

Fabricación de recubrimientos cerámicos compuestos sobre espumas de carbón vítreo reticulado para potenciales aplicaciones biomédicas

José David Barajas Abril

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingierno Metalúrgico

Directora:

Viviana Raquel Güiza Argüello

PhD en Ingeniería Química

Codirector:

Sergio Ismael Blanco Vásquez

PhD en Ingeniería

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas
Escuela de Ingeniería y Ciencia de Materiales
Bucaramanga

2021

Dedicatoria

El presente trabajo está dedicado a Dios, por ser un apoyo emocional en tantos momentos de falencias, por guiarme en el camino correcto y permitirme conocer a personas maravillosas para que mi vida sea mejor cada día. De igual manera, a mis padres por su apoyo incondicional, familia, director y codirector de tesis y, amigos que de una u otra forma, han influido en el desarrollo de este proceso.

Agradecimientos

En el presente trabajo se agradece a la Universidad Industrial de Santander, a la escuela de Ingeniería Metalúrgica, al técnico Ambrosio Carrillo y a la profesional Mayra Bayona por su total disposición y colaboración en la realización practica de este proyecto.

Tabla de contenido

	Pág.
Introducción	9
1. Objetivos	11
1.1 Objetivo General	11
1.2 Objetivos Específicos.....	11
2. Fundamentación teórica	12
2.1 Espumas de carbón vítreo reticulado (RVC por sus siglas en inglés)	12
2.2 Alfa-alúmina (α -Al ₂ O ₃).....	12
2.3 Zirconia (ZrO ₂)	12
2.4 Deposición electroforética (EPD por sus siglas en inglés)	13
2.5 Doble capa eléctrica, carga superficial de las partículas cerámicas, potencial Z y movilidad electroforética	14
3. Metodología experimental	16
3.1 Preparación de suspensiones coloidales y del sustrato	16
3.2 Deposición electroforética (EPD) y secado de los recubrimientos.....	17
3.3 Caracterización de las muestras	19
4. Resultados y discusión	20
4.1 Influencia del pH del medio en el Potencial Z de los sistemas coloidales.	20
4.2 Deposición electroforética	21
5. Conclusiones	35
6. Recomendaciones	36
Referencias Bibliográficas	37

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1 Masa de las capas fabricadas sobre las espumas de RVC-EC, voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y pH de 2,4.....	28
Tabla 2 Masa de las capas fabricadas sobre las espumas de RVC-EP, voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y pH de 2,4.....	31

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 Substratos utilizados; grafito a) cilíndrico y b) paralelepípedo, espumas de RVC en forma de c) paralelepípedo (EP) y d) cilíndricas (EC), y e) diagrama del montaje de la EPD	17
Figura 2 Variación del potencial Z de a) Al_2O_3 y b) ZrO_2 en función del pH del medio.....	20
Figura 3 Recubrimientos cerámicos fabricados sobre grafito cilíndrico, con voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y tiempo de 300 segundos.....	22
Figura 4 Recubrimientos cerámicos fabricados sobre grafito cilíndrico, con voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y un pH de 2,4.....	24
Figura 5 Cronoamperometrías de la EPD sobre grafito cilíndrico, voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL, pH de 2,4 y tiempo de 150 y 300 segundos.....	25
Figura 6 Recubrimientos cerámicos fabricados sobre grafito paralelepípedo, voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y pH de 2,4.....	26
Figura 7 Recubrimientos fabricados sobre espumas de RVC-EC, voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y pH de 2,4.....	27
Figura 8 Cronoamperometrías de la EPD sobre espumas de RVC-EC, voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y pH de 2,4.....	29
Figura 9 Recubrimientos fabricados sobre espumas de RVC-EP, voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y pH de 2,4.....	31
Figura 10 Cronoamperometrías de la EPD sobre espumas de RVC-EP, voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y pH de 2,4.....	33
Figura 11 Micrografías Confocal de los recubrimientos fabricados sobre espumas de RVC-EC, a voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y pH de 2,4.....	34
Figura 12 Micrografías Confocal de los recubrimientos fabricados sobre espumas de RVC-EP, a voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y pH de 2,4.....	34

Resumen

Título: Fabricación de recubrimientos cerámicos compuestos sobre espumas de carbón vítreo reticulado para potenciales aplicaciones biomédicas*

Autor: José David Barajas Abril **

Palabras Clave: Electroforesis, espumas de carbón vítreo reticulado, potencial zeta.

