alta eficiencia de colisión). En segundo lugar, este mecanismo funciona para partículas entrantes con cabeza de doble capa delgada, que podrán coagular con partículas que ya están en el depósito.

#### 4.6 Cinética de la deposición electroforética

Para hacer el proceso de EPD comercialmente más viable, es necesario el conocimiento de la cinética del proceso de EPD con el fin de mejorar la tasa, control y manipulación de la deposición, I. Hamaker [2] observó una dependencia lineal del peso depositado o rendimiento de la EPD con la cantidad de carga pasada, y propone que la cantidad depositada es proporcional a la concentración de la suspensión, el tiempo de deposición, área de superficie del depósito, y el campo eléctrico. EPD puede llevarse a cabo en el modo de corriente o tensión constante, podrá disminuir la concentración de la suspensión con el tiempo de deposición.

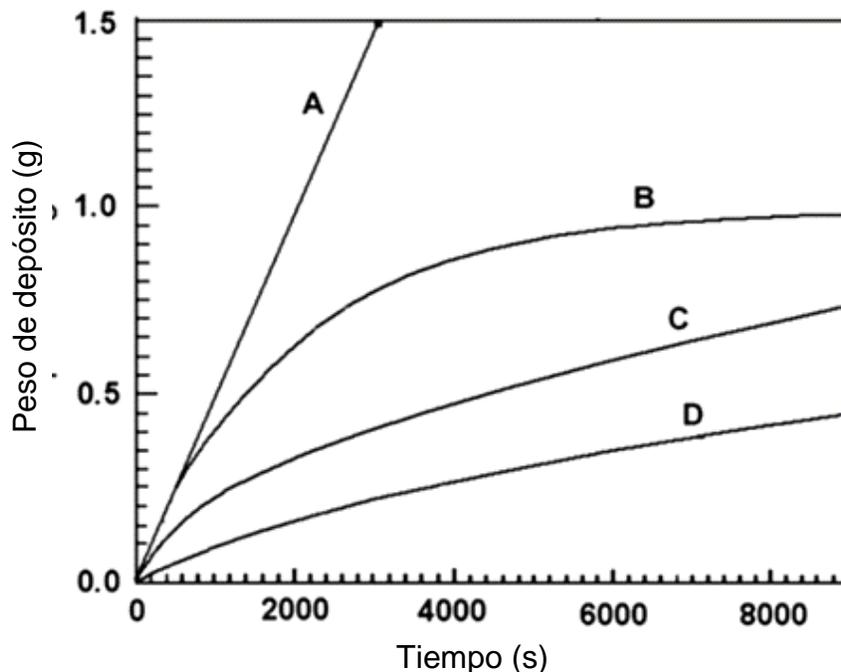


Figura 11. Esquema de EPD cinética [57].

Sarkar y *col.*, [57] demostraron los aspectos cinéticos de la EPD través de graficas (**Figura 11**) de peso depósito contra tiempo de deposición de cuatro posibles condiciones de deposición: la curva A (corriente constante y la concentración constante de suspensión), la curva B (corriente constante, pero la disminución de concentración de la suspensión), la curva C (potencial constante y concentración constante de suspensión) y la curva D (potencial constante, pero la disminución de concentración de la suspensión). Después de un suficiente tiempo de deposición, el rendimiento final y la velocidad de deposición son más altos en la curva A, seguido por la curva B, C, y D, respectivamente.

La velocidad de depósito es constante en la curva A mientras que disminuyó asintóticamente con el tiempo en la curva C. por lo tanto la desviación de la curva A y C no se debe a la disminución de concentración de la suspensión pero se debe a una disminución de la velocidad de las partículas como en función del tiempo de deposición. Tal disminución de la velocidad de las partículas durante EPD de voltaje constante es debido al hecho que la masa depositada produce un efecto de blindaje y produce una mayor resistencia eléctrica entre la suspensión y la deposición que se lleva a cabo. En consecuencia, como el depósito crece con el tiempo, la fuerza de conducción eléctrica disponible o de potencial por unidad de área, disminuye con el tiempo.

#### 4.7 El rol de los polielectrolitos en las EPD

Los polímeros son aditivos comunes en el procesamiento de depósitos cerámicos. El procesamiento de EPD emplea aglomerante con poca frecuencia. El papel de los polímeros en el procesamiento de EPD es multifuncional. Los aglutinantes poliméricos se utilizan para obtener depósitos adherentes y prevenir grietas. Por otra parte, el polímero adsorbido puede proporcionar estabilización estérica de la suspensión de partículas cerámicas y reducir la viscosidad de la suspensión. En el proceso de EPD, la partículas del polímero son transportadas por sus cargas y adsorbido a la superficie del electrodo, permitiendo así que el aglutinante de polímero se incluya en el depósito. Esto está en contraste con algunas otras técnicas de cerámica, donde todo el polímero disuelto está incluido en el depósito después de evaporación del disolvente.

Por lo tanto, el control de la adsorción del polímero es de suma importancia para la deposición electroforética. La cantidad de polímero adsorbido depende de la

concentración de polímero en suspensión y las interacciones polímero–dispersante. Los buenos disolventes son necesarios con el fin de lograr una alta concentración de polímero en solución. Sin embargo, el polímero puede ser adsorbido en la superficie de partículas de cerámica cuando su solubilidad en el medio de dispersión es bajo. La adsorción del polímero sobre las partículas de cerámica en mal disolvente puede resultar en la reducción de la floculación. Por otro lado, los buenos disolventes son importantes para lograr la estabilización estérica. Los polímeros estabilizantes, que se extienden hacia fuera de la superficie de la partícula deben estar bien solvatados en un buen disolvente. Por lo tanto, para la deposición electroforética, podría ser ventajoso utilizar copolímeros. De hecho, los polímeros solubles sirven para anclar moléculas de copolímero a la superficie de la partícula, mientras que las cadenas de polímeros solubles permiten la estabilización estérica.

#### **4.8 Quitosano en EPD**

Las combinaciones de polímeros y componentes cerámicos se pueden aplicar para formar revestimientos de compuestos orgánicos-inorgánicos [58–60]. Estos revestimientos compuestos con pueden encontrar aplicaciones en varios sectores industriales, así como en la medicina. Por ejemplo, revestimientos compuestos suaves proporcionan una mejor conexión entre los implantes metálicos rígidos y el tejido óseo vascularizado [58,60,61]. Un método conveniente para producir tales recubrimientos es el depósito electroforético (EPD) [58,59]. El quitosano es un polímero interesante que se ha utilizado ampliamente para producir una variedad de recubrimientos en combinación con EPD [58,59,60]. El quitosano es un polisacárido catiónico que se ha utilizado para recubrimientos biocompatibles y de administración de fármacos [61,62]. Debido a su biodegradabilidad, biocompatibilidad, no toxicidad y propiedades antibacterianas, el quitosano ha atraído mucha atención para una amplia variedad de aplicaciones biomédicas [62,63] y para el envasado de alimentos [64]. Además, el quitosano se ha utilizado como un agente estabilizante [65]. La viabilidad catiónica del quitosano en el EPD se ha demostrado en estudios previos [62,63].

Un material candidato para el desarrollo de revestimientos protectores sobre sustratos metálicos es dióxido de titanio [66,68]. Al ser un material cerámico biocompatible, titania se utiliza para revestimientos de implantes de metal para conseguir el efecto anti-bacteriano o resistencia a la corrosión, así como una alta biocompatibilidad

[69-71]. La técnica EPD se ha utilizado ampliamente para producir capas de TiO<sub>2</sub> [72,73]. El logro de una dispersión de TiO<sub>2</sub> adecuada es un requisito clave para la obtención de películas de buena calidad en EPD ya que la adecuada dispersión de las partículas de TiO<sub>2</sub> de tamaño nanométrico en disolventes orgánicos o acuosos determinará la microestructura depósito final [74,75]. Diferentes solventes como acetona Acetilacetona y se han utilizado para llevar a cabo EPD de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> [76,77,78], pero también mezclas de agua y agua-etanol se han utilizado en una escala más limitada [74,79].

El quitosano es insoluble en agua y disolventes orgánicos. Sin embargo, el quitosano protonada se puede disolver en mezclas de agua-etanol a pH bajo. Bajo esta condición, los grupos amina de quitosano son protonada, de acuerdo con la reacción (1) [79]:



Un campo eléctrico proporciona un movimiento electroforético de las macromoléculas de quitosano con carga positiva que se mueven hacia el cátodo. Las reacciones que se producen en el electrodo de cátodo (ecuaciones 2 y 3) generan condiciones básicas en la superficie del electrodo [79,80]:



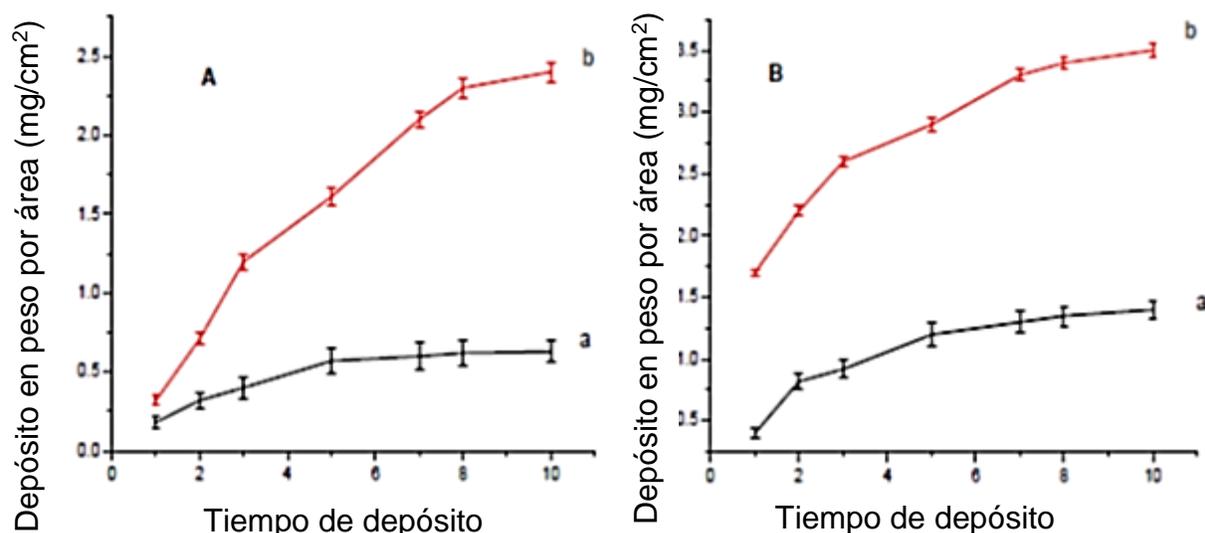
Como consecuencia del aumento de pH en la superficie del cátodo debido a la descomposición electroquímica de agua, el quitosano pierde su carga y forma un depósito insoluble [79]:



Namir S. Raddaha [81] prepararon películas de compuestas a partir de suspensiones de h-BN y TiO<sub>2</sub>/h-BN en solución de quitosano.

La presencia de quitosano en el sistema puede proporcionar la carga positiva necesaria para realizar EPD y contribuye a la estabilización de suspensión para EPD de h-BN y TiO<sub>2</sub>. El quitosano se puede incorporar por dos mecanismos diferentes: (i) El quitosano adsorbido sobre las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y/o en micro partículas de h-BN, (ii) no adsorbido presente quitosano en la mayor parte de la suspensión y se incorporan en el depósito por EPD directa. Los valores del potencial zeta de suspensiones usadas para experimentos de EPD C-hBN1, C-hBN2 y C-Ti-hBN se encontró que eran 35 ± 10, 37 ± 11 y 41 ± 9 mV, respectivamente. Como se puede observar, todas las suspensiones

presentan valores positivos de potencial zeta en el pH de trabajo de 3.5, que también prevé una deposición catódica de las partículas. Por lo tanto, la deposición catódica de quitosano, TiO<sub>2</sub> y h-BN se pueden combinar para formar películas compuestas.



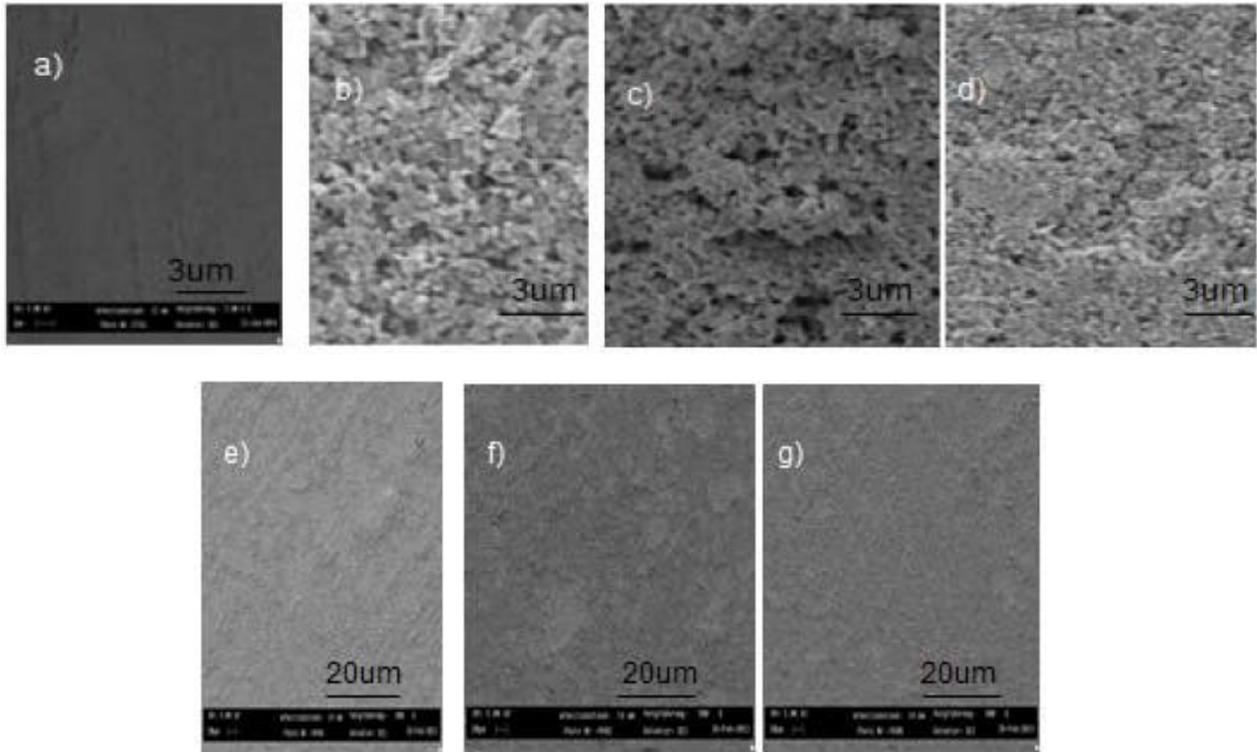
**Figura 12.** Depósito de peso normalizado, área recubierta en función del tiempo de deposición para los depósitos preparados a partir de (A) C-hBN<sub>2</sub> y (B) C-Ti-hBN se prepararon (a) 10 V y (b) 30 V.

Después de una secuencia de ensayo y error de experimentos, se eligieron los potenciales optimos (10 y 30 V) y tiempo de deposición (de 1 a 10 min). La **Figura 12** muestra un aumento continuo en el peso de deposición al aumentar el tiempo de deposición para C-hBN<sub>2</sub> (**Figura 12A**) y C-Ti-hBN (**Figura 12B**) suspensiones. Se observa que la pendiente de las curvas disminuyó con el aumento tiempo de deposito debido a la formación de una película aislante de la electricidad que disminuye la caída de tensión en la mayor parte de las suspensiones.

El aumento del potencial de 10 a 30 V dio como resultado un rendimiento mayor deposición que está de acuerdo con la predicción de la ecuación de Hamaker [2]:

$$M = \mu EtSC_s \quad (5)$$

Donde M es la masa de deposición,  $\mu$  es la movilidad electroforética de las partículas, E es el campo eléctrico, t es el tiempo de deposición, S es el área de superficie del electrodo, y C<sub>s</sub> es la concentración de partículas coloidales en suspensión.

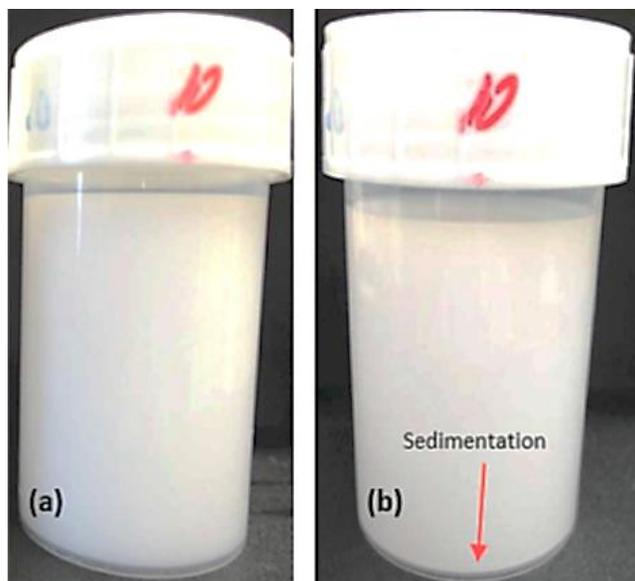


**Figura 13.** Imágenes SEM de (a) sustrato SS no recubierto y (b, e) películas compuestas preparadas a partir de la suspensión C-hBN<sub>1</sub>; (C, f) la suspensión C-hBN<sub>2</sub> y (d, g) la suspensión C-Ti-hBN en condiciones de EPD: 10 V y 5 min.

Las imágenes tomadas a bajo aumento (**Figura 13 e–g**) muestran que las películas son continuas y libres de grietas, mientras que las imágenes tomadas a gran aumento (**Figura 13 b–d**) indican que las películas son relativamente densas, pero en algunos se pueden observar porosidades. No hay diferencias cualitativas significativas se observan en la microestructura de los recubrimientos cuando la concentración de h-BN se aumentó de 1 g/L (muestra C-hBN<sub>1</sub>) a 2 g/L (muestra C-hBN<sub>2</sub>) como se revela cuando se hace la comparación de la **Figura 13b–c** respectivamente. En cuanto a la porosidad, se puede ver que la muestra obtenida con titania (C-Ti-hBN) parece ser menos porosa que los otros. Esto es debido al tamaño de partícula más pequeña del titanio que le permite llenar los vacíos que se han creado entre las partículas de h-BN, por tanto, la disminución de la porosidad.