Descripción: En la actualidad, el uso de recubrimientos cerámicos para mejorar la resistencia mecánica, al desgaste, a la corrosión y otorgar propiedades de biocompatibilidad (bio-activos y bio-inertes) en materiales utilizados en aplicaciones como la biomedicina, ha promovido el uso de la deposición electroforética (Electrophoretic Deposition - EPD): técnica versátil, sencilla y económica para fabricar capas de cerámicos compuestos biocompatibles de alta calidad superficial sobre sustratos (material base) con geometrías complejas. En este contexto, el presente trabajo se centró en fabricar recubrimientos cerámicos compuestos sobre espumas de carbón vítreo reticulado (Reticulated Vitreous Carbon - RVC) para potenciales aplicaciones biomédicas. Es por ello que se analizó los principales parámetros del proceso de la EPD: la estabilidad de las nanopartículas por medio del potencial zeta al variar el pH de las suspensiones, la formación de capas sobre sustratos con diferente morfología (grafito cilíndrico y paralelepípedo y, espumas de carbón vítreo reticulado), variación del tiempo de la EPD (150, 300 y 450 segundos), la relación de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$ en los recubrimientos nano-cerámicos y, el efecto al depositar capa sobre capa en las espumas RVC para mejorar la calidad en los recubrimientos evaluados con ensayos visuales. Dichos factores mostraron ser esenciales para obtener recubrimientos de alta calidad, los que a su vez fueron caracterizados por medio del estereoscopio, las cronoamperometrías obtenidas en la EPD y la microscopía Confocal.

* Trabajo de Grado (modalidad, investigación)

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Viviana Güiza. PhD en Ingeniería. Codirector: Sergio Blanco. PhD en Ingeniería.

Abstract

Title: Fabrication of composite ceramic coatings on reticulated vitreous carbon foams to potential biomedical applications*

Author: José David Barajas Abril**

Key Words: Electrophoresis, reticulated vitreous carbon foam, zeta potential.

Description: Nowadays, the ceramic coatings has been utilized to improve the mechanical strength, surface wear, corrosion resistance and achieve biocompatibility properties (bio-active and bio-inert) in materials used in biomedical applications what it has boosted the employ of the electrophoretic deposition (EPD), it is a known technique for be versatile, simple and cheap to fabricate biocompatible composite ceramic films with high surface quality on substrates (base material) with geometric complex shapes. In this context, the present work was focused in fabricate composite ceramic coatings on reticulated vitreous carbon (RVC) foams to potential biomedical applications. By this way, the main process parameters were analyzed: the dependency of the nanoparticles stability by zeta potential when the suspensions pH is modified, films fabrication on substrates with different morphology (cylindrical and parallelepipedal graphite and, reticulated vitreous carbon foams), variation of the process time (150, 300 and 450 seconds), the $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{ZrO}_2$ relation effect in the nanoceramic coatings and, the effect to fabricate film over film on the RVC foams to improve their quality what was evaluated with visuals testing. The results already stated to showed be important to obtain high-quality coatings which in turn were characterized using stereoscope, chronoamperometric responses from the EPD and Confocal microscopy.

* Degree work (modality, investigation)

** Faculty of Physico-chemical Engineering, School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Adviser: PhD. Viviana Güiza. Co-adviser: PhD. Sergio Blanco.

Introducción

En las últimas décadas, la necesidad de prevenir desastres ambientales, industriales, sociales y económicos (Shultz et al., 2014) ha motivado la investigación y el desarrollo de materiales con excelentes propiedades mecánicas, térmicas y químicas. Como resultado, se han estudiado por ejemplo los materiales tipo espuma de baja densidad y propiedades mecánicas variables, entre los cuales se destacan los metales (Han et al., 2012) con aplicaciones mecánicas, automovilísticas y aeroespaciales (Smith et al., 2012), y también los concretos (Fu et al., 2020). Asimismo, las espumas de carbón vítreo reticulado (Reticulated Vitreous Carbon - RVC) han sido altamente estudiadas debido a su óptima formabilidad, alta resistencia a la corrosión y biocompatibilidad. (Bohner, 2010). Las espumas RVC poseen alta área superficial y como bioandamios (estructuras tridimensionales usadas como matriz para promover el crecimiento de tejido celular) estimulan el mecanismo de reparación celular óseo (Czarnecki et al., 2014). Sin embargo las espumas RVC poseen baja resistencia mecánica, por lo cual ha sido indispensable estudiar mecanismos de refuerzo mecánico de estos materiales y con el objetivo de solucionar dichas deficiencias, diversos investigadores han tratado térmicamente o recubierto con tantalio a las espumas RVC, obteniendo un incremento significativo en la resistencia mecánica y biocompatibilidad para formar andamios como principal aplicación en la recuperación ósea (Czarnecki et al., 2014). Es por ello que se ha comenzado a analizar el amplio número de técnicas para fabricar recubrimientos cerámicos sobre dichos substratos, entre las cuales se destacan; pirólisis de pulverización, recubrimientos por centrifugado, deposición por láser pulsado y deposición electroforética (Electrophoretic Deposition - EPD), entre otras. Sin embargo, la mayoría de estas técnicas son costosas y complejas (Barve et al., 2018), excepto la EPD, la cual es