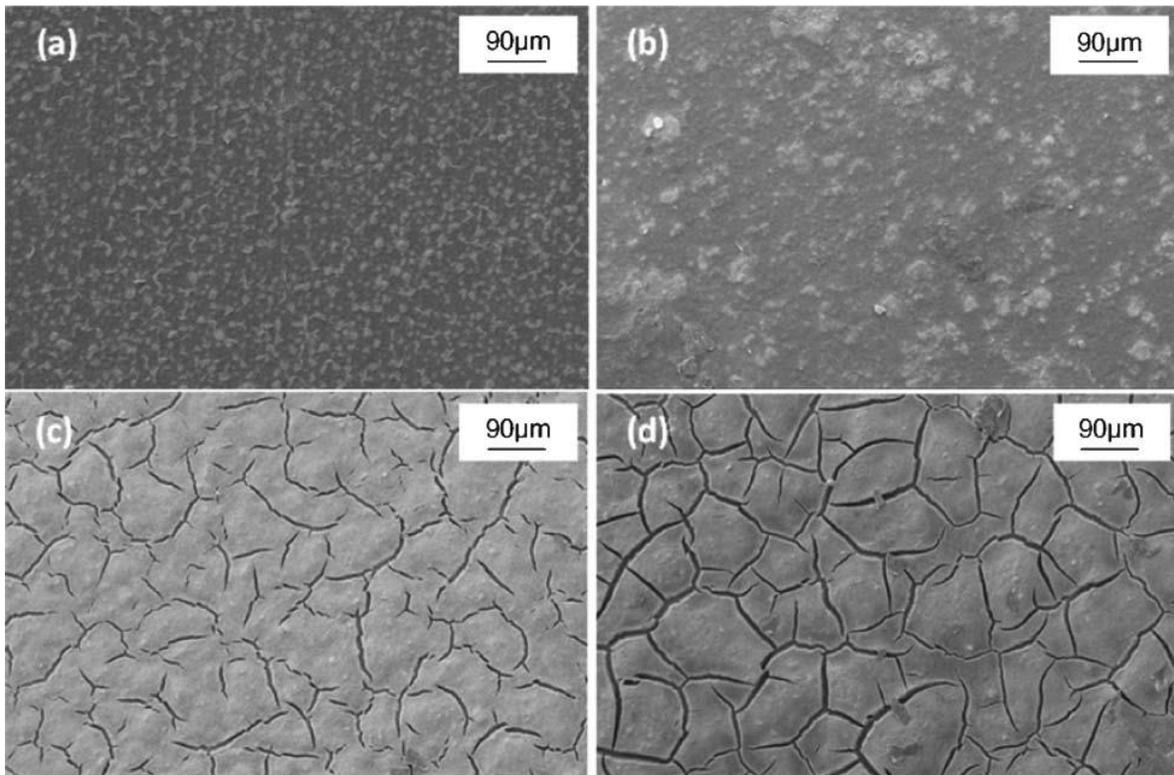
Cordero-Arias [58], demuestra que las mezclas de etanol-agua proporcionan una mejora en la estabilización de mezclas de partículas de polímero/inorgánicos en comparación con otras soluciones a base de agua [82,83]. Con el fin de evitar la falta de

homogeneidad microestructural en el recubrimiento y para obtener suspensiones altamente estabilizadas, se probado diferentes relaciones de etanol-agua (hasta 95 % en vol. de etanol), mientras que el quitosano y la concentración de  $n\text{-TiO}_2$  se mantuvieron constantes (0,5 y 10 g/L, respectivamente).



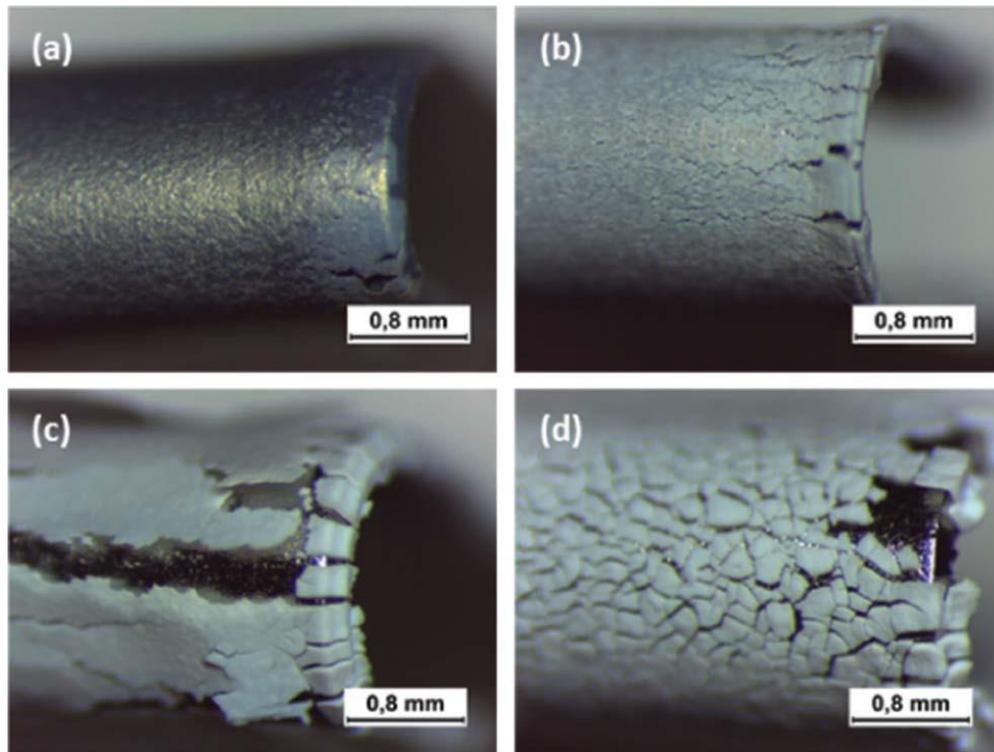
**Figura 14.** Estabilidad de suspensiones  $n\text{-TiO}_2$  / quitosano en etanol-agua (80:20) como disolvente a 0 h (A) y 192 h (B) después de la preparación.

Se encontró que las soluciones más estables con proporción de etanol-agua a 80:20. Sólo después de 192 h de envejecimiento, se observa una ligera sedimentación (**Figura 14**). El potencial zeta de una suspensión preparada con la misma relación de etanol-agua, donde la concentración de  $n\text{-TiO}_2$  se disminuyó a 0.1 g/L con el fin de asegurar una medición fiable, se encontró que era  $82 \pm 21$  mV. Este valor de potencial zeta relativamente alta, evidencia la alta estabilidad de la suspensión y también predice una deposición catódica, lo que indica que la suspensión es adecuada para EPD.



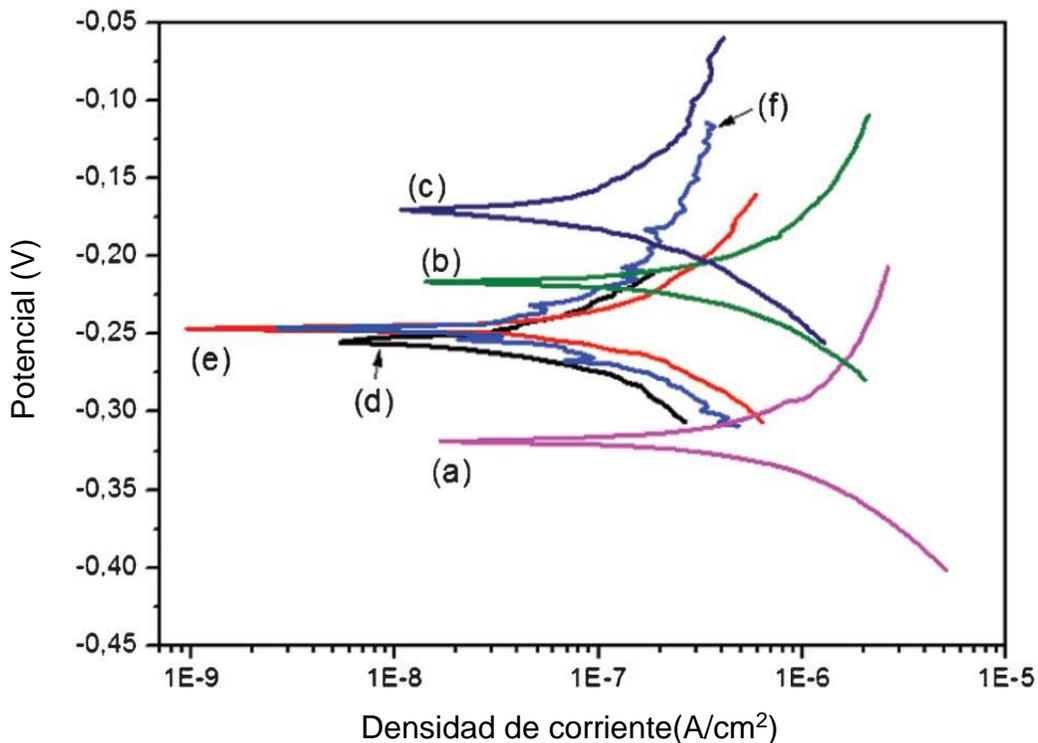
**Figura 15.** Imágenes SEM de las superficies de revestimiento producidas por EPD a partir de soluciones diferentes contenidos de n-TiO<sub>2</sub>: (a) 1.5, (b) 3, (c) 6 y (d) 10 g/L. Las áreas más claras en (a) y (b) representan grupos n-TiO<sub>2</sub> visibles en la superficie de los recubrimientos.

La **Figura 15** muestra la morfología de la superficie de cuatro revestimientos diferentes preparados con diferentes concentraciones de N-TiO<sub>2</sub> (1.5, 3, 6 y 10 g/L). Como se puede observar, la muestra preparada usando una suspensión con 1.5 g/L (**Figura 15a**) presenta una superficie homogénea, libre de grietas. Cuando la concentración de titania se aumenta hasta 3 g/L (**Figura 15b**), se observa una mayor tendencia a aglomerarse de las nanopartículas de óxido de titanio, en consecuencia, se obtienen clústeres más grandes (20–40 nm). Sin embargo, este revestimiento presenta también una superficie homogénea libre de grietas o cualquier otro defecto. Los recubrimientos producidos con el contenido de óxido de titanio superiores (6 y 10 g/L, **Figura 15c-d**, respectivamente) muestran una importante acumulación de grietas, con un ancho de alrededor de 1–2 μm.



**Figura 16.** Recubrimientos doblados n-TiO<sub>2</sub> / quitosano producidos por EPD con 0,5 g/L quitosano en etanol-agua y diferentes concentraciones de n-TiO<sub>2</sub> utilizando un potencial de 25 V y el tiempo de deposición de 1 min (n-TiO<sub>2</sub> aparece como un área blanca en las imágenes). (A) 1.5, (b) 3, (c) 6 y (d) 10 g/L n-TiO<sub>2</sub>.

Sin embargo, para la muestra obtenida con 1.5 g/L n-TiO<sub>2</sub> se observa una buena adhesión cualitativa del recubrimiento después de la deformación del sustrato por flexión y sólo unas pocas grietas aparecen en los bordes. Estas observaciones simples son importantes para inferir la mejor concentración de n-TiO<sub>2</sub> posible en los revestimientos que dará lugar a recubrimientos homogéneos firmemente adheridos al sustrato y libre de micro grietas de secado.



**Figura 17.** Curvas de polarización obtenidas usando DMEM a 37 °C del sustrato de (a) acero inoxidable desnudo, recubrimientos de n-TiO<sub>2</sub>/Quitosano producidas a partir de las soluciones de n-TiO<sub>2</sub> con (b) 3 y (c) 6 g/L, y los revestimientos producidos a partir de n - TiO<sub>2</sub> soluciones con (d) 1.5, (e) 3 y (f) 6 g/L con una segunda capa de quitosano.

La resistencia a la corrosión de los materiales metálicos utilizados en entornos biológicos es uno de los parámetros clave que determinan su éxito. La aplicación de un revestimiento de protección es una de las alternativas para hacer frente a la resistencia relativamente baja a la corrosión del acero inoxidable en los fluidos biológicos, que se debe al alto contenido de cloruro en fluidos biológicos. Se puede observar que todos los recubrimientos muestran un voltaje superior y una corriente inferior en comparación con el metal desnudo, lo que significa que recubrimientos compuestos de quitosano y el n-TiO<sub>2</sub> / proteger el sustrato. Sin embargo, la adición de una segunda capa de quitosano parece controlar el comportamiento electroquímico de los revestimientos, teniendo en cuenta que, independientemente del contenido de cerámica de la primera capa, todos los revestimientos tienen un potencial de corrosión similar y densidad de corriente. La capa de quitosano disminuye significativamente la densidad de corriente de 1065 nA/cm<sup>-2</sup> (metal desnudo) a un valor medio de 215 nA/cm<sup>-2</sup>, la reducción de la cinética de ambas reacciones anódica y catódica, por lo tanto impartir propiedades protectoras superiores

a la capa de material compuesto. Este efecto se observó previamente para un recubrimiento de quitosano puro en acero inoxidable, donde la densidad de corriente se redujo considerablemente como resultado del depósito de quitosano [32]. El hecho de que la segunda capa de quitosano reduce el potencial de corrosión puede ser debido a su reacción con el medio, debido a los efectos de degradación de quitosano. De hecho, la degradación de quitosano produce una reducción en el pH local que podría aumentar la tendencia a corroerse, y por lo tanto, reduce el potencial de corrosión. Sin embargo, el potencial logrado con la segunda capa de quitosano es en todos los casos mayor que el potencial de corrosión del material desnudo.

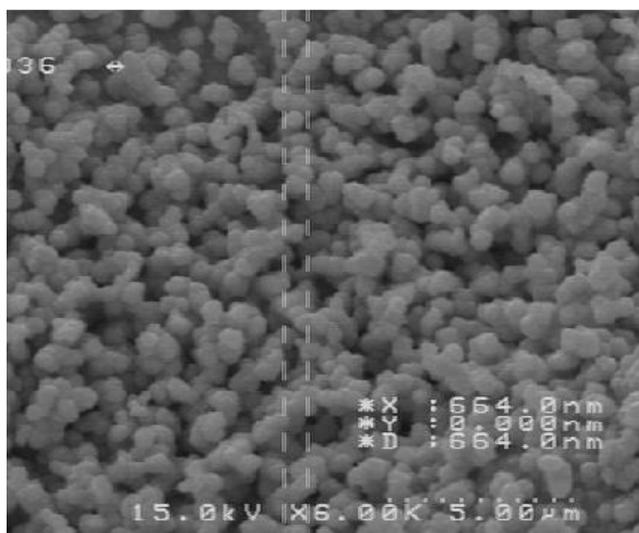
#### **4.9 Consideraciones prácticas para la EPD**

El proceso de EPD puede depositar polvo uniformemente sobre un electrodo de forma complicada. En el caso de los revestimientos, a menudo desarrolla agrietamientos durante el secado y la sinterización, así que la aplicación exitosa del EPD depende de la superación de este problema. Durante el secado y la sinterización, el recubrimiento se densifica, y como resultado se reduce, pero el sustrato normalmente no cambia de dimensión. Durante este proceso, el recubrimiento va a desarrollar resistencia a la tensión y estas tensiones se aliviarán con la formación de grietas. Existen varios enfoques que se pueden tomar para evitar este agrietamiento. El control cuidadoso del proceso de EPD junto con un control moderado de secado puede evitar la formación de grietas de secado. Durante la sinterización del recubrimiento tiene típicamente un 10-15% de contracción lineal. Tradicionalmente, este agrietamiento de sinterización se evita mediante el uso de una fase líquida durante la sinterización; un buen ejemplo es el esmalte de vidrio sobre un sustrato de metal. La composición de esmalte se ajusta de tal manera que su expansión térmica está estrechamente emparejado con el sustrato. Como resultado no forma grietas durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización. Esta sinterización en fase líquida también es igualmente eficaz para evitar la formación de grietas en la síntesis de compuestos de fibra.

#### **4.10 Recubrimiento con formulación “Pechini” por EPD**

El método de precursor polimérico o “Pechini” fue desarrollado como una variación del método sol gel y fue empleado para la obtención de películas delgadas. Sin embargo, ha sido ampliamente usado para el desarrollo de otras novedades tecnológicas.

El método de “Pechini” [84] está basado en la formación de complejos metálicos entre ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos que contienen uno o más grupos hidroxílicos, por ejemplo el ácido cítrico [85] y cationes metálicos. Con el etilenglicol (alcohol polifuncional), se origina una resina polimérica o reacción de poliesterificación [84–86] donde el ácido cítrico es usado como agente quelante y el etilenglicol para gelar. Entre las ventajas que el método “Pechini” ofrece esta la síntesis de materiales nanométricos de composiciones complejas con alta pureza y homogeneidad [87] por lo que ha sido ampliamente utilizado para la síntesis de diversos óxidos multicomponentes para diversas aplicaciones [88]. La relación molar ácido cítrico–etilenglicol juega un papel muy importante en este tipo de reacciones ya que las características del producto final resultan de la sinergia entre ambos reactivos. Dado que las proporciones empleadas ofrecen dureza o maleabilidad al producto deseado.