una técnica altamente versátil y relativamente económica que ha sido estudiada para obtener películas metálicas y cerámicas delgadas a niveles micro y nano-métrico (Barajas et al., 2018) para recubrir substratos de forma compleja (Khanali et al., 2018).

En este contexto, el principal objetivo de este trabajo fue fabricar recubrimientos con nanopartículas cerámicas de Zirconio (ZrO_2) y α -Alúmina ($\alpha-Al_2O_3$) sobre espumas RVC, utilizando la técnica EPD. Analizar cada uno de los parámetros que en dicho proceso afectaron los recubrimientos obtenidos, entre ellos: pH de la suspensión, potencial zeta, tiempo y voltaje aplicados en el proceso, así como la deposición de los recubrimientos sobre diferentes substratos (grafito cilíndrico y paralelepípedo y, espumas de carbón vítreo con forma cilíndrica y de paralelepípedo). Adicionalmente, el efecto del número de capas depositadas sobre las propiedades superficiales de los recubrimientos. La caracterización de los materiales obtenidos fue realizada por medio de cronoamperometrías y microscopía estereoscópica y confocal.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Fabricar recubrimientos cerámicos nanoestructurados sobre espumas de carbón vítreo reticulado para potenciales aplicaciones biomédicas.

1.2 Objetivos Específicos

Desarrollar una metodología para depositar recubrimientos cerámicos compuestos (Al_2O_3 y ZrO_2) sobre espumas de carbón vítreo reticulado, utilizando electroforesis.

Analizar el efecto del pH de la suspensión precursora en el proceso de fabricación de los recubrimientos nanoestructurados.

Evaluar el efecto de la proporción Al_2O_3 / ZrO_2 y el número de capas depositadas, en la adherencia y morfología de los recubrimientos cerámicos obtenidos.

2. Fundamentación teórica

2.1 Espumas de carbón vítreo reticulado (RVC por sus siglas en inglés)

Las espumas de RVC pueden ser sintetizadas por un proceso sencillo: se carboniza una espuma precursora la cual ha sido impregnada previamente con una resina termo-endurecible (Czarnecki et al., 2014), en atmósfera inerte a temperaturas mayores a 1000°C (Smorygo et al., 2016), obteniéndose un material poroso interconectado por ligamentos (Manocha et al., 2010). Las propiedades obtenidas son: resistencia a la corrosión, biocompatibilidad, conductividad térmica y eléctrica altas y, por consiguiente, son usadas principalmente en aplicaciones de bio-andamios para reparación de huesos, en procesos químicos (Smorygo et al., 2016) y aislamiento térmico en vehículos aeroespaciales (Manocha et al., 2010).

2.2 Alfa-alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

La alúmina es un cerámico ampliamente usado en recubrimientos por sus notables propiedades mecánicas (Askari et al., 2012), especialmente cuando se utiliza la estructura cristalina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, por poseer la mayor dureza y densidad entre los óxidos de aluminio. Además de lo anterior, presenta resistencia química y al desgaste por abrasión, resistencia mejorada a la fractura (Khanali et al., 2018) y carácter bioinerte, para ser usado en aplicaciones biomédicas (Pezzotti & Yamamoto, 2014).

2.3 Zirconia (ZrO_2)

La zirconia es un material cerámico con alta resistencia a la corrosión y al desgaste por abrasión, excelente estabilidad térmica y durabilidad (Espitia-Cabrera et al., 2005). ZrO_2 se presenta en 3 fases cristalinas: monoclinica (estable hasta 1170°C), tetragonal (estable entre 1170°C-2370°C) y cúbica (estable sobre 2370°C) (Frank et al., 2014), además de ser fases con

transición reversible (Piconi et al., 2014). La ZrO_2 ha ganado un interés considerable en diversas aplicaciones, especialmente en la industria biomédica (Hadjicharalambous et al., 2015) por las propiedades ya mencionadas, y poseer una buena biocompatibilidad con un impacto positivo al mejorar las propiedades mecánicas de los andamios y la osteoconductividad (facilidad para que células se adhieran y propaguen efectivamente) (Hadjicharalambous et al., 2015).