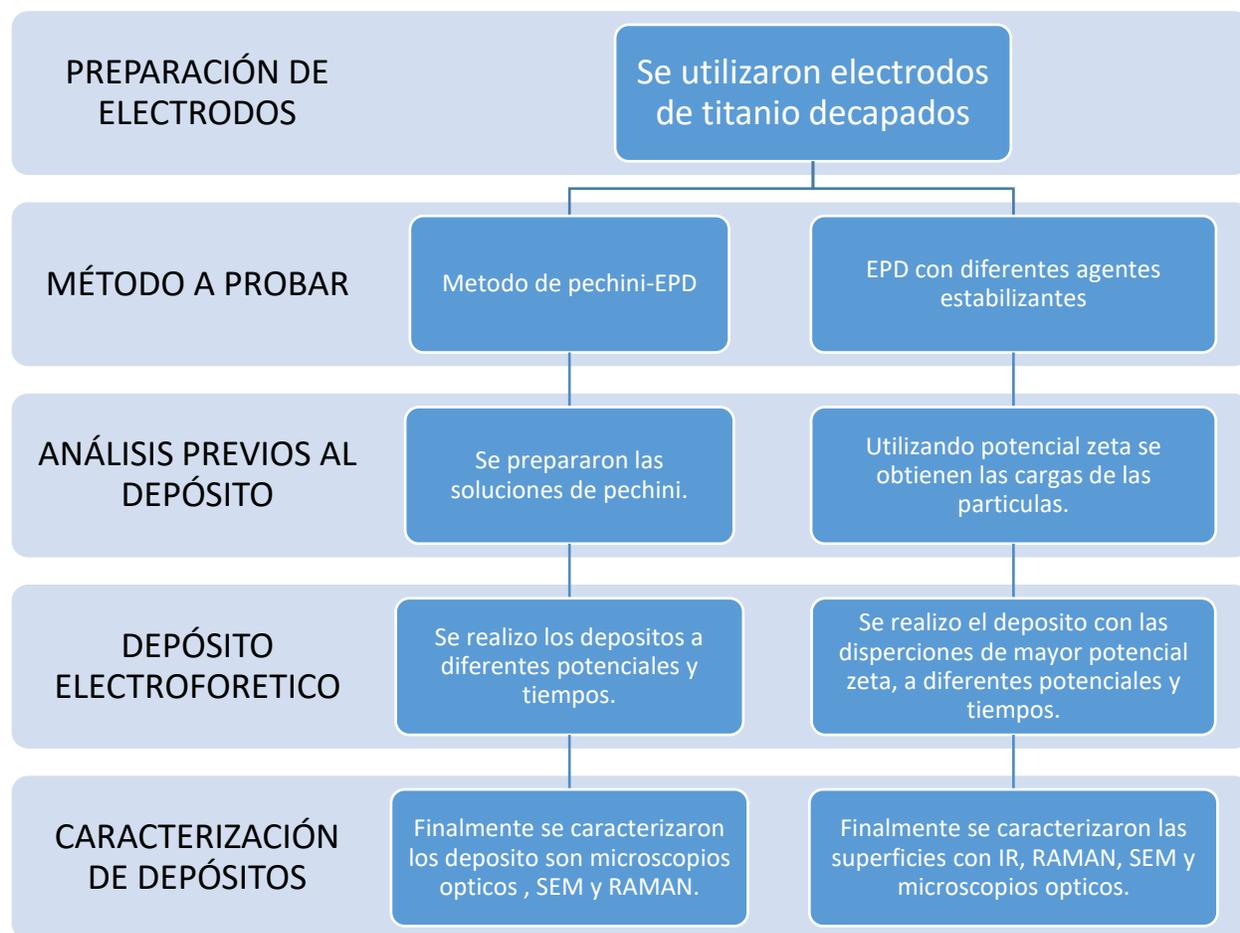
**Figura 18.** Imagen SEM de las nanopartículas depositadas ITO.

La aplicación de deposición electroforética [34] utilizando un sol de ácido cítrico a la formación de nanopartículas de ITO. Las modificaciones al método se han hecho con el fin de obtener nanopartículas. N. Yasrebia y *col.*, presentó el efecto de filtros en la distribución de partículas, cuando se deposita sobre un sustrato metálico. Prepararon un Sol mezclando en relación (3:2) en masa de etanol y etilenglicol, y una relación metal y ácido cítrico de (1:2). Los electrodos catódicos de aluminio. El proceso de desposito a un voltaje constante de 5 V durante 1 h. La muestra resultante se secó entonces a 110 °C durante 3 h. Por último, el material orgánico se elimina poniendo la muestra en un horno a 700 °C. La **Figura 18** muestra la imagen SEM de nanopartículas deposita sobre

Al. Como se puede observar, las partículas de ITO depositadas tienen un promedio diámetro de aproximadamente 660 nm. Las partículas son reunidas entre sí y han formado una película relativamente densa en la superficie de Al.

## 5 Estrategia experimental

A continuación se presenta la estrategia experimental seguida en esta tesis donde se encuentran dos métodos utilizados para la formación de depósitos de  $\text{TiO}_2$  sobre un sustrato de titanio. Un método consta de la implementación de dos técnicas (Pechini y EPD) y el otro con una sola técnica modificando solo las dispersiones con diferentes agentes estabilizantes.



## **6 MÉTODO EPD CON DISOLUCIÓN “PECHINI”**

### **6.1 Justificación**

El  $\text{TiO}_2$  es un material que se sintetiza con fines comerciales y se destina principalmente a la elaboración de pinturas y tintes. El estudio de este material se debe a su bajo costo y resistencia a la corrosión.

Muchos trabajos muestran la alta eficiencia que presenta el  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador. Por ello, resulta muy adecuado para su uso en el tratamiento de aguas mediante fotocátalisis, y se ha considerado como el de mayor uso potencial en las futuras aplicaciones técnicas de este trabajo.

### **6.2 Hipótesis**

el uso en conjunto de la tecnología “Pechini” y EPD, garantizaran la adherencia proporcionada y homogeneidad del depósito formados en las EPDs, del  $\text{TiO}_2$  sobre una superficie de Ti.

### **6.3 Objetivo**

Desarrollar un nuevo procedimiento para depositar  $\text{TiO}_2$  combinando la técnica del EPD y el “Pechini” para obtener depósitos uniformes.

### **6.4 Objetivos específicos**

- Obtención de películas delgadas de dióxido de titanio por EPD para su potencial uso de como ánodos dimensionalmente estables.
- Caracterización morfológica y estructural de superficies para compararlos con los recubrimientos formados por la técnica de Pechini.
- Caracterizar los electrodos por curvas de polarización para conocer la resistencia a la corrosión de los materiales en entornos ácidos.

### **6.5 Metodología experimental**

#### **6.5.1 Preparación metalográfica de sustratos de titanio**

Se emplearon placas de titanio por su elevada resistencia mecánica y a la corrosión como sustrato metálico, seccionadas en piezas cuadradas con dimensiones de 1 cm x 1 cm y 0.1 cm de espesor para el cátodo y 3 cm x 3 cm y 0.1 cm para el ánodo.

#### **6.5.2 Preparación de la solución precursora de $\text{TiO}_2$**

Dada la aplicación del  $\text{TiO}_2$  en suspensión coloidal a la fotocátalisis. Es imprescindible caracterizar el comportamiento coloidal de tales suspensiones. Por ello, se evalúan distintos protocolos de preparación de suspensiones que permitan obtener resultados experimentales reproducibles y fiables.

El diseño del protocolo de preparación de las suspensiones se basa en una serie de resultados reportados en la literatura sobre el mismo sistema y con finalidad similar.

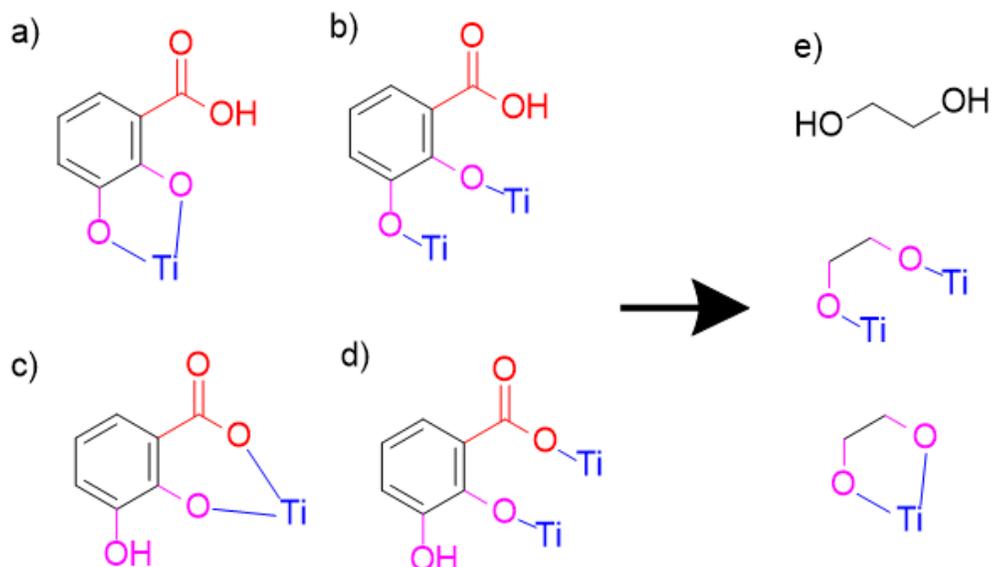
Para elegir un buen método de preparación de las suspensiones que permita evaluar sus propiedades coloidales, se analiza el modo de dispersar las partículas sólidas en las soluciones acuosas y la forma de mezclarlas para conseguir que la suspensión tenga propiedades físicas y químicas homogéneas.

En primer lugar se optó por fijar la concentración de partículas (0.2 g/L) y analizar dos protocolos de dispersión de partículas bien conocidos en este campo de trabajo: agitación mecánica de las suspensiones, con un agitador mecánico convencional, y la dispersión de las muestras haciendo uso de un baño ultrasonico, tal y como sugieren otros autores para obtener suspensiones estables.

Debido a la alta densidad del  $\text{TiO}_2$ , se planteó la cuestión de cómo afecta el tiempo de sonicado en las muestras a su comportamiento coloidal de sedimentación. En este caso, se planteó la evaluación de los protocolos de preparación de suspensiones para determinar cuál produce suspensiones que se mantienen más estables frente al tiempo de envejecimiento.

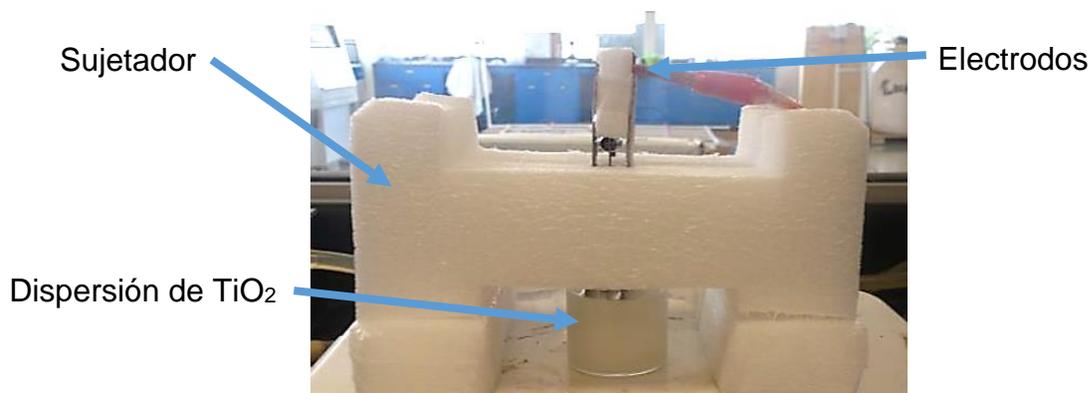
Las medidas de tamaño de las muestras dispersadas por agitación mecánica indican que las partículas de mayor tamaño tienden a sedimentar en poco tiempo, quedando en suspensión las más pequeñas; finalmente se observó que el  $\text{TiO}_2$  iba sedimentando de forma gradual en el fondo del recipiente. Esto impide medir correctamente el tamaño medio de partícula si la suspensión se ha utilizado por un largo lapso de tiempo y ha perdido las propiedades que inicialmente presentaba. Por otro lado, el método de dispersión mediante aplicación de distintos tiempos de sonicado arroja resultados muy distintos al primero, pero no se observan diferencias entre los distintos tiempos de sonicación.

Se investigaron para el depósito electroforético de  $\text{TiO}_2$  de suspensiones en etanol. La adsorción de las moléculas en las superficies de  $\text{TiO}_2$  se basó en catecolato o salicilato de unión, la participación de grupos  $-\text{OH}$  adyacentes o grupos adyacentes  $-\text{OH}$  y  $-\text{COOH}$ .



**Figura 19.** Mecanismos sugeridos vinculantes de los compuestos orgánicos y el Ti: (a, b) catecolato y (c, d) salicilato; (a, c) mononucleares y (b, d) binuclear vinculante, e) etilenglicol.

Para la preparación de la solución precursora se utilizaron estos reactivos con estas relaciones: TiO<sub>2</sub> mas ácido cítrico 1:2 en volumen, disuelto en etanol y etilenglicol 3:2 en volumen, se dispersaron por 30 min en ultrasonido formándose una solución coloidal.



**Figura 20.** La celda electroquímica para hacer los depósitos electroforéticos con la suspensión en agitación.

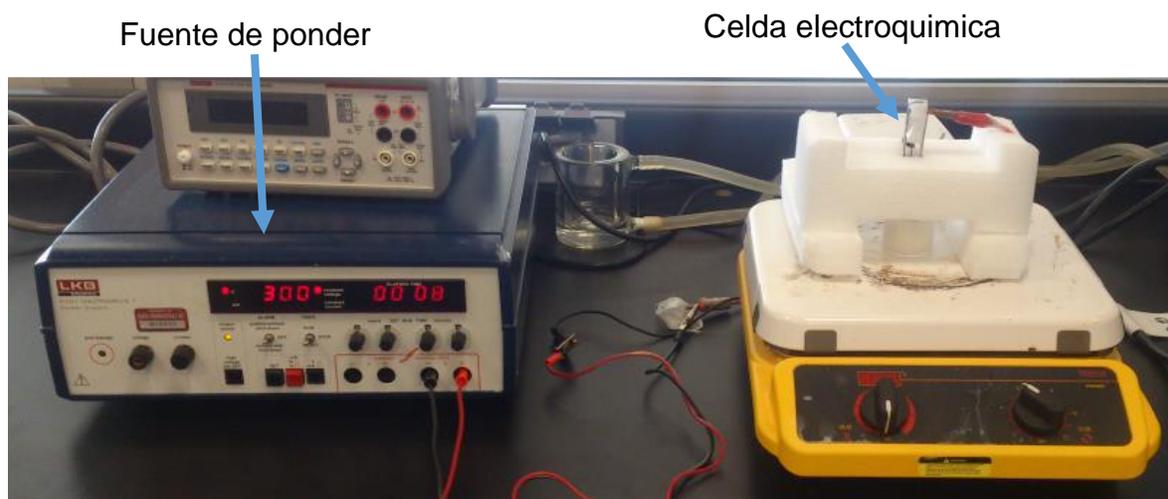
### 6.5.3 Formación de recubrimientos de titanio por la técnica de electroforesis

Los recubrimientos se hicieron mediante el empleo de una fuente de poder, aplicándose un potencial constante de 300 V. El uso del titanio como cátodo y ánodo permitió cerrar el circuito eléctrico y el movimiento de partículas en la solución.

La celda estaba conformada por 3 electrodos de titanio, 2 electrodos como cátodos y 1 como ánodo, la distancia entre los electrodos fue de 1 cm entre cada uno de ellos, durante el procesos de electroforesis la solución se mantuvo siempre en agitación.

#### 6.5.4 Determinación del tiempo de depósito del óxido de titanio

El tiempo de depósito total se determinó de acuerdo al comportamiento observado durante la evaluación de los recubrimientos por microscopio metalográfico y SEM. Los tiempos en que se llevaron a cabo los depósitos se fijaron a 15, 20 y 30 min debido que a tiempos menores no se producía un recubrimiento uniforme ni completo de toda el área, depositándose multicapas de titanio sobre el sustrato de depósito y un periodo de secado de 30 min a 100 y 250 °C. De acuerdo a los resultados obtenidos los depósitos realizados a 15 y 20 min mostraron menor recubrimiento homogéneo del área, mientras que los de 20 y 30 min presentaron mejores recubrimientos del área. Los depósitos realizados a 30 min recubrimiento se deterioraban y mecánicamente se observaba el desprendimiento de la película, por lo tanto se eligió 20 min como el tiempo óptimo para la realización de los depósitos de Ti.



**Figura 21.** Dispositivo experimental para el depósito electroforético: celda electroquímica y fuente de poder.

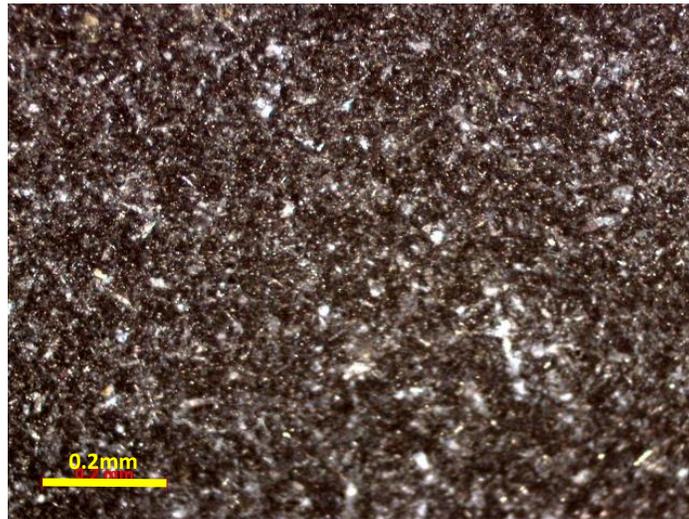
Las condiciones óptimas en que se llevó a cabo el tratamiento térmico fueron las siguientes: se mantuvo una temperatura constante de 450 °C durante un periodo de tiempo de 1 h en una atmósfera de aire, esta oxidación térmica se efectuó en una mufla.



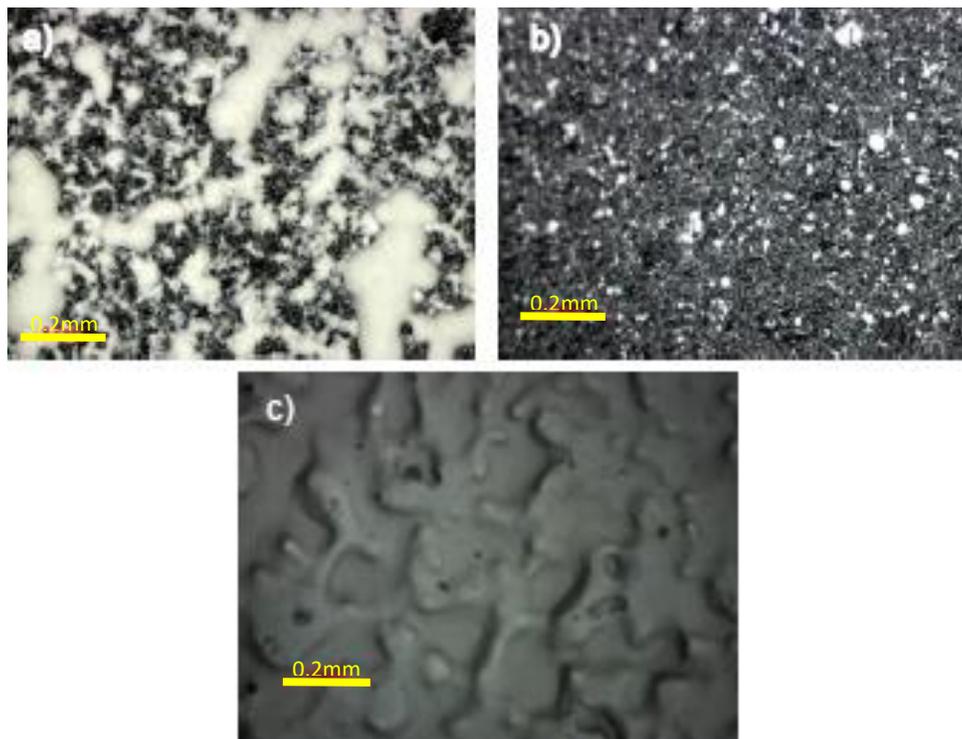
**Figura 22.** Horno y Mufla para el tratamiento térmico de los electodos.

## 6.6 Resultados y discusión

A partir de estas primeras impresiones de manera visual cuando termina cada depósito electroforético, en el electrodo se puede ver la diferencia de los recubrimientos, además puede dar una idea de cuál es el camino que estamos llevando, debido que a simple vista se puede ver el mejoramiento, sin embargo para nosotros tener un mayor conocimiento de cuanto ha mejorado es necesaria la ayuda de las tecnologías disponibles como es el caso del microscopio invertido metalográfico que nos da una vista detallada de la superficie del electrodo en la cual de igual manera es posible notar los cambios entre un recubrimiento y otro. Para los recubrimientos con los solventes etanol y etilenglicol (**Figura 24 a, b**) se logra ver muy poca homogeneidad en el depósito donde se puede ver el soporte de titanio, sin embargo en la micrografía del depósito en el que es utilizado la combinación de solventes etanol/etilenglicol se logra ver una mejor homogeneidad y no es posible notar el soporte de titanio.



**Figura 23.** Micrografía del electrodo de titanio sin recubrir obtenidas con el microscopio invertido metalográfico.



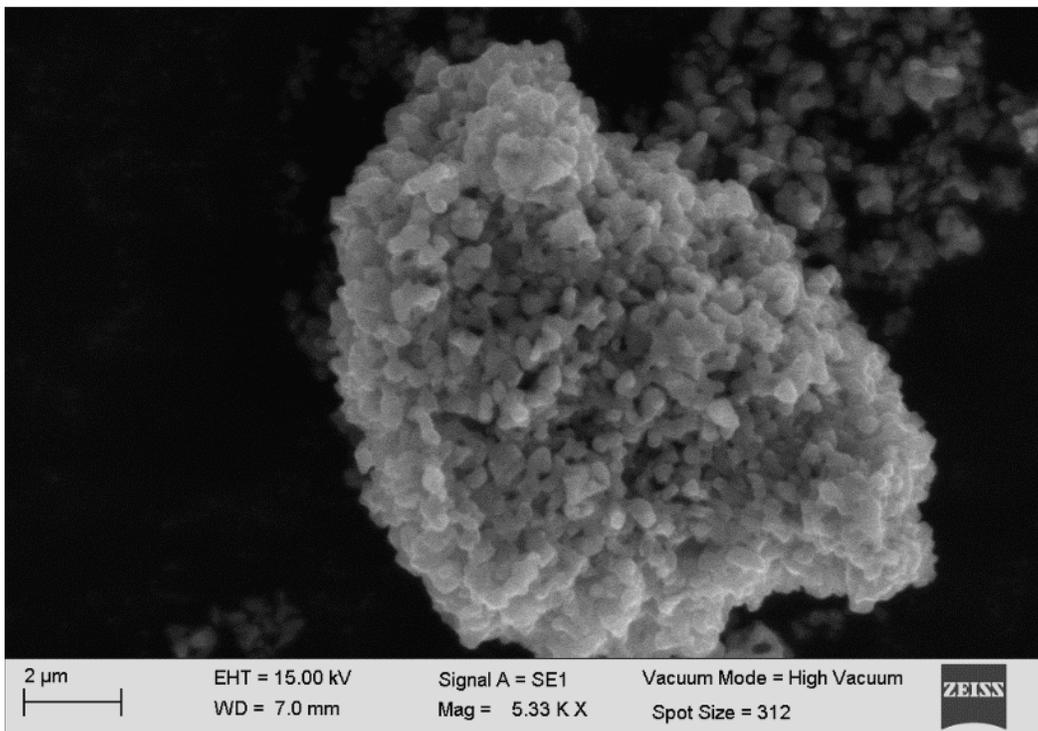
**Figura 24.** Micrografías del electrodo de titanio recubierto con TiO<sub>2</sub> obtenidas con el microscopio invertido metalográfico utilizando de diferente solventes: a) metanol b) etilenglicol c) etanol/etilenglicol.



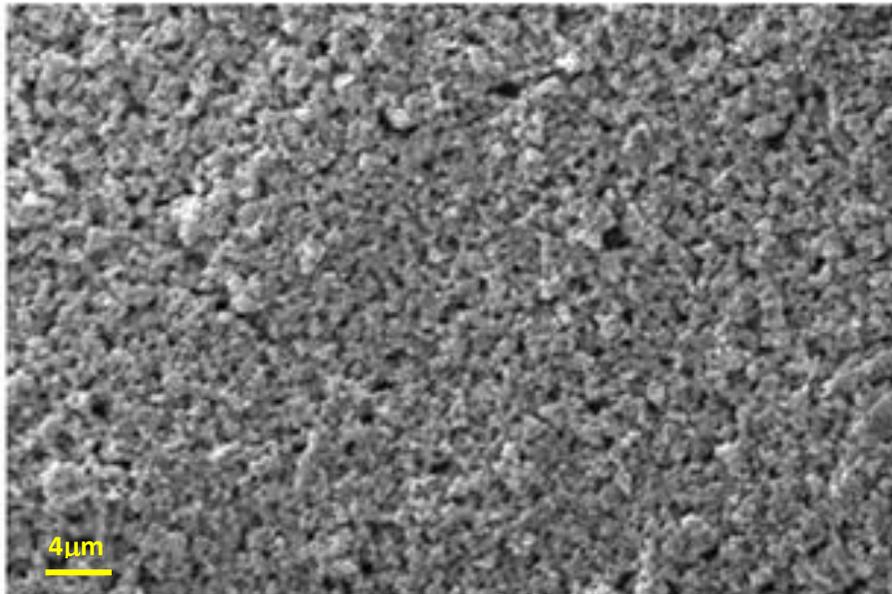
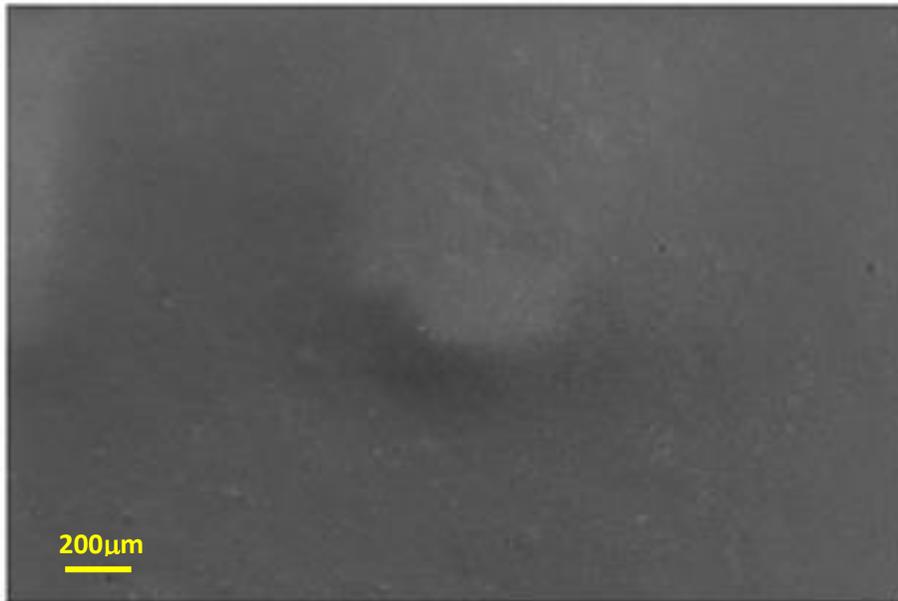
**Figura 25.** Electrodos recubiertos utilizando voltajes menores a 150 V.



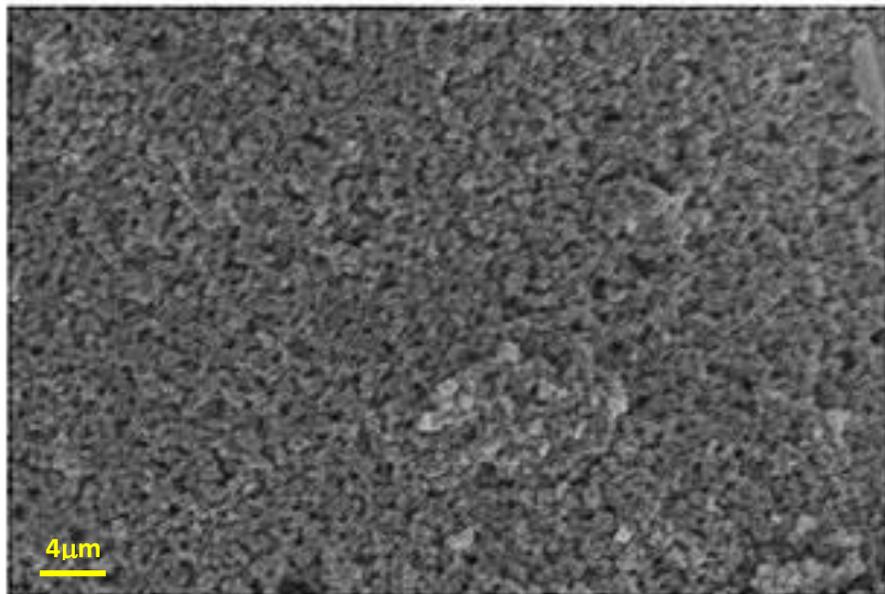
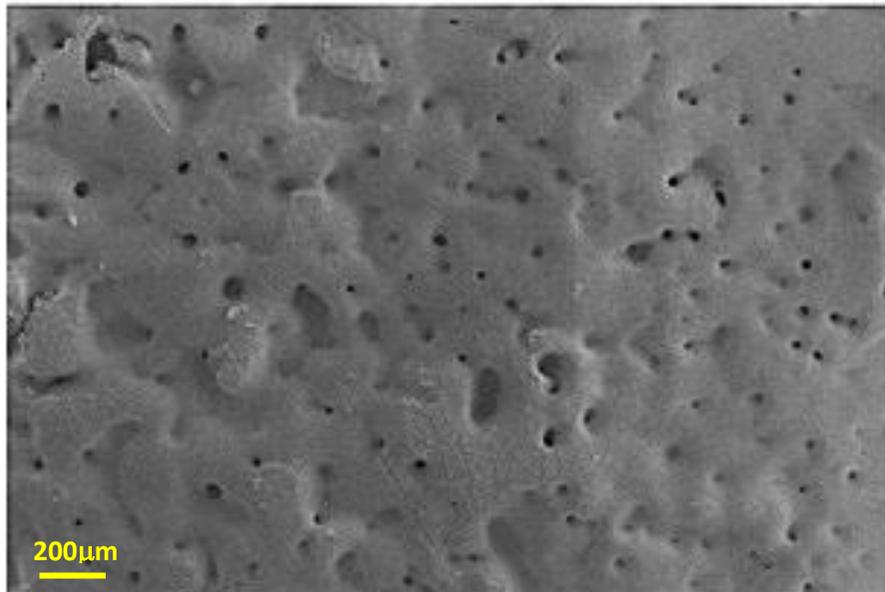
**Figura 26.** Electrodos recubiertos a 300 V (20, 30 y 15 min).



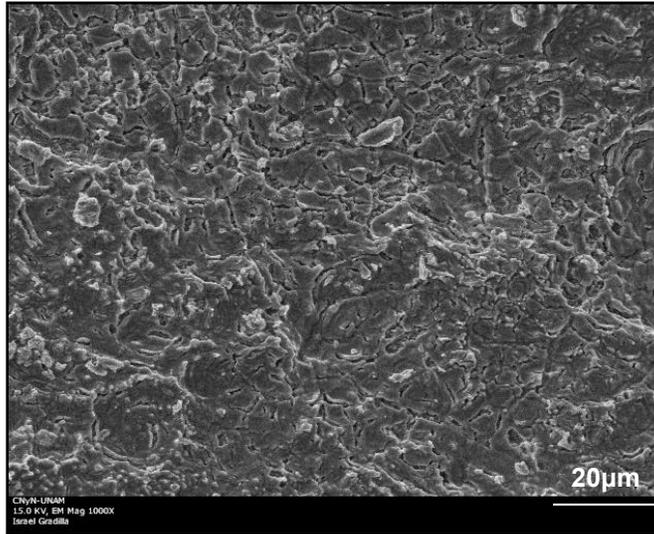
**Figura 27.** Micrografía SEM de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en un cumulo de cuyo tamaño aproximado fue de  $10\mu\text{m}$ .



**Figura 28.** Micrografías SEM de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre Ti con un voltaje de 300 V a 20 min.

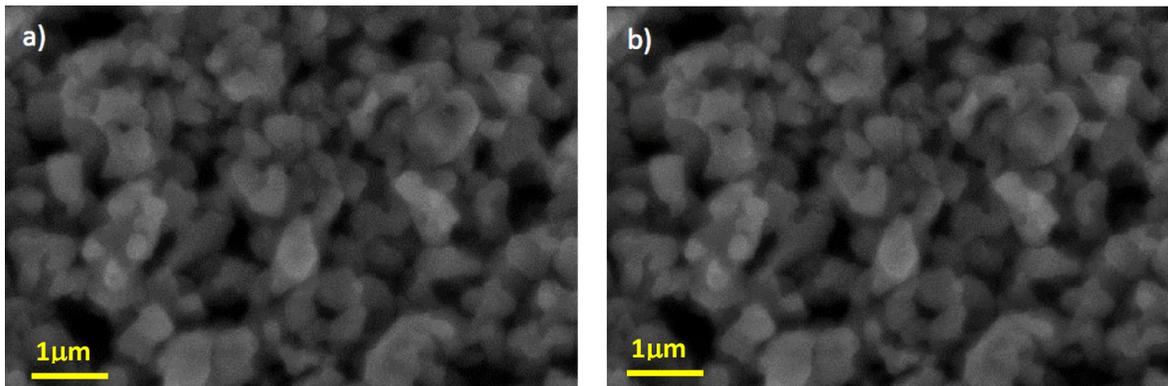


**Figura 29.** Micrografías SEM de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre Ti con un voltaje de 300 V a 30 min.



**Figura 30.** Ti/IrO<sub>2</sub> por el método de pechini, Microscopia de Barrido Electrónico (SEM) 20µm [97].

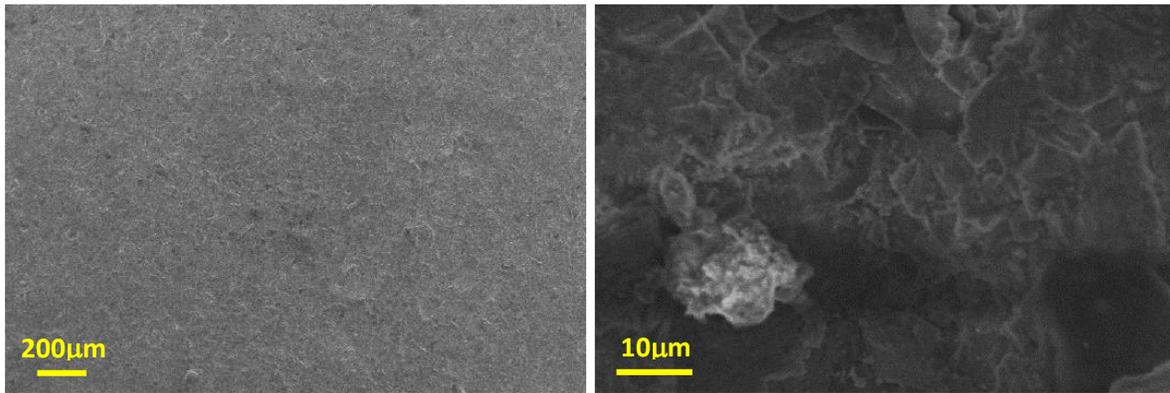
Las observaciones de Microscopía electrónica (SEM) revelaron detalles microestructurales de las capas de cerámica obtenidos por EPD. La capa formada a 20 min de depósito mostró capas muy homogéneas compactas (Figura 28). Sin embargo, en el caso de las capas formadas a mayor tiempo de depósito, se observó cierta falta de homogeneidad en el depósito (Figura 29), debido posiblemente a la aglomeración de las partículas de TiO<sub>2</sub> en la superficie del electrodo ya que al aumentar el tiempo de depósito se genera una capa más gruesa y por lo tanto cada vez es más difícil para las partículas acomodarse sobre la superficie sumando la pasivación que va produciendo la capa de TiO<sub>2</sub> conforme va creciendo. Dicha aglomeración podría evitarse disminuyendo el tiempo de deposición además de una agitación constante antes o durante el proceso de EPD, o mediante la adición de un dispersante.



**Figura 31** . Micrografías SEM de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre Ti con un voltaje de 300 V: a) 30 min y b) 20 min.