2.4 Deposición electroforética (EPD por sus siglas en inglés)

La deposición electroforética (EPD), es una técnica experimental simple, económica (Hadraba et al., 2012) y con alta tasa de deposición, entre otras ventajas (Khanali et al., 2018). Dicha técnica, se lleva a cabo por un fenómeno electrocinético, en el cual, una suspensión coloidal (Hadraba et al., 2016), es sometida a un campo eléctrico con el objetivo de promover la migración de las partículas cargadas (de tamaño micro y nano) en esta, y, por ende, suscitar su deposición sobre la superficie del sustrato para fabricar recubrimientos en verde (aún no se han sometido a un secado posterior) (Barajas et al., 2018) con un espesor deseado, distribución homogénea (Barve et al., 2018) y empaquetamiento denso (Hadraba et al., 2004). De esta manera, la EPD ha atraído el foco de atención, por ser una técnica efectiva para obtener recubrimientos sobre estructuras complejas en 3D (Frank et al., 2014).

La eficiencia y reproducibilidad de la deposición electroforética depende principalmente de las propiedades de la suspensión coloidal (Barajas et al., 2018), para lo cual es necesario que las partículas en dicha solución exhiban un potencial zeta adecuado (Khanali et al., 2018) y una movilidad electroforética alta. Dichos parámetros, en las soluciones que cuentan con dos o más componentes deben ser similares o en lo posible iguales (Hadraba et al., 2004) y, por ende, generar la dispersión necesaria de las partículas para prevenir la formación de aglomerados (Barajas et al.,

2018), con el objetivo de obtener un recubrimiento homogéneo y con una composición que corresponda a la composición de la suspensión (Hadraba et al., 2004).

2.5 Doble capa eléctrica, carga superficial de las partículas cerámicas, potencial Z y movilidad electroforética

La doble capa eléctrica se genera en un coloide cerámico (una o varias partículas aglomeradas), suspendido en una solución con un pH ácido o básico (según sea lo requerido) que determina la carga interna del coloide (positiva o negativa) y, promueve que los iones (protones (H^+) o hidroxilos (OH^-)) con una carga opuesta al coloide (Selvamani, 2018) sean atraídos hacia su superficie para formar una capa rígida (capa de Stern). Posteriormente, iones con carga semejante intentan acercarse al coloide, pero son repelidos por la capa de Stern y por otros iones con el mismo objetivo, generando un equilibrio dinámico que da como resultado la capa difusa (atmósfera cargada rodeando al coloide). A la unión entre la capa de Stern y la capa difusa se le denomina doble capa eléctrica (Sakka & Uchikoshi, 2010). La doble capa eléctrica tiene dos funciones; estabiliza las partículas suspendidas y promueve su movimiento cuando son expuestas a un campo eléctrico (Khanali et al., 2018) mientras se dirigen hacia el sustrato. De esta manera, cuando las partículas prácticamente han alcanzado su objetivo, comienzan a perder gradualmente la doble capa eléctrica, se densifican y depositan sobre la superficie deseada (Sakka & Uchikoshi, 2010).

La interacción entre el coloide, su doble capa y la solución, producen un potencial eléctrico que cuenta con un valor máximo en la superficie del coloide y progresivamente disminuye con la distancia. Pero la distancia donde se genera el potencial de mayor interés es en la unión de la capa de Stern y la difusa y, se le conoce como potencial Z (Zeta-Meter, 2008).

El potencial Z es uno de los factores más importantes en la deposición electroforética (EPD), afectado principalmente por el pH de la solución y, está directamente relacionado a la movilidad electroforética. El potencial Z y la movilidad electroforética determinan las propiedades eléctricas superficiales de una partícula cargada en una solución (Makino & Ohshima, 2010), e influyen drásticamente; (i) la carga superficial de las partículas otorgando estabilidad a la suspensión, (ii) la dirección a la cual migran y, (iii) la homogeneidad y densidad de los recubrimientos (Khanali et al., 2018). Además de lo anterior, es necesario conocer que un potencial Z adecuado tiene valores mayores a 30mV y menores a -30mV (Krstić et al., 2018)(Gumustas et al., 2017)(Gupta & Trivedi, 2018), garantizando una suspensión estable con fuerzas de repulsión mayores a las de cohesión (Van der Waals).

3. Metodología experimental

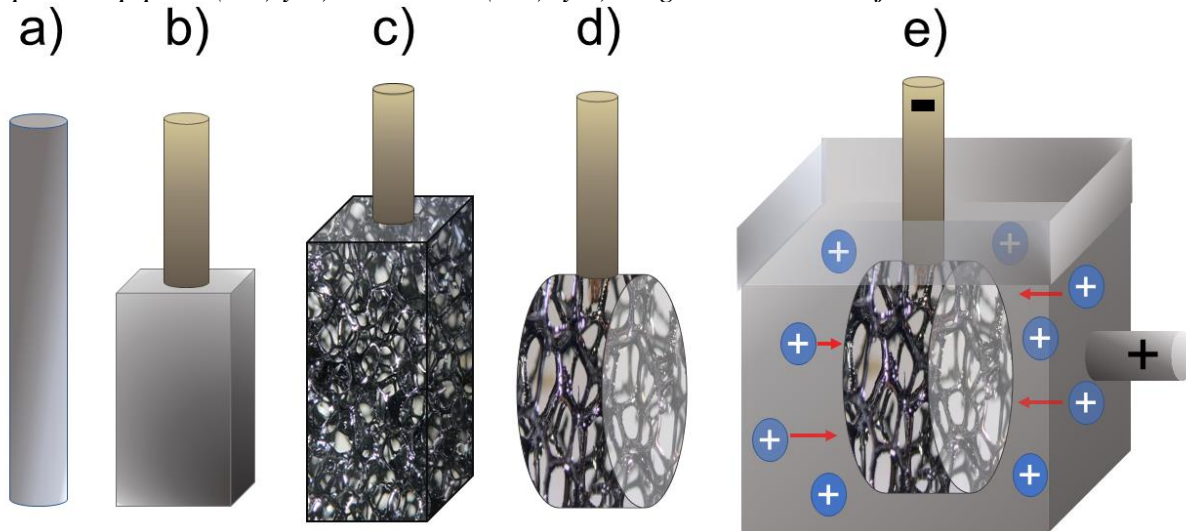
3.1 Preparación de suspensiones coloidales y del sustrato

Las suspensiones coloidales se prepararon a partir de soluciones etanol:agua 90:10 % V/V, a las cuales se le añadieron nanopartículas de α -Al₂O₃ (5 nm, 3,89 g/cm³ y 99,99% de pureza, US Research Nanomaterials, Inc.) y ZrO₂ monoclinica (20nm, 5,89 g/cm³, y 99,95% de pureza, US Research Nanomaterials, Inc.) en las siguientes proporciones en porcentaje en peso a peso de Al₂O₃:ZrO₂ : 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 y 0:100 %P/P, para una concentración total de nanopartículas en suspensión [13mg/mL] (Barajas et al., 2018). Para estabilizar las nanopartículas se ajustó el pH de las suspensiones con HNO₃ y NH₄OH, las que posteriormente se caracterizaron con el equipo Zetasizer Nano S90 (Malvern).

En la figura 1 a, b, c y d, se presentan los sustratos (cátodos) utilizados en el proceso de EPD; grafito cilíndrico (2mm x 30mm de alta pureza) y paralelepípedo (10mm x 7mm x 4mm, de alta pureza), espumas de RVC en forma cilíndrica (EC) (10mm x 5mm, 99,9% de pureza) y paralelepípedo (EP) (10mm x 10mm x 30mm, 99,9% de pureza). Para la limpieza de los sustratos antes del proceso de EPD se pulieron superficialmente el grafito cilíndrico y paralelepípedo con papel abrasivo de grano medio (600) para eliminar cualquier impureza superficial de fábrica. Posteriormente todos los sustratos (figura 1 a, b, c y d) se limpiaron con agua desionizada durante 10 minutos en 3 repeticiones; entre cada repetición se realizó un secado a 105°C durante 1 hora y por último, de nuevo se efectuó una limpieza con ultrasonido utilizando etanol (99% de pureza) repitiendo el proceso anterior.

Figura 1

Substratos utilizados; grafito a) cilíndrico y b) paralelepípedo, espumas de RVC en forma de c) paralelepípedo (EP) y d) cilíndricas (EC), y e) diagrama del montaje de la EPD.