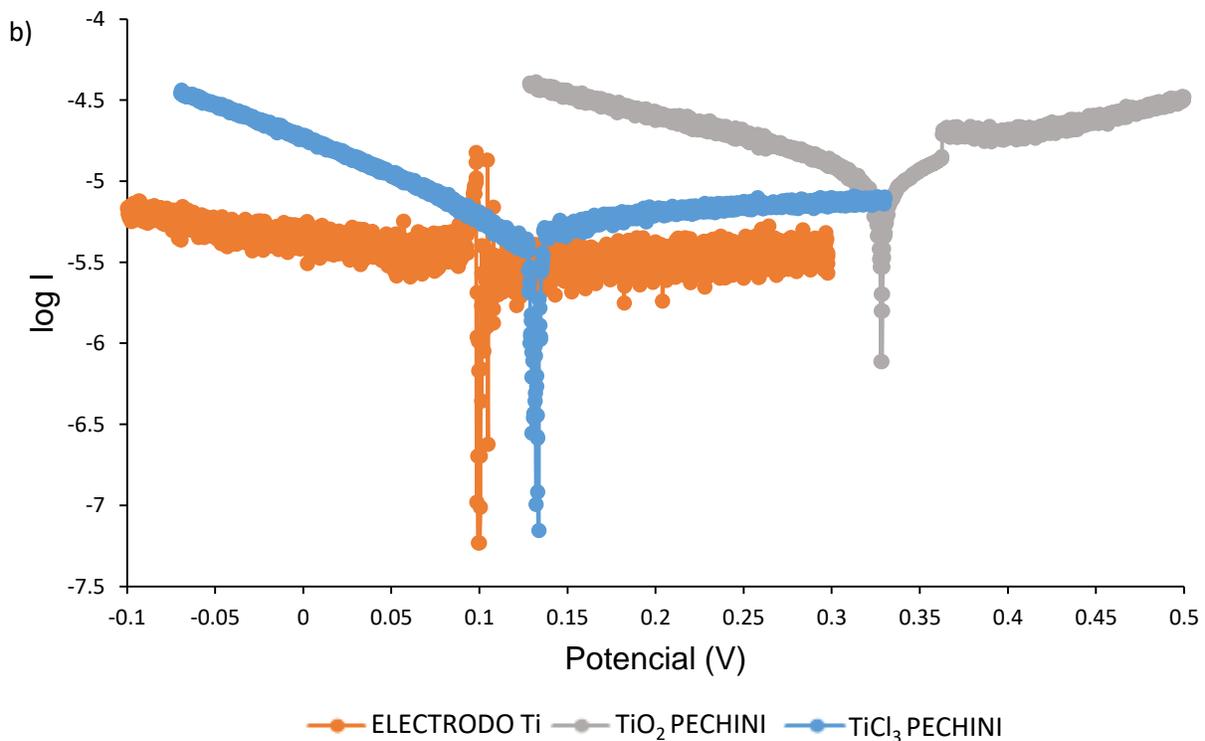
La observación del dióxido de titanio mediante microscopía electrónica ha permitido conocer de forma directa el tamaño y forma de las partículas que componen las muestras utilizadas. En las que pueden verse los resultados obtenidos utilizando el microscopio electrónico de los Servicios Técnicos del Centro de Investigación Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ). Las partículas de  $\text{TiO}_2$  depositadas tienen la estructura cristalina de rutilo.

La distribución de tamaño medio de partícula obtenida en función de las imágenes SEM indica que el tamaño medio de partícula es de entre 250 y 300 nm cuando el depósito electroforético se llevó a un voltaje de 300 V a 30 min y entre 300 y 400 nm con un voltaje de 300 V a 20 min. La geometría de las partículas de  $\text{TiO}_2$  es muy irregular y no se puede asemejar a ninguna figura modelable. De hecho, las partículas que aparecen en dispersión coloidal no son partículas simples, sino agregados de partículas más pequeñas que son a su vez irregulares y muy diferentes unas de otras.



**Figura 32.** Micrografías SEM de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre Ti con un voltaje de 200 V a 30 min.

La distribución y el tamaño de las partículas vistas en las imágenes SEM indican que el tamaño medio de partícula es de 10  $\mu\text{m}$  aproximadamente cuando el depósito electroforético se llevó a un voltaje de 200 V a 30 min. La geometría y el depósito de las partículas de  $\text{TiO}_2$  es irregular sin embargo, al compararlo con los depositos formados por el método de pechini tradicional mostrado en la **Figura 30** se nota un recubrimiento muy homogéneo sobre el sustrato de titanio en comparación a los depósitos con pechini.



**Figura 42.** Curvas de polarización de los electrodos de  $\text{TiO}_2$  utilizando metodo pechini-EPD, en acido sulfurico 0.5 M.

La resistencia a la corrosión de los materiales en entornos ácidos es uno de los parámetros de caracterización idóneos para los depósitos electroforéticos. La aplicación de un revestimiento es una de las alternativas para hacer frente a la resistencia y biocompatibilidad de los materiales. La diferencia de potencial logrado con los depósitos de  $\text{TiO}_2$  con soluciones de pechini con  $\text{TiO}_2$  y precursor de  $\text{TiCl}_3$  en todos los casos fue mayor el potencial de corrosión que el del material desnudo, Así, que cuanto más positiva es la diferencia de potencial más rápida es la transferencia de electrones desde la especie al depósito (oxidación), y más lenta es la transferencia de electrones desde el depósito a la especie (reducción). Por lo tanto podemos decir que depósitos los formados a partir de este método son una buena opción para fabricar ánodos dimensionalmente estables.

## **6.7 Conclusión**

En esta tesis se ha demostrado que el recubrimiento de electrodos mediante EPD y pechini es una combinación de métodos efectivos para conseguir la deposición de dióxido de titanio. La morfología de las capas de óxido de titanio obtenidas por la técnica de deposición electroforética es óptima a los 20 min con un voltaje de 300 V.

En el caso de la dispersión es necesario obtener una mejor desaglomeración de las partículas para ser usadas en esta técnica, lo cual se obtuvo con la combinación de etanol y etilenglicol. En conjunto, el proceso de EPD fue satisfactorio para el depósito del dióxido de titanio sobre un sustrato de titanio.

Debido a los datos arrojados por las curvas de polarización donde los electrodos recubiertos por  $\text{TiO}_2$  mostraron un desplazamiento hacia los positivos, es posible inferir que los recubrimientos actuarían de forma correcta como ánodos dimensionalmente estables.

## **7 MÉTODO EPD CON DISOLUCIONES ACUOSAS DE QUITOSANO**

### **7.1 Justificación**

El EPD que se lleva a cabo a partir de suspensiones en solventes orgánicos tienen varias ventajas, incluyendo baja conductividad y buena estabilidad química de la suspensión y la ausencia de las reacciones electroquímicas y calentamiento de Joule en los electrodos.

Esto conduce a la formación de recubrimientos de alta calidad. Sin embargo, el uso de disolventes orgánicos está asociada con muchos problemas, incluyendo el costo, volátil, toxicidad mayor parte del tiempo y la inflamabilidad. Además, debido a los

disolventes orgánicos tienen una baja constante dieléctrica (el poder de disociación), esto induce una carga de partículas limitado. Por lo tanto, se requieren altos campos eléctricos fuertes para mover las partículas en suspensión hacia el electrodo. EPD a partir de suspensiones acuosas es una buena alternativa para resolver muchos problemas asociados con los disolventes orgánicos, tales como el costo y la carga medioambiental. Además, debido a la potencia de disociación del agua es alta (constante dieléctrica 80.1), esto resulta en una acumulación de una carga de la partícula. En consecuencia, se pueden utilizar bajos campos eléctricos.

Además de utilizar diversos surfactantes que pueden mejorar las dispersiones y por lo tanto los recubrimientos electroforéticos, disminuyendo así el tiempo y voltaje de dicho proceso. Teniendo así procesos de menor costo.

## 7.2 Hipótesis

Al utilizar surfactantes de diferente naturaleza iónica y longitud de cadena para estabilizar dispersiones de partículas de  $\text{TiO}_2$ , se puede demostrar que las medidas de potencial Z vs. pH son una guía para seleccionar las mejores condiciones del EPD a fin de lograr depósitos homogéneos con potenciales usos en recubrimientos de prótesis y materiales fotocatalíticos en forma eficiente (tiempos cortos, rendimiento en masa y velocidad de corrosión).

## 7.3 Objetivo

Mejorar el proceso de recubrimiento electroforético en soluciones acuosas de  $\text{TiO}_2$  utilizando diversos surfactantes y haciendo recubrimientos con quitosano.

## 7.4 Objetivos particulares

- Aumentar la estabilidad de las dispersiones acuosas de  $\text{TiO}_2$  con surfactantes de diferentes cargas eléctricas.
- Caracterizar de las dispersiones  $\text{TiO}_2$ -surfactante a través de mediciones de potencial zeta a diferentes pH y concentraciones de agente dispersante.
- Realizar depósitos electroforéticos utilizando las dispersiones más estables de  $\text{TiO}_2$  aplicando diferentes potenciales de celda y tiempos de depósito.
- Caracterizar por micrografías SEM de la superficie, para determinar la morfología de los depósitos.
- Caracterizar químicamente la superficie de los depósitos por EDS, para validar la integración de  $\text{TiO}_2$  de manera homogénea.

- Caracterizar los electrodos por curvas de polarización para conocer la resistencia a la corrosión de los materiales en entornos acidos.

## 7.5 Metodología

### 7.5.1 Titulación de las dispersiones de TiO<sub>2</sub>

Las soluciones de trabajo se prepararon con agua y mezclas agua/etanol (90:10 y 50:50) utilizando surfactantes de diferente naturaleza química como: CTAB, SDS, betaína y Triton X-100 y un biopolielectrolito (quitosano). La concentración nominal de TiO<sub>2</sub> se mantuvo fija en un valor de 0.1 % en peso, mientras que la concentración de los agentes dispersantes se varió, dando un seguimiento con potencial zeta para determinar la carga superficial de las partículas. Las mediciones de potencial zeta se aproximaron con el equipo denominado Stabino Particle Charge Mapping. En la se **Tabla 3**. Agentes surfactantes y su naturaleza utilizados en la titulación de la solución de TiO<sub>2</sub>. muestra la naturaleza de los agentes estabilizantes utilizados en las titulaciones de las disoluciones de TiO<sub>2</sub>.

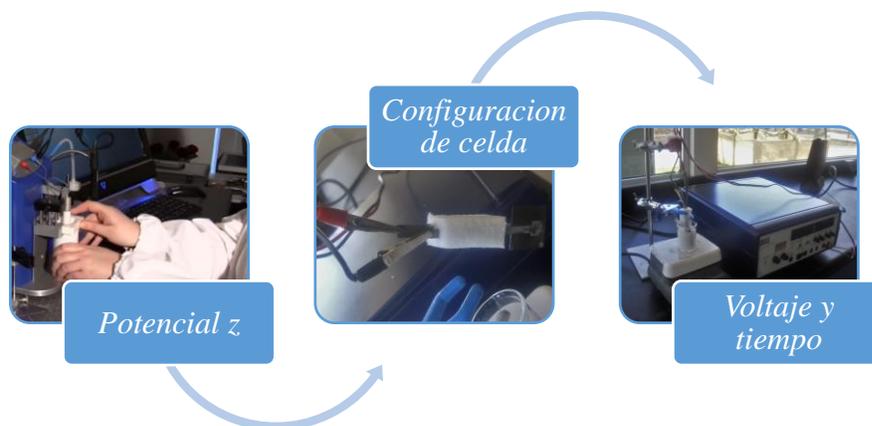
**Tabla 3.** Agentes surfactantes y su naturaleza utilizados en la titulación de la solución de TiO<sub>2</sub>.

SOLUCIÓN	ESTABILIZADOR	NATURALEZA DEL ESTABILIZADOR
TiO <sub>2</sub>	SDS	Aniónico
	CTAB	Catiónico
	Triton X-100	No iónico
	Betaína	Iónico anfotero
	Quitosano	Biopolímero

### 7.5.2 EPD de TiO<sub>2</sub> con agentes estabilizadores

Para asignar la función de cada electrodo en la celda EPD (ánodo o cátodo) fue necesario analizar el potencial zeta de las partículas antes del experimento. Todos los experimentos se realizaron en una celda de electroforesis convencional de 2 electrodos, con capacidad para 50 mL. Las dispersiones de trabajo se prepararon a partir de 40 mL de una dispersión de TiO<sub>2</sub> (agua) al 0.1 % en peso y después se agregaron 4 mL de cada agente estabilizante al 1 % en peso. Logrando una relación en peso entre el agente estabilizante y el TiO<sub>2</sub> de 1:1. Para el proceso de EPD se utilizó una diferencia de

potencial de 10 V y un tiempo de electrodeposición de 1 h. Se utilizaron electrodos de trabajo y contra-electrodos de titanio con un área de 1 cm<sup>2</sup> y 9 cm<sup>2</sup>, respectivamente. Todos los electrodepositos de TiO<sub>2</sub> se llevaron a cabo a presión y temperatura ambiente. En la **Figura 33** se muestra el esquema del procedimiento antes descrito.



**Figura 33.** Esquema del proceso de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> por electroforesis.

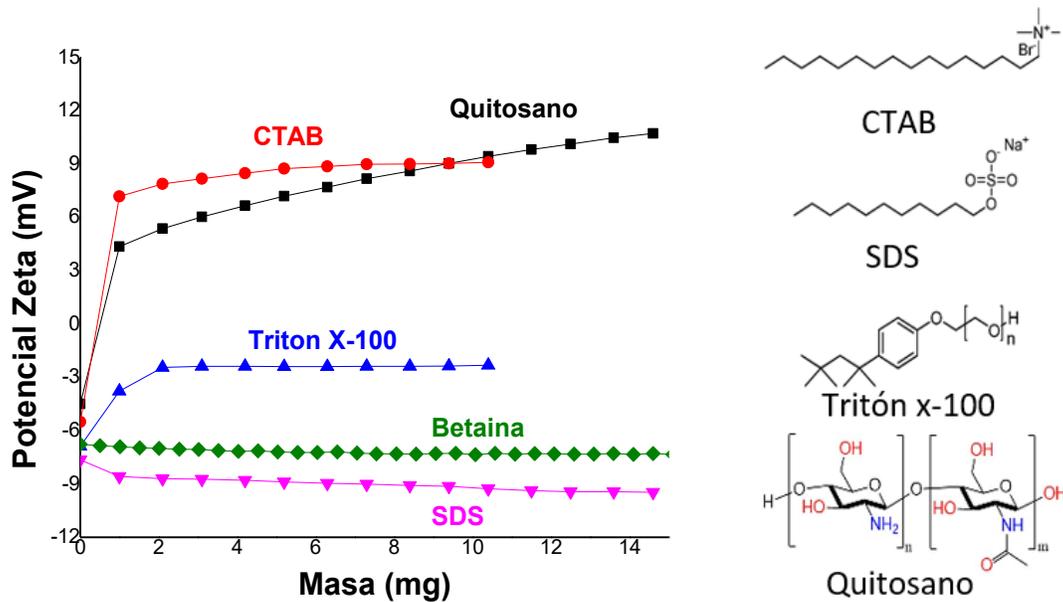
## 7.6 Resultados y discusión

### 7.6.1 Potencial Zeta de las dispersiones de TiO<sub>2</sub>

En la **Figura 34**. Tendencia de las titulaciones por potencial zeta con los diferentes agentes estabilizantes se presentan los valores de potencial zeta de las dispersiones acuosas de TiO<sub>2</sub> a las que se realizaron adiciones de cada agente dispersante. Se observa un valor promedio de potencial zeta constante para cada agente estabilizador; -9 mV para el SDS, -7 mV para la Betaína, -2 mV para Triton X-100, +9 mV para el CTAB y +11 mV para el quitosano, mientras que el valor de potencial zeta de las dispersiones de TiO<sub>2</sub> están alrededor del -6 mV cuando no tiene surfactantes. Esto indica que a medida que el valor del potencial zeta de las dispersiones se aleja de 0 mV, las partículas son más estables y existe menor posibilidad de sedimentación.

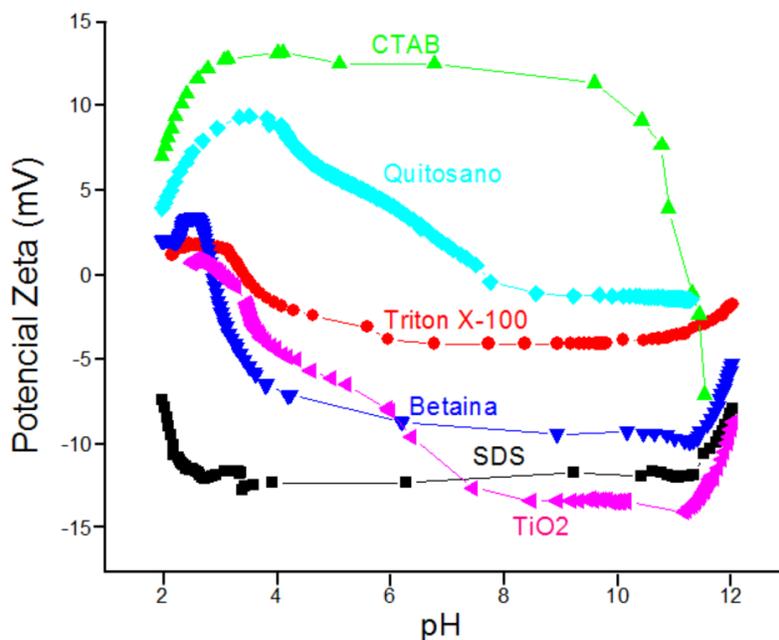
Por otra parte, se observa que al incrementar la masa de CTAB y quitosano en la dispersión, el potencial zeta incrementa hasta de 14 y 16 mV, respectivamente. Estos cambios están asociados a una mayor estabilidad en las dispersiones. Para la presente investigación se desea valores potencial zeta que garanticen estabilidad para lograr un depósito más homogéneo (en cuanto a tamaño de grano y rugosidad). Esto indica que controlando las dosis de agente dispersante de tal forma que se obtengan valores de potencial zeta lo más alejado de cero, provocará que la fuerza de atracción entre las

partículas disminuya y a su vez aumente la fuerza de atracción hacia uno de los polos de la celda electroforética. Este efecto también se ve reflejado en una menor demanda de voltaje en la celda electroforética y por lo tanto la eliminación de las reacciones de electrólisis en los electrodos.