3.2 Deposición electroforética (EPD) y secado de los recubrimientos

Previo a la EPD, y para asegurar la estabilidad de las suspensiones coloidales, estas se agitaron durante 3min con un Vortex Mixer (Fisher Scientific), 10min con ultrasonido y 1min de Vortex, para proceder a realizar la EPD, utilizando una fuente Kepco y una celda de acero inoxidable 316L (30mm x 30mm x 30mm) como ánodo. En la figura 1.e, se observa el montaje de la deposición electroforética al ser sometido al campo eléctrico en donde se presenta la celda de acero inoxidable (carga positiva), el substrato (carga negativa) en medio de la celda y sumergido dentro de la suspensión que contiene a las nanopartículas con carga superficial positiva. En cada proceso de deposición electroforética realizado, se prepararon y utilizaron suspensiones nuevas al pH requerido y con la relación de nanopartículas ya mencionado ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$: 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 y 0:100 %P/P). Por último, ya que el proceso de deposición electroforética requiere de un voltaje aplicado y un tiempo de deposición para ser llevado a cabo, el primer parámetro, 40

voltios, se tomó con base en un trabajo previo (Barajas et al., 2018) y se debe tener en cuenta que, valores de voltaje altos aumentan la migración desordenada de las nanopartículas y por ende, que el arreglo de los cerámicos sobre la superficie del sustrato sea afectada y generando poros, grietas y aglomeraciones (Hadraba et al., 2012)(Khanali et al., 2018). Similarmente, el tiempo de deposición (300 segundos) se tomó como referencia a partir de resultados previos de recubrimientos obtenidos sobre grafito cilíndrico y paralelepípedo (Barajas et al., 2018) (Lozano et al., 2018).

En la primera etapa, la EPD se realizó sobre el grafito cilíndrico, con el objetivo de observar la viabilidad del proceso y adaptabilidad del recubrimiento para copiar fielmente la superficie del sustrato. Con este sustrato, también se estudiaron deposiciones electroforéticas con suspensiones a pH 2,7, 2,6, 2,5 y 2,4, además se analizó el tiempo de deposición variándolo entre 150, 300 y 450 s y por último, se estudiaron los datos obtenidos de la fuente de poder (cronoamperometrías) en el proceso de EPD.

Para la segunda etapa se efectuó la EPD sobre el grafito paralelepípedo teniendo en cuenta los parámetros ya descritos, con el fin de estudiar el efecto de esquinas y bordes para fabricar los recubrimientos.

Por último, una vez afinados los parámetros anteriormente mencionados utilizando los sustratos de grafito, en la tercera etapa se llevó a cabo la deposición electroforética sobre las espumas RVC (EC y EP) para analizar los recubrimientos fabricados sobre superficies complejas incluyendo la capacidad de la técnica para generar capas de nanopartículas en el interior de las espumas. Además, se fabricaron y analizaron recubrimientos capa sobre capa en las espumas, teniendo como objetivo eliminar la defectología presentada en la primera capa (grietas, poros y zonas sin recubrimiento) y aumentar la calidad y espesor final del recubrimiento. Después de cada

EPD, las muestras se sometieron a un secado en estufa Thermo Scientific a 105°C durante 2 horas con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 5°C / min. Posterior a la fabricación de la primera y cuarta capa, se estudió la ganancia de masa por las espumas con cada recubrimiento y de igual manera, las cronoamperometrías fueron un factor importante para el análisis de los recubrimientos.

3.3 Caracterización de las muestras

Los recubrimientos cerámicos compuestos obtenidos se caracterizaron con el estereoscopio OLYMPUS SZ61 como primer filtro de calidad y, posteriormente con microscopía Confocal (equipo HIROUX óptico 3D), observando de esta manera, la morfología y adherencia de los recubrimientos cerámicos compuestos.

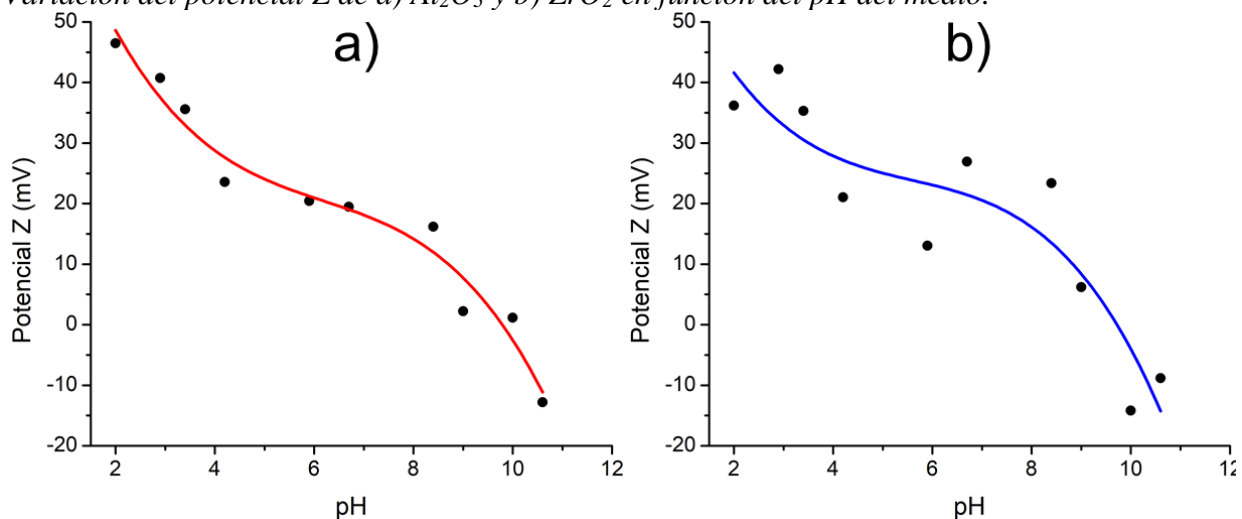
4. Resultados y discusión

4.1 Influencia del pH del medio en el Potencial Z de los sistemas coloidales.

Los resultados observados en la figura 2 corresponden a la variación del potencial Z en función del pH para los sistemas coloidales de nanopartículas de Al_2O_3 (figura 2.a) y ZrO_2 (figura 2.b) en la solución de etanol: agua a una relación 90:10 %V/V. Dicho potencial varía por la adsorción iones de H^+ (pH ácido) y OH^- (pH básico) relacionados con el pH de la solución. En ambas curvas se detalla que la adsorción de iones a pH básicos es baja, lo que genera una doble capa eléctrica débil con fuerzas de atracción mayores respecto a las de repulsión de las nanopartículas, generando un potencial Z inadecuado, lo que conlleva a que las partículas se aglomeren y precipiten (Gumustas et al., 2017). En la figura 2 también se presenta la similitud del punto isoeléctrico ubicado a un pH aproximado de 10 en ambos casos. Para dicho pH, la carga superficial de las nanopartículas es prácticamente nula, lo que produce aglomerados a gran escala y precipitación de estos en el fondo de la solución por la fuerza gravitacional (Maca et al., 2004).

Figura 2

Variación del potencial Z de a) Al_2O_3 y b) ZrO_2 en función del pH del medio.



Es necesario tener en cuenta que la literatura menciona un valor de potencial Z mayor a 30mV o menor a -30mV para que un coloide sea estable (Gumustas et al., 2017). En la figura 2, la anterior condición se satisface a un pH de 2 para la Al_2O_3 (figura 2.a), con un valor de potencial Z aproximadamente de 45mV y, para la ZrO_2 (figura 2.b), a un pH de 2,9 se obtuvo aproximadamente de 41mV. Dichos valores (pH de 2 y 2,9) se tomaron como un intervalo para preparar las suspensiones coloidales que ya se han mencionado y realizar los experimentos de deposición electroforética. Ambos potenciales teóricamente producen una doble capa eléctrica estable con fuerzas de repulsión mayores a las de atracción en las nanopartículas y, por ende, una carga superficial y movilidad electroforética adecuada (Khanali et al., 2018) para la deposición electroforética en ambos tipos de nanopartículas. Dichos resultados fueron considerados por investigaciones previas (Barajas et al., 2018)(Lozano et al., 2018) como potenciales Z apropiados para fabricar recubrimientos cerámicos compuestos de alta calidad con la EPD.