**Figura 34.** Tendencia de las titulaciones por potencial zeta con los diferentes agentes estabilizantes

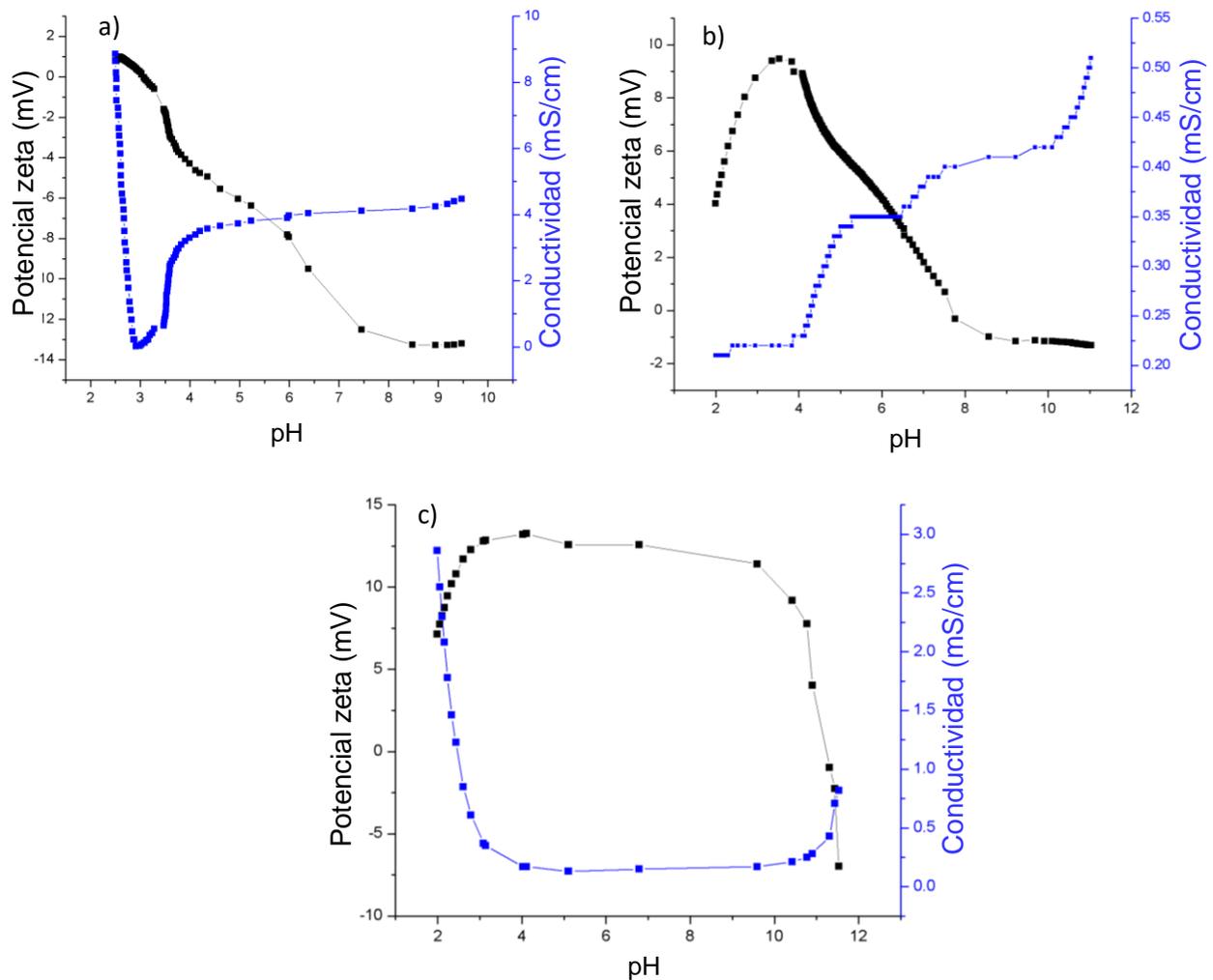
Una vez determinado el potencial zeta de las dispersiones, se analizó la dependencia de estos potenciales con respecto al pH (**Figura 35**), dado que este parámetro es fundamental en el depósito de  $\text{TiO}_2$ . El pH de este experimento fue regulado a partir de un ácido y base fuerte (HCl y NaOH).



**Figura 35.** Estabilidad de cada agente dispersante a diferentes valores de pH.

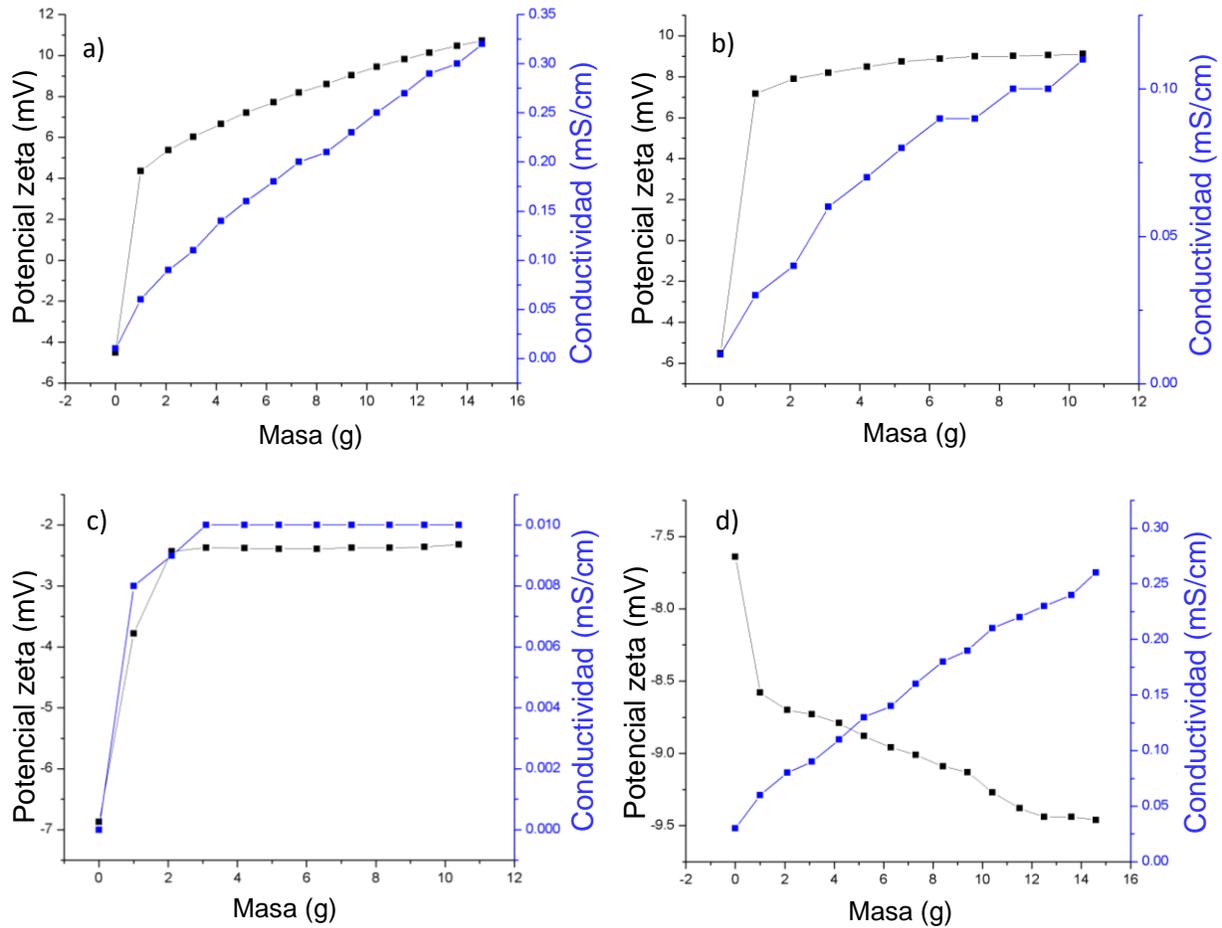
La estabilidad de las dispersiones de  $\text{TiO}_2$  con respecto a pH muestra una ventana entre pH 4–11 para CTAB, Triton X-100, Betaina, SDS y solo pH 3–4 para el quitosano. Es bien conocido que un exceso o carencia de iones en la superficie de un material como el  $\text{TiO}_2$  provoca una baja movilidad y por tanto, falta de fijación en la superficie del electrodo metálico que se desea recubrir. Por esta razón, un mejor entendimiento de las propiedades superficiales de una dispersión, tales como el potencial zeta en función de diversos reguladores de pH, puede llevar a mejorar el comportamiento superficial del material. En la **Figura 42** se muestra un amplio intervalo de pH para los surfactantes (pH = 4–11) y más corto para el quitosano (pH = 3–4).

Finalmente, se adicionaron solo las concentraciones de agente estabilizante (relación 1:1) para reducir el costo de recubrimiento superficial del  $\text{TiO}_2$ . Cabe mencionar que en este trabajo no se han realizado depósitos electroforéticos con variación de pH; sin embargo, con el estudio de la **Figura 42** se abren las posibilidades para esta selección.



**Figura 36.** Graficas de pH contra potencial zeta y conductividad para dispersiones a 0.1% en peso de a) TiO<sub>2</sub>, b) Quitosano y c) CTAB en agua.

Se hizo el análisis de pH contra potencial zeta y conductividad de las dispersiones utilizadas para la EPD, analizando los resultados se determinó que tanto el potencial zeta como la conductividad eléctrica de la dispersion son dependientes del pH debido a la disminución o aumento de iones en la solución tanto H<sup>+</sup> como OH<sup>-</sup> dependiendo el sentido al que se lleve, ácido o básico. Es notable encontrar que mientras el potencial zeta se acerca a los negativos la conductividad eléctrica aumentara. Estos resultados son importantes por el hecho de que si queremos disminuir el voltaje de deposición es necesario aumentar la conductividad de la solución y esta tendencia nos podría ayudar a seleccionar las condiciones para producir un depósito a menores costos o de menor voltaje de trabajo.

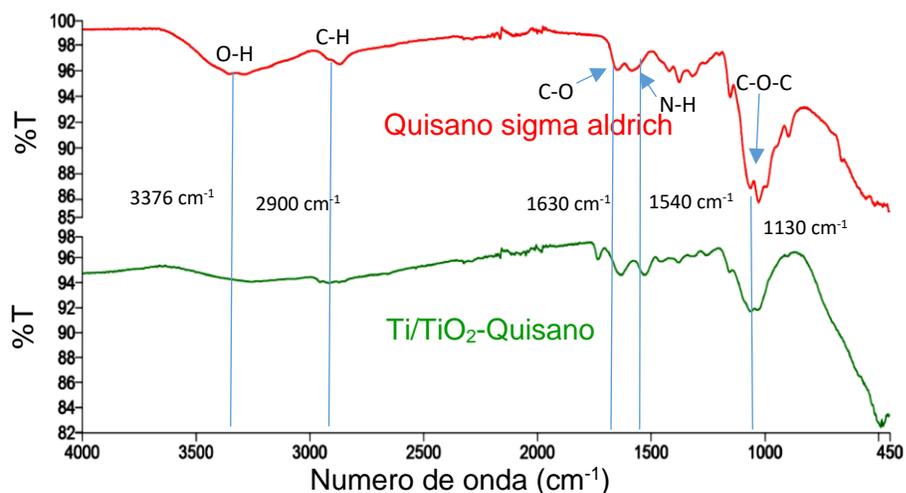


**Figura 37.** Graficas de masa de agente dispersante contra potencial zeta y conductividad para las dispersiones de a) TiO<sub>2</sub>-quitosano, b) TiO<sub>2</sub>-CTAB c)TiO<sub>2</sub>-Triton y d) TiO<sub>2</sub>-SDS en agua.

Se sabe que el agente dispersante puede modificar el potencial superficial de la partícula y por ende el potencial zeta, pero también sabemos que la conductividad de la solución está ligada a cambio de potencial zeta de las partículas dispersas, con este análisis de las gráficas de masa de agente dispersante contra potencial zeta y conductividad, es posible comprobar cuál es la dependencia de la conductividad con respecto al potencial zeta y la cantidad de agente dispersante en la solución. Finalmente tendremos que al aumentar la cantidad de agente dispersante, tendremos un aumento del potencial zeta de las partículas y un aumento de la conductividad eléctrica de la solución, debido al aumento de las cargas en la solución.

## 7.6.2 Caracterización por IR de los depósitos con Quitosano

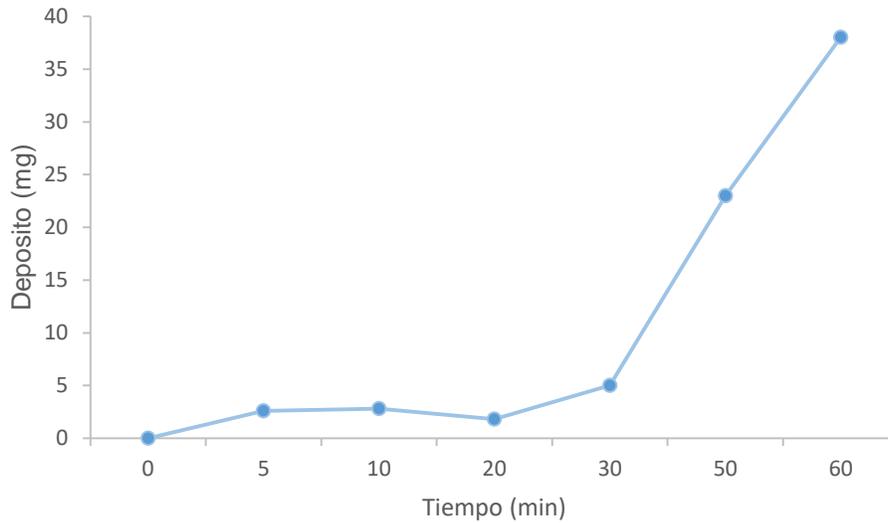
El espectro de IR realizado a los depósitos de Ti/TiO<sub>2</sub>-Quitosano demuestran la existencia de quitosano en el deposito debido a las coincidencia entre los espectros del depósito y quitosano puro, teniendo así las señales características del quitosano en 3700, 2900, 1000 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 38.** Espectro de IR del depósito de Ti/TiO<sub>2</sub>-Quitosano

## 7.6.3 Análisis del deposito con respecto al tiempo

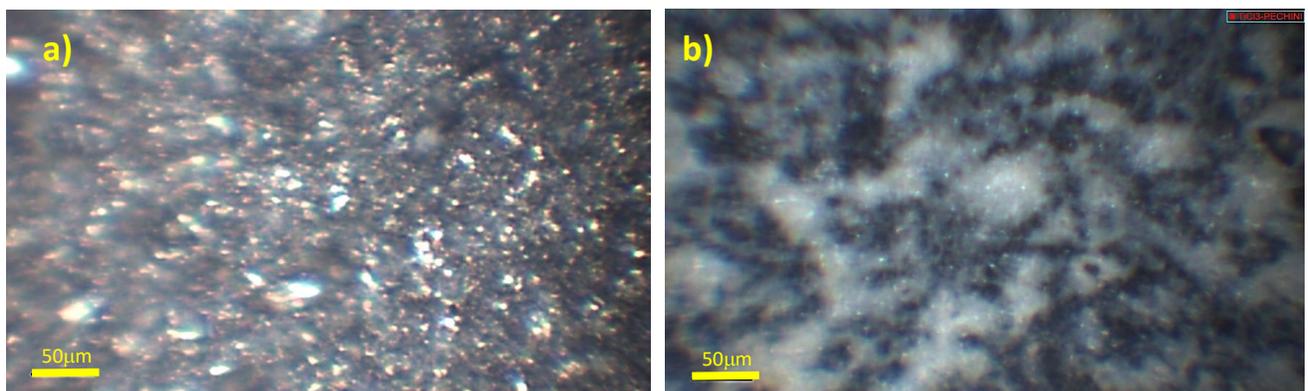
Es importante analizar la **Figura 39** del depósito de TiO<sub>2</sub>-Quitosano sobre un sustrato de Titanio, este proceso fue realizado en una solución de agua la cual produce burbujas sobre el electrodo, esto vuelve inestable el depósito, es decir que las burbujas pueden llegar a desprender algo del depósito, por lo tanto no es posible tener una tasa de depósito constante, pero si podemos decir que con el tiempo ya que se obtiene una capa bien adherida al electrodo, que no pueden desprender las burbujas el deposito empieza a crecer con una tasa mayor y es después de los 30 minutos que el deposito crece de manera considerable. Es importante decir que no es conveniente parar el depósito, hay que dejar que el proceso se dé, por qué el detener el depósito antes de un tiempo considerable como son los 30 min es posible que pierdan un poco de su adherencia.

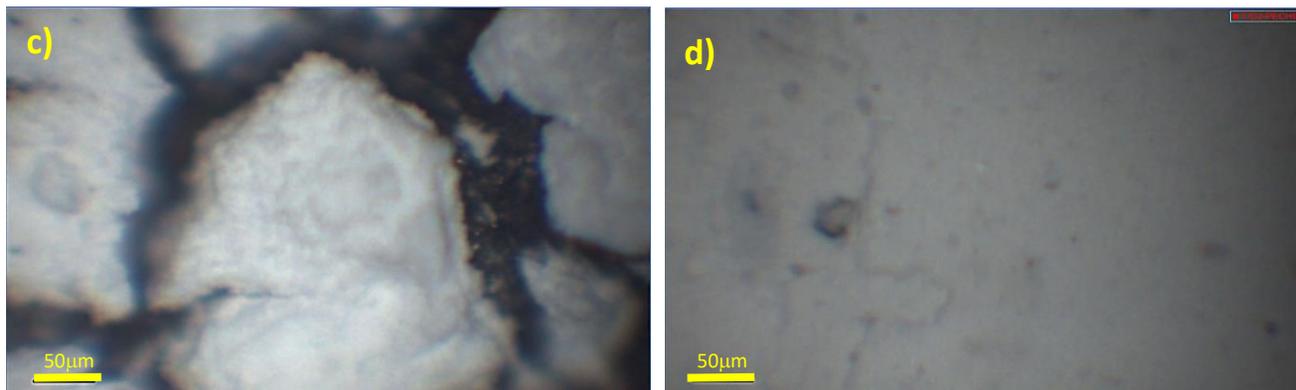


**Figura 39.** Comportamiento de la masa depositada de  $\text{TiO}_2$ -Quitosano vs tiempo del proceso EPD en medio acuoso.

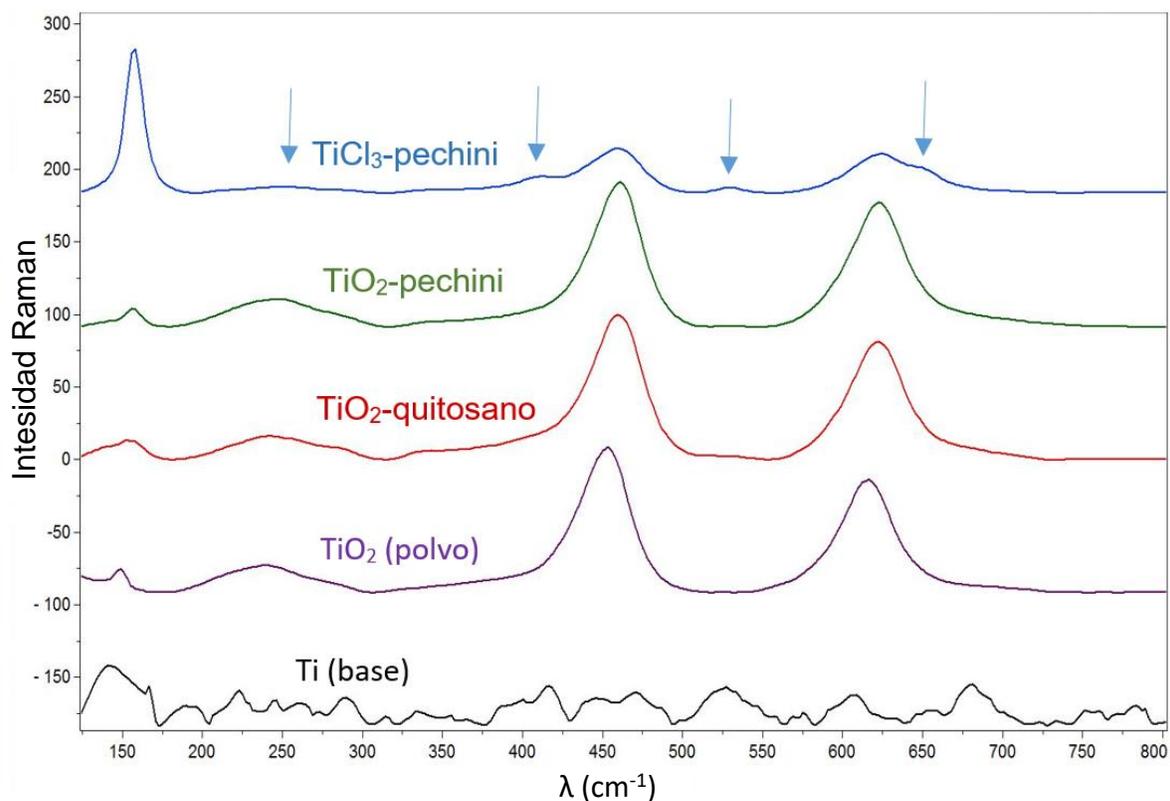
#### 7.6.4 Caracterización por Raman de los depósitos con Quitosano

Las espectroscopias Raman realizadas a tres de los diferentes depósitos, utilizando diferentes metodologías nos arrojaron resultados muy interesantes, debido a que, los depósitos realizados por el método de EPD con “Pechini” - $\text{TiO}_2$  y el método de EPD con quitosano- $\text{TiO}_2$  forman un depósito de  $\text{TiO}_2$  en fase rutilo debido a que el polvo utilizado se encuentra en dicha fase por lo tanto podemos concluir que el proceso de EPD no modifica la fase del  $\text{TiO}_2$ , en el caso del método EPD con “Pechini” - $\text{TiCl}_3$  nos encontramos con la fase anatasa y rutilo de  $\text{TiO}_2$  depositadas debido a que no se inicio con una fase ya predispuesta en el deposito, este se formó en el proceso de deposición en el cual no se llevó un control de la formación de dichas fases. Las señales de Rutilo aparecen en el espectro Raman a 150, 250, 450, 600  $\text{cm}^{-1}$  y para la anatasa las señales características aparecen a 400, 525 y 650  $\text{cm}^{-1}$ .





**Figura 40.** Micrografías de las áreas caracterizadas por Raman. a) Ti base, b) Ti/TiO<sub>2</sub> por “Pechini” con TiCl<sub>3</sub>, c) TiO<sub>2</sub>-quitosano, d) Ti/TiO<sub>2</sub> por “Pechini” con TiO<sub>2</sub>.

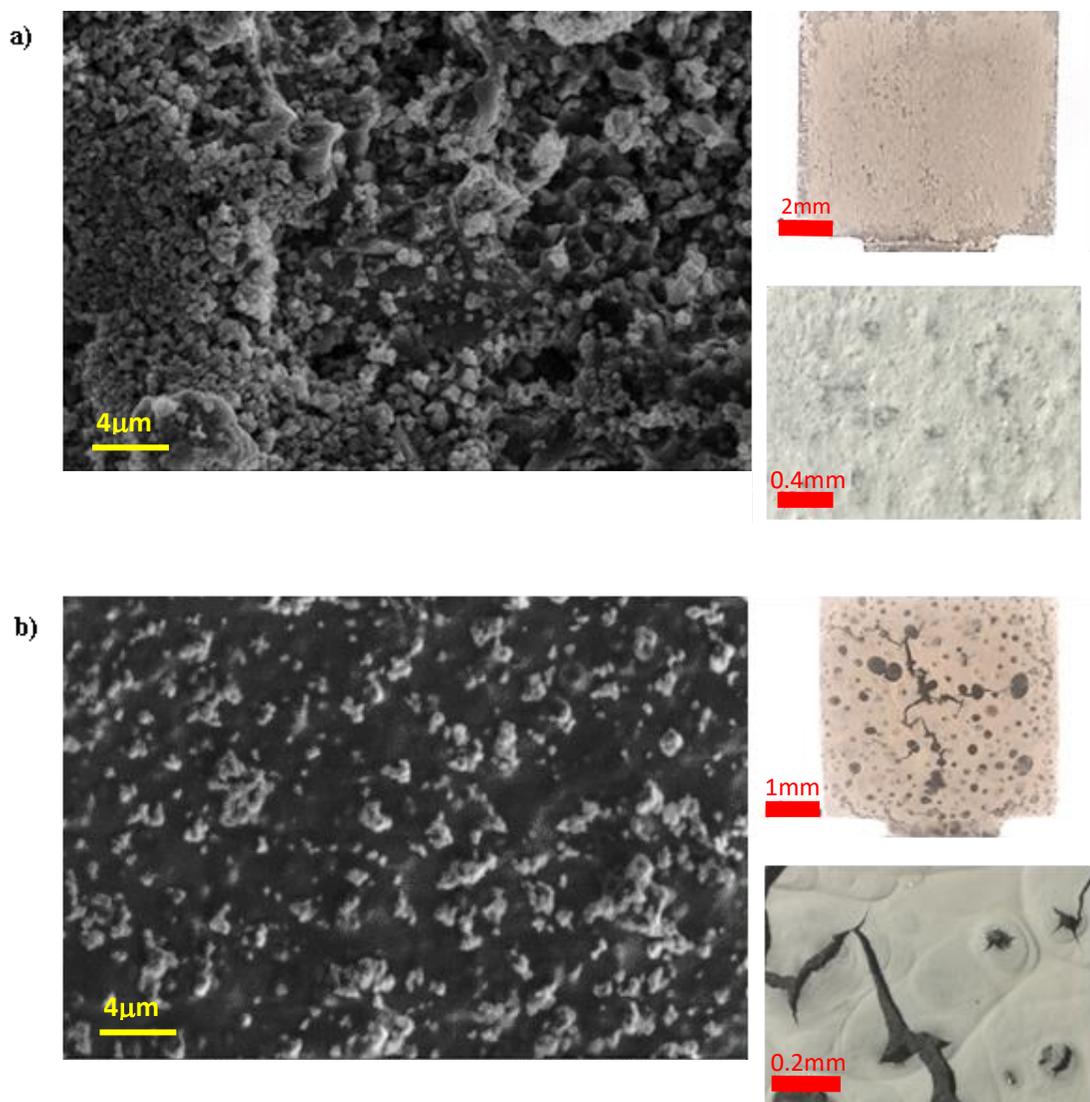


**Figura 41.** Espectroscopia Raman de los depósitos de la figura 36

### 7.6.5 Micrografías de los electrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>-CTAB y Ti/TiO<sub>2</sub>-Quitosano

La morfología de los depósitos electroforéticos de TiO<sub>2</sub> se observaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM, ZEISS EVO MA 15) equipado con un espectrómetro de dispersión de rayos (EDX) de la marca BRUKER. En la Figura 42 se presentan las imágenes SEM y el correspondiente microanálisis químico del electrodo Ti/TiO<sub>2</sub> preparado mediante electroforesis. En las imágenes de la Figura 42a se observa la estructura tipo cerámico del TiO<sub>2</sub>-CTAB, morfológicamente muy diferente a la

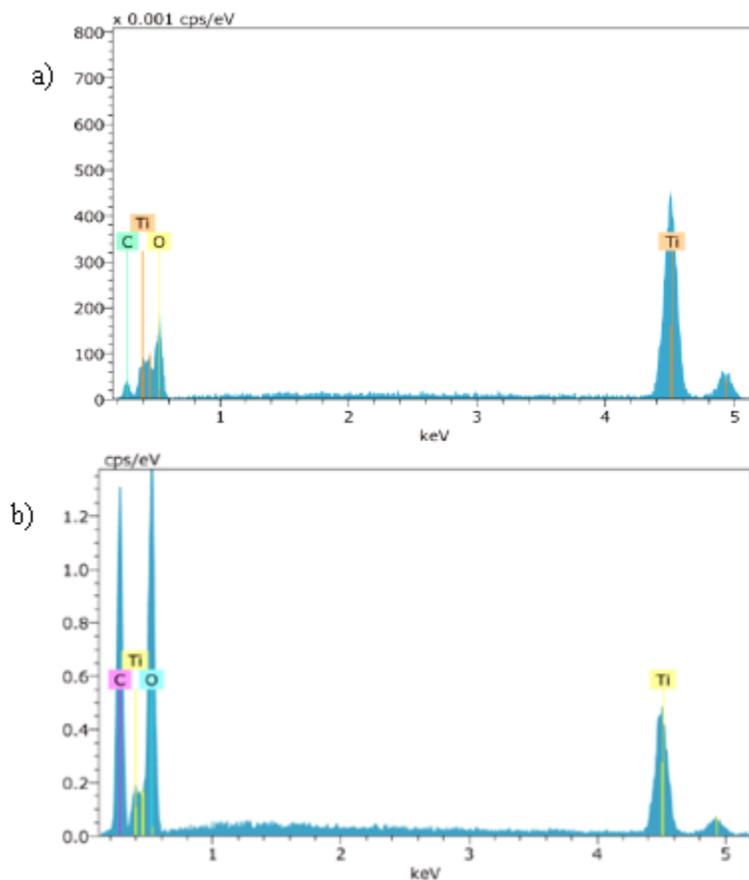
estructura de tipo plástica obtenida mediante impregnación del quitosano en la capa mostrada en la **Figura 42b**.



**Figura 42.** Micrografías de los depósitos por EPD con las dispersiones de a) TiO<sub>2</sub>-CTAB y b) TiO<sub>2</sub>-Quitosano.

Las imágenes SEM de los electrodos de Ti/TiO<sub>2</sub> presentadas en la Figura 42 muestran una morfología tipo nanoesferas, las cuales se agrupan en aglomerados mayores de ~1 μm de diámetro para el depósito con CTAB y menores a ese valor cuando se utilizó quitosano. En la micrografía con quitosano se observa una superficie rugosa con cúmulos de partículas de TiO<sub>2</sub> dispersos homogéneamente (**Figura 42Figura 42b**). Las cuarteaduras y poros en el electrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>-quitosano son a causa de la formación de burbujas de oxígeno sobre la superficie del electrodo de trabajo, por la disociación del agua al voltaje de 10 V, como se observa en la **Figura 42Figura 42b**.

Los electrodos de Ti/TiO<sub>2</sub> preparados con CTAB y quitosano fueron los únicos que formaron películas homogéneas por deposición electroforética a 10 V.



**Figura 43.** Espectro de análisis químico superficial por EDX de los recubrimientos con las dispersiones de a) TiO<sub>2</sub>-CTAB y b) TiO<sub>2</sub>-Quitosano.

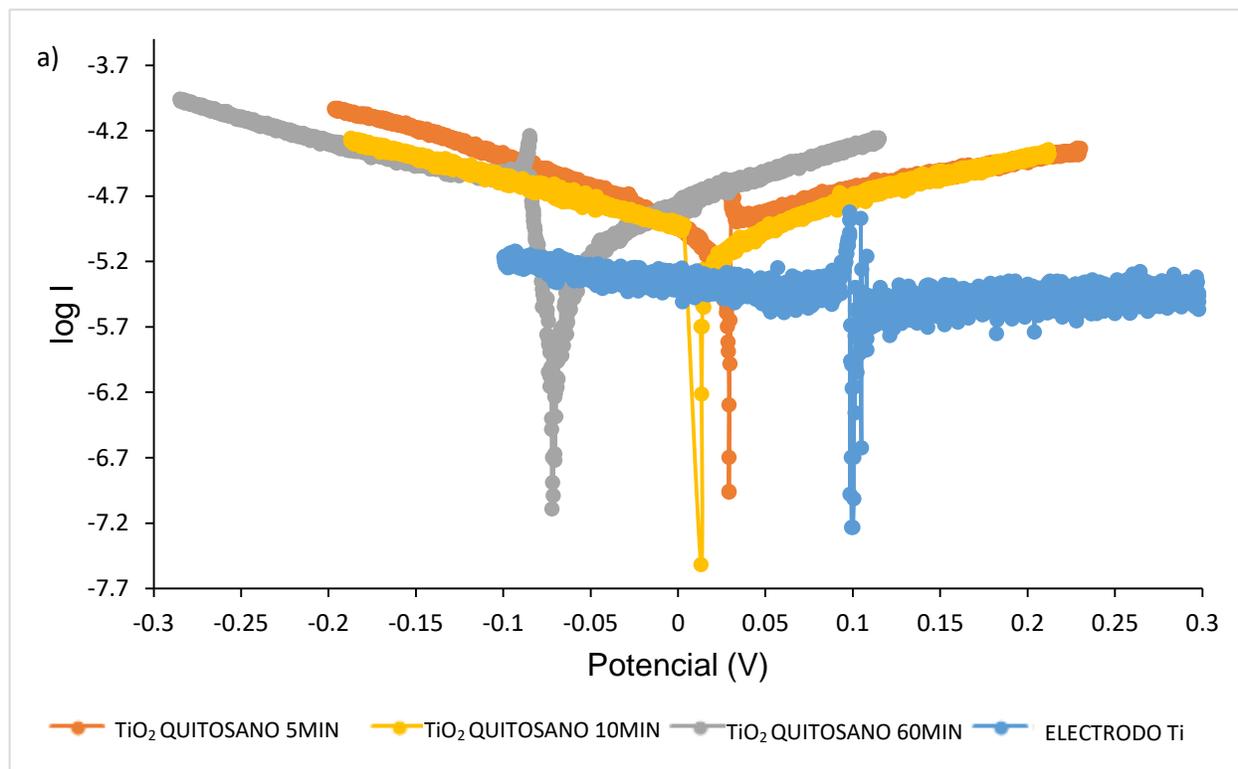
El análisis elemental EDX indica la presencia de titanio y oxígeno (TiO<sub>2</sub>) en la superficie de los electrodos. Además las señales carbono sugieren la presencia de CTAB y quitosano provenientes de las dispersiones. En la **Figura 43** se muestran los espectros de EDX correspondientes a los electrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>-CTAB y Ti/TiO<sub>2</sub>-quitosano obtenidos mediante electrodeposición a 10 V.

**Tabla 4.** Análisis químico superficial en los recubrimientos de TiO<sub>2</sub>-CTAB y TiO<sub>2</sub>-Quitosano.

ELEMENTOS	% EN PESO	
	TiO <sub>2</sub> -Quitosano	TiO <sub>2</sub> -CTAB
Oxígeno	53.06	37.86
Carbono	30.36	3.22
Titanio	16.59	58.91

El análisis de la composición química de los electrodos se presenta en la **Tabla 4** Mostrando así un mayor porcentaje en peso de carbono por el recubrimiento TiO<sub>2</sub>-quitosano, esto se atribuye al peso molecular del quitosano que se encuentra por encima del CTAB.

### 7.7 Curvas de polarización



**Figura 44.** Curvas de polarización de los electrodos de TiO<sub>2</sub>-Quitosano, en ácido sulfúrico 0.5 M.

Se puede observar que todos los recubrimientos de TiO<sub>2</sub>-quitosano muestran un voltaje inferior en comparación con el electrodo de Ti, lo que significa que los recubrimientos compuestos de TiO<sub>2</sub>-quitosano tienden a oxidarse más fácilmente,

debido a que mientras más negativo es la diferencia de potencial más lenta es la reacción de oxidación de la especie al recubrimiento, y más rápida la reacción de reducción de la especie al recubrimiento, por lo tanto se obtienen propiedades protectoras superiores a la del electrodo de Ti.

Sin embargo, el crecimiento de la capa de  $\text{TiO}_2$ -quitosano parece desplazar mas hacia los negativos los sobrepotenciales. El hecho de que la capa de quitosano no reduzca el potencial de corrosión puede ser debido a su reacción con el medio, debido a los efectos de degradación de quitosano.

## 7.8 Conclusiones

Se logró innovar el método de deposición electroforética mejorando la dispersión con los agentes estabilizantes, CTAB y quitosano realizado titulaciones coloidales, esto dio lugar a nuevos compositos a base de  $\text{TiO}_2$  con potenciales aplicaciones en prótesis.

Caracterización de las dispersiones de  $\text{TiO}_2$  y agentes estabilizantes a diferentes concentraciones por potencial zeta. Permitieron encontrar las condiciones que garantizan las dispersiones de  $\text{TiO}_2$  con CTAB y quitosano para la deposición catódica electroforética.

Para las dispersiones con los surfactantes SDS y Triton-X100 no se logró ningún depósito anódico a 10 V a pesar de haber invertido la posición de los electrodos. Esto indica que es necesario mejorar la composición del solvente para eliminar la cantidad de poros y grietas en el recubrimiento. La metodología propuesta podría ser utilizada para realizar depósitos de  $\text{TiO}_2$  sobre otras superficies. Con la metodología desarrollada se puede optimizar la composición de una dispersión de partículas, previo a la formación de depósito electroforético.

Debido a los datos arrojados por las curvas de polarización donde los electrodos recubiertos por  $\text{TiO}_2$ , que mostraron un desplazamiento hacia los negativos, es posible inferir que los recubrimientos no actuarían de forma correcta como ánodos dimensionalmente estables, pero podrían ser utilizados para el campo de la medicina.

## 8 CONCLUSIONES GENERALES

Como conclusión general entre los dos métodos presentados en esta tesis, se puede inferir que cada método de EPD (acuoso o no acuoso) puede ser utilizado según las características que sean necesarias para el depósito, por lo tanto no es posible compararlas y afirmar cuál de ellas es la mejor. Por lo tanto si quieres una superficie polimérica orgánica biocompatible puedes utilizar al quitosano en disolución acuosa para el proceso de EPD, pero si lo que necesitas es una superficie cerámica inorgánica es preferible combinar el método de EPD no acuoso combinado con el método Pechini. Finalmente se logró utilizar dos métodos de EPD diferentes para depositar  $\text{TiO}_2$  en un sustrato de titanio y caracterizar las superficies de dichos depósitos.

Para modificar las interacciones de las moléculas y partículas en dispersión según la necesidades particulares de los procesos, se deben analizar las interacciones intermoleculares entre los materiales (partícula–surfactante–sustrato) ya que cada especie puede crear un apantallamiento de la carga superficial de las partículas y aumentar así el potencial zeta para estabilizar la dispersión. Esta etapa es clave para lograr depósitos electroforéticos de diferentes características.

## 9 BIBLIOGRAFÍA

- 1 Besra, L., & Liu, M. (2007). A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in materials science*, 52(1), 1-61.
2. Hamaker HC. Formation of deposition by electrophoresis. *Trans Farad Soc* 1940;36:279–83.
3. Heavens N. Electrophoretic deposition as a processing route for ceramics. In: Binner GP, editor. *Advanced ceramic processing and technology*, vol. 1. Park Ridge (NJ), USA: Noyes Publications; 1990. p. 255–83 [chapter 7].
4. Zhitomirsky I. Cathodic electrophoretic deposition of ceramic and organoceramic materials – fundamental aspects. *Adv Colloid Interface Sci* 2002;97:279–317.
5. Sato N, Kawachi M, Noto K, Yoshimoto N, Yoshizawa M. Effect of particle size reduction on crack formation in electrophoretically deposited YBCO films. *Physica C* 2001;357–360:1019–22.
6. Sarkar P, Nicholson PS. Electrophoretic deposition (EPD): mechanisms, kinetics and application to ceramics. *J Am Ceram Soc* 1996;79(8):1987–2002.
7. Troelstra SA. Applying coatings by electrophoresis. *Philips Tech Rev* 1951;12:293–303. 54 L. Besra, M. Liu / *Progress in Materials Science* 52 (2007) 1–61
8. Hasegawa K, Kunugi S, Tatsumisago M, Minami T. Preparation of thick films by electrophoretic deposition using modified silica particles derived by sol–gel method. *J Sol–gel Sci Technol* 1999;15:243–9.
9. Shan W, Zhang Y, Yang W, Ke C, Gao Z, Ke Y, *et al.*, Electrophoretic deposition of nano-size zeolites in non-aqueous medium and its application in fabricating thin zeolite membranes. *Micropor Mesopor Mater* 2004;69:35–42.
10. Wei M, Ruys AJ, Milthorpe BK, Sorrell CC, Evans JH. Electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings on metal substrate: a nano-particulate dual coating approach. *J Sol–gel Sci Technol* 2001;21:39–48.

11. Sridhar TM, Mudali UK. Development of bioactive hydroxyapatite coatings on Type 316L stainless steel by electrophoretic deposition for orthopaedic applications. *Trans Ind Inst Met* 2003;56(3):221–30.
12. Yum J-H, Seo S-Y, Lee S, Sung Y-E. Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce<sub>0.05</sub> phosphor coating on gallium nitride for white light emitting diodes. *J Electrochem Soc* 2003;150(2):H47–52.
13. Shane MJ, Talbot JB, Kinney BG, Sluzky E, Hesse HR. Electrophoretic deposition of phosphors: II deposition experiments and analysis. *J Colloid Interface Sci* 1994;165:334–40.
14. Shane MJ, Talbot JB, Schreiber RG, Ross CL, Sluzky E, Hesse KR. Electrophoretic deposition of phosphors: I conductivity and zeta potential measurements. *J Colloid Interface Sci* 1994;165:325–33.
15. Ochsenkuehn-Petropoulou MT, Altzoumailis AF, Argyropoulou R, Ochsenkuehn KM. Superconducting coatings of MgB<sub>2</sub> prepared by electrophoretic deposition. *Anal Bioanal Chem* 2004;379:792–5.
16. Sarka P, Mathur S, Nicholson PS, Stager CV. Fabrication of textured Bi–Sr–Ca–Cu–O thick film by electrophoretic deposition. *J Appl Phys* 1991;69(3):1775–7.
17. Hayashi K, Furuya N. Preparation of gas diffusion electrodes by electrophoretic deposition. *J Electrochem Soc* 2004;151(3):A354–7.
18. Dougami N, Takada T. Modification of metal oxide semiconductor gas sensor by electrophoretic deposition. *Sens Actuators B* 2003;93:316–20.
19. Yamashita K, Yonehara E, Ding X, Nagai M, Umegaki T, Matsuda M. Electrophoretic coating of multilayered apatite composite on alumina ceramics. HA coating on alumina ceramics. John Wiley and sons, Inc.; 1998. p. 46–53.
20. Boccaccini AR, Kern H, Krueger HG, Trusty PA, Taplin DMR. Electrophoretic deposition of nanoceramic particles onto electrically conducting fibre fabrics. In: *Proceedings of the 43rd international scientific colloquium*. Technical University of Ilmenau, September 21–24, 1998; p. 630–5.

21. Limmer SJ, Cao G. Sol-gel electrophoretic deposition for the growth of oxide nanorods. *Adv Mater* 2003;15(5):427–31.
22. Du C, Heldbrant D, Pan N. Preparation and preliminary property study of carbon nanotubes films by electrophoretic deposition. *Mater Lett* 2002;57:434–8.
23. Ferrari B, Sanchez-Herencia AJ, Moreno R. Electrophoretic forming of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y-TZP layered ceramics from aqueous suspension. *Mater Res Bull* 1998;33(3):487–99.
24. Maiti HS, Datta S, Basu RN. High T<sub>c</sub> superconductor coating on metal substrates by an electrophoretic technique. *J Am Ceram Soc* 1989;72(9):1733–5.
25. Yau SKF, Sorrel CC. High-J<sub>c</sub> (Bi,Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>CuO<sub>10+x</sub> tapes fabricated by electrophoretic deposition. *Physica C* 1997;282–287:2563–4.
26. Van Tassel J, Randall CA. Electrophoretic deposition and sintering of thin/thick PZT film. *J Eur Ceram Soc* 1999;19:955–8.
27. Chen F, Liu M. Preparation of yttria-stabilised zirconia (YSZ) films on La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub> (LSM) and LSM-YSZ substrate using an electrophoretic deposition (EPD) process. *J Eur Ceram Soc* 2001;21:127–34.
28. Powers RW. The electrophoretic forming of beta-alumina ceramic. *J Electrochem Soc* 1975;122:482–6. L. Besra, M. Liu / *Progress in Materials Science* 52 (2007) 1–61 55
29. Negishi H, Yanagishita H, Yokokawa H. Electrophoretic deposition of solid oxide fuel cell material powders. In: *Proceedings of the electrochemical society on electrophoretic deposition: fundamentals and applications*, vol. 2002-21, Pennington, USA, 2002. p. 214–21.
30. Ferrari B, Moreno R. The conductivity of aqueous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slips for electrophoretic deposition. *Mater Lett* 1996;28:353–5.
31. Ferrari B, Moreno R. Electrophoretic deposition of aqueous alumina slip. *J Eur Ceram Soc* 1997;17: 549–56.
32. F. Gebhardt, S. Seuss, M. C. Turhan, H. Hornberger, S. Virtanen and A. R. Boccaccini, *Mater. Lett.*, 2012, 66, 302.

33. Moreno R, Ferrari B. Effect of the slurry properties on the homogeneity of alumina deposits obtained by aqueous electrophoretic deposition. *Mater Res Bull* 2000;35:887–97.
34. Briceño SV, Bolaños G, Rodríguez JE, *Rev. Lat. Am. Metall. Mater.*, 2, 469 (2009)
35. Negishi H, Yamaji K, Imura T, Kitamoto D, Ikegami T, Yanagishita H. Electrophoretic deposition mechanism of YSZ/n-propanol suspension. *J Electrochem Soc* 2005;152(2):J16–22.
36. Weise NL, editor. *SME Mineral processing handbook*, vol. 1. New York: Society of Mining Engineers; 1985. p. 5.42.
37. Stern O. *Z Elektrochem* 1924;30:508.
38. Hunter RJ. *Zeta potential in colloid science*. London: Academic Press; 1981.
39. Sigmund WM, Bell NS, Bergstroem L. Novel powder-processing methods for advanced ceramics. *J Am Ceram Soc* 2000;83(7):1557–74.
40. Krueger HG, Knote A, Schindler U, Kern H, Boccaccini A. Composite ceramic metal coatings by means of combined electrophoretic deposition. *J Mater Sci* 2004;39:839–44.
41. Zarbov M, Schuster I, Gal-Or L. Methodology for selection of charging agents for electrophoretic deposition of ceramic particles. In: *Proceedings of the international symposium on electrophoretic deposition: fundamentals and applications*. The Electrochemical Society Inc, USA, Proc. vol. 2002-21, 2002. p. 39–46.
42. Chen C-Y, Chen S-Y, Liu D-M. Electrophoretic deposition forming of porous alumina membranes. *Acta Mater* 1999;47(9):2717–26.
43. Peng Z, Liu M. Preparation of dense platinum-yttria stabilized zirconia and yttria stabilized zirconia films on porous  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  (LSM) substrates. *J Am Ceram Soc* 2001;84(2):283–8.
44. Ma J, Chen W. Deposition and packing study of sub-micron PZT ceramics using electrophoretic deposition. *Mater Lett* 2002;56:721–7.
45. Vandeperre L, Zhao C, Van der Biest O. Correlation between surface charge of a powder in water and electrophoretic deposition from non-aqueous media. *Novel chemistry and processing of ceramics*. In: Binner Jon, editor. *Proceedings of the novel chemistry/processing session of the sixth conference and exhibition of the European Ceramic Society*, Brighton, UK, 20–24 June 1999, Published by IOM Communications Ltd., London; 2000. p. 69–74.

46. Wang G, Sarkar P, Nicholson PS. Influence of acidity on the electrostatic stability of alumina suspensions in ethanol. *J Am Ceram Soc* 1997;80(4):965–72.
47. Vandeperre L, Van Der Biest O, Clegg WJ. Silicon carbide laminates with carbon interlayers by electrophoretic deposition. *Key Eng Mater (Pt. 1, Ceramic and Metal Matrix Composites)* 1997;127–131: 567–73.
- 48 Basu RN, Randall CA, Mayo MJ. Fabrication of dense zirconia electrolyte films for tubular solid oxide fuel cells by electrophoretic deposition. *J Am Ceram Soc* 2001;84(1):33–40.
49. Wang Y-C, Leu I-Chi, Hon M-H. Kinetics of electrophoretic deposition for nanocrystalline zinc oxide coatings. *J Am Ceram Soc* 2004;87(1):84–8.
50. Zhitomirsky I, Gal-or L. Electrophoretic deposition of hydroxyapatite. *J Mater Sci: Mater Med* 1997;8: 213–9.
51. Van der Biest OO, Vandeperre LJ. Electrophoretic deposition of materials. *Annu Rev Mater Sci* 1999;29: 327–52.
52. Fukada Y, Nagarajan N, Mekky W, Bao Y, Kim HS, Nicholson PS. Electrophoretic deposition – mechanisms, myths and materials. *J Mater Sci* 2004;39:787–801.
53. Bouyer F, Foissy A. Electrophoretic deposition of silicon carbide. *J Am Ceram Soc* 1999;82(8):2001–10.
54. Hamaker HC, Verwey EJW. The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena. *Trans Farad Soc* 1940;36:180–5.
55. Grillon F, Fayeulle D, Jeandin M. *J Mater Sci Lett* 1992;11:272–5.
56. Koelmans H. *Phillips Res Rep* 1995;10:161–93.
57. Sarkar P, De D, Rho H. Synthesis and microstructural manipulation of ceramics by electrophoretic deposition. *J Mater Sci* 2004;39:819–23.
58. Cordero-Arias, L.; Cabanas-Polo, S.; Gao, H.; Gilabert, J.; Sanchez, E.; Roether, J.A.; Schubert, D.W.; Virtanen, S.; Boccaccini, A.R. Electrophoretic deposition of nanostructured-TiO<sub>2</sub>/chitosan composite coatings on stainless steel. *RSC Adv.* 2013, 3, 11247–11254.
59. Wu, K.; Wang, Y.; Zhitomirsky, I. Electrophoretic deposition of TiO<sub>2</sub> and composite TiO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub> films using benzoic and phenolic molecules as charging additives. *J. Colloid Interface Sci.* 2010, 352, 371–378.
60. Patel, K.D.; L-Fiqi, A.E.; Lee, H.-Y.; Singh, R.K.; Kim, D.-A.; Lee, H.-H.; Kim, H.-W. Chitosan-nanobioactive glass electrophoretic coatings with bone regenerative and drug delivering potential. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 24945–24956.

61. Sinha, V.R.; Singlea, A.K.; Wadhawan, S.; Kaushik, R.; Kumria, R.; Bansal, K.; Dhawan, S. Chitosan microspheres as a potential carrier for drugs. *Int. J. Pharm.* 2005, 274, 1–33.
62. Simchi, A.; Pishbin, F.; Boccaccini, A.R. Electrophoretic deposition of chitosan. *Mater. Lett.* 2009, 63, 2253–2256.
63. Malafaya, P.B.; Silva, G.A.; Reis, R.L. Natural-origin polymers as carriers and scaffolds for biomolecules and cell delivery in tissue engineering. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2007, 59, 207–233.
64. Wang, C.; Huang, Y. Facile preparation of fluorescent Ag-clusters–chitosan-hybrid nanocomposites for bio-applications. *New J. Chem.* 2014, 38, 657–662.
65. Shafiq, M.; Yasin, T.; Rafiq, M.A.; Shaista. Structural, thermal, and antibacterial properties of chitosan/ZnO composites. *Polym. Compos.* 2014, 35, 79–85.
66. Santillan, M.J.; Membrives, F.; Quaranta, N.; Boccaccini, A.R. Characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticle suspensions for electrophoretic deposition. *Nanopart. Res.* 2008, 10, 787–793.
67. Boccaccini, A.R.; Schindler, U.; Krueger, H.G. Ceramic coatings on carbon and metallic fibers by electrophoretic deposition. *Mater. Lett.* 2001, 51, 225–230.
68. Kokubo, T.; Kim, H.M.; Kawashita, M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. *Biomaterials* 2003, 24, 2161–2175.
69. Cui, C.; Liu, H.; Li, Y.; Sun, J.; Wang, R.; Liu, S.; Greer, A.L. Fabrication and biocompatibility of nano-TiO<sub>2</sub>/titanium alloys biomaterials. *Mater. Lett.* 2005, 59, 3144–3148.
70. Haggi, M.; Hekmatafshar, M.; Janipour, M.B.; Gholizadeh, S.S.; Faraz, M.K.; Sayyadifar, F.; Ghaedi, M. Antibacterial effect of TiO<sub>2</sub>/titanium alloys biomaterials. *Int. J. Biotechnol. Res.* 2012, 3, 621–624.
71. Mohan, L.; Durgalakshmi, D.; Geetha, M.; Sankara Narayananc, T.S.N.; Asokamani, R. Electrophoretic deposition of nanocomposite (HAP + TiO<sub>2</sub>) on titanium alloy for biomedical applications. *Ceram. Int.* 2012, 38, 3435–3443.
72. Chavez-Valdez, A.; Herrmann, M.; Boccaccini, A.R. Alternating current electrophoretic deposition (EPD) of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in aqueous suspensions. *J. Colloide Interface Sci.* 2012, 375, 102–105.

73. Santillan, M.J.; Quaranta, N.E.; Boccaccini, A.R. Titania and titania-silver nanocomposite coatings grown by electrophoretic deposition from aqueous suspensions. *Surf. Coat. Technol.* 2010, 205, 2562–2571.
- 74 Wu, L.Q.; Gadre, A.P.; Yi, H.; Kastantin, M.J.; Rubloff, G.W.; Bentley, W.E.; Payne, G.F.; Ghodssi, R. Voltage-dependent assembly of the polysaccharide chitosan on to an electrode surface. *Langmuir* 2002, 18, 8620–8625.
75. Cordero-Arias L., Cabanas-Polo S., Gao H. X., Gilabert J., Sanchez E., Roether J., Schubert D., Virtanen S. and Boccaccini A. R. : ‘Electrophoretic deposition of nanostructured TiO<sub>2</sub>/chitosan composite coatings on stainless steel’, *RSC Adv.*, 2013, 3, 11247-11254
76. Boccaccini, A.R.; Zhitomirsky, I. Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2002, 6, 251–260.
77. Dor, S.; Rühle, S.; Ofir, A.; Adler, M.; Grinis, L.; Zaban, A. The influence of suspensions composition and deposition mode on the electrophoretic deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticle agglomerates. *Colloids Surf. A Physiochem. Eng. Asp.* 2009, 342, 70–75.
78. Tan, W.; Yin, X.; Zhou, X.; Zhang, J.; Xiao, X.; Lin, Y. Electrophoretic deposition of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films on Ti substrates for use in flexible dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* 2009, 54, 4467–4472.
79. Zhitomirsky, I.; Hashambhoy, A. Chitosan-mediated electrosynthesis of organic-inorganic nanocomposites. *J. Mater. Process. Technol.* 2007, 191, 68–72.
80. Zhitomirsky, I. Cathodic electrophoretic deposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2002, 97, 279–317.
81. Namir S. Raddaha, et al., Electrophoretic Deposition of Chitosan/h-BN and Chitosan/h-BN/TiO<sub>2</sub> Composite Coatings on Stainless Steel (316L) Substrates, *Materials* 2014, 7, 1814-1829
82. K. Grandfield and I. Zhitomirsky, *Mater. Charact.*, 2008, 59, 61.
83. M. Mehdipour and A. Afshar, *Ceram. Int.*, 2012, 38, 471.
84. Pechini MP (1967) US Patent No.3.330.697
85. Venkata K, James KC, Ghanashyam M, Bhatnagar AK, Springer Science, 42, 1149 (2007)
86. Segal D, *J. Mater. Chem.*, 7, 1297 (1997)
87. Liu W, Farrington GC, Chaput F, Dunn B, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 879 (1996)
88. Momoko A, Kakihana M, Nakamura Y, Yashima M, Yoshimura M, *J. Am. Ceram. Society*, 79, 2847 (2005)