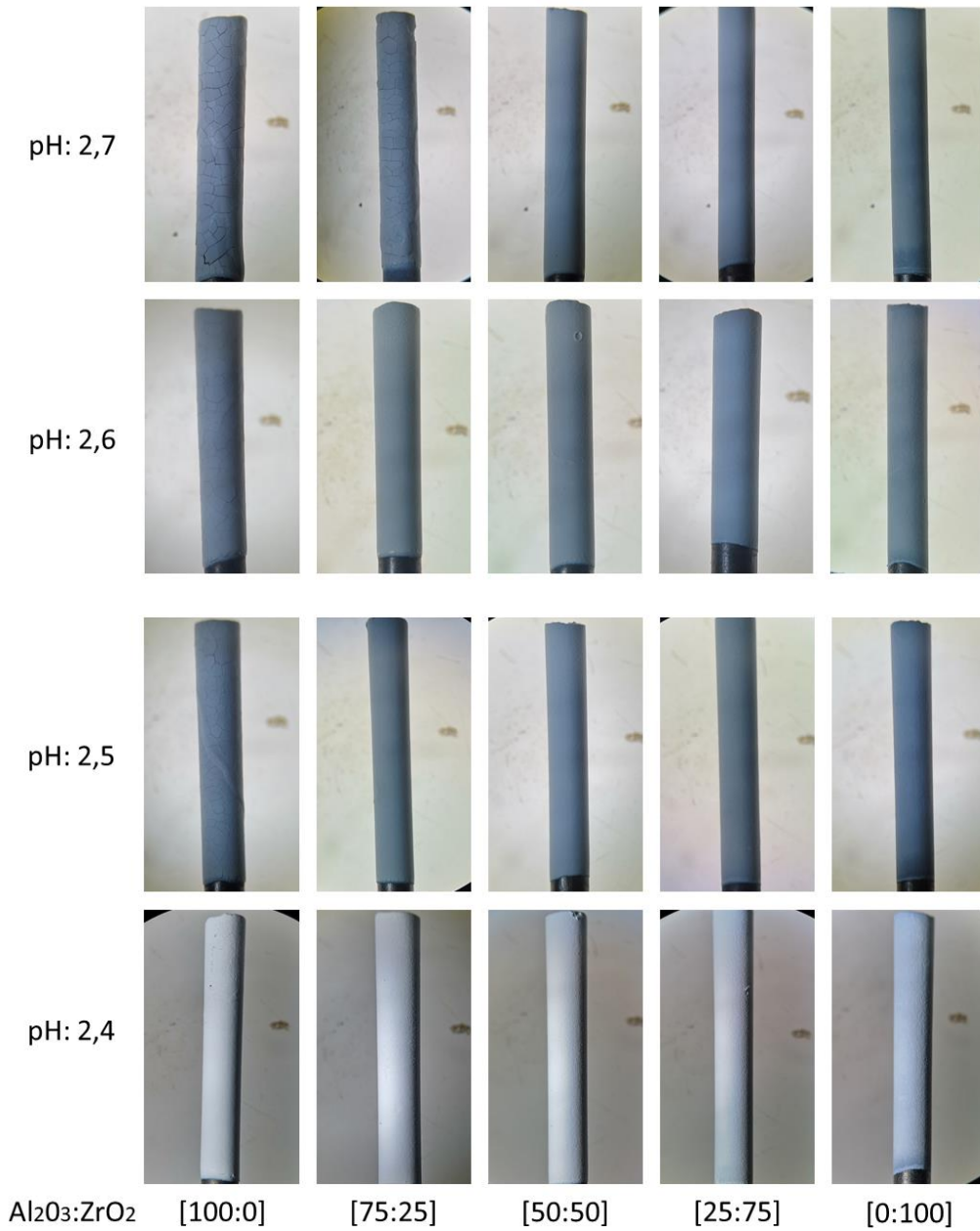
4.2 Deposición electroforética

En la primera etapa se fabricaron recubrimientos cerámicos ($Al_2O_3:ZrO_2$) sobre grafito cilíndrico, teniendo como objetivos observar la adherencia de las capas producidas sobre superficies homogéneas y, analizar el efecto de los valores de pH 2,7, 2,6, 2,5 y 2,4 en las suspensiones al llevar a cabo la EPD. En la figura 3 se observan los recubrimientos obtenidos sobre dichos substratos, en los valores de pH anteriormente mencionados para un tiempo del proceso de 300 segundos, una concentración de nanopartículas de 13mg/mL teniendo en cuenta la relación $Al_2O_3:ZrO_2$: 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 y 0:100 %P/P, y un voltaje aplicado de 40 voltios. De dichos resultados, se destaca la calidad de los recubrimientos al no presentar defectos observables a simple vista (grietas, poros y aglomerados) y de forma visual, se detalla una baja rugosidad para

los porcentajes de ZrO_2 (100 y 75 %P/P) en todos los pH y relaciones de nanopartículas manejadas, lo cual está directamente relacionado con los resultados de potencial Z (figura 2.b) de ZrO_2 .

Figura 3

Recubrimientos cerámicos fabricados sobre grafito cilíndrico, con voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y tiempo de 300 segundos.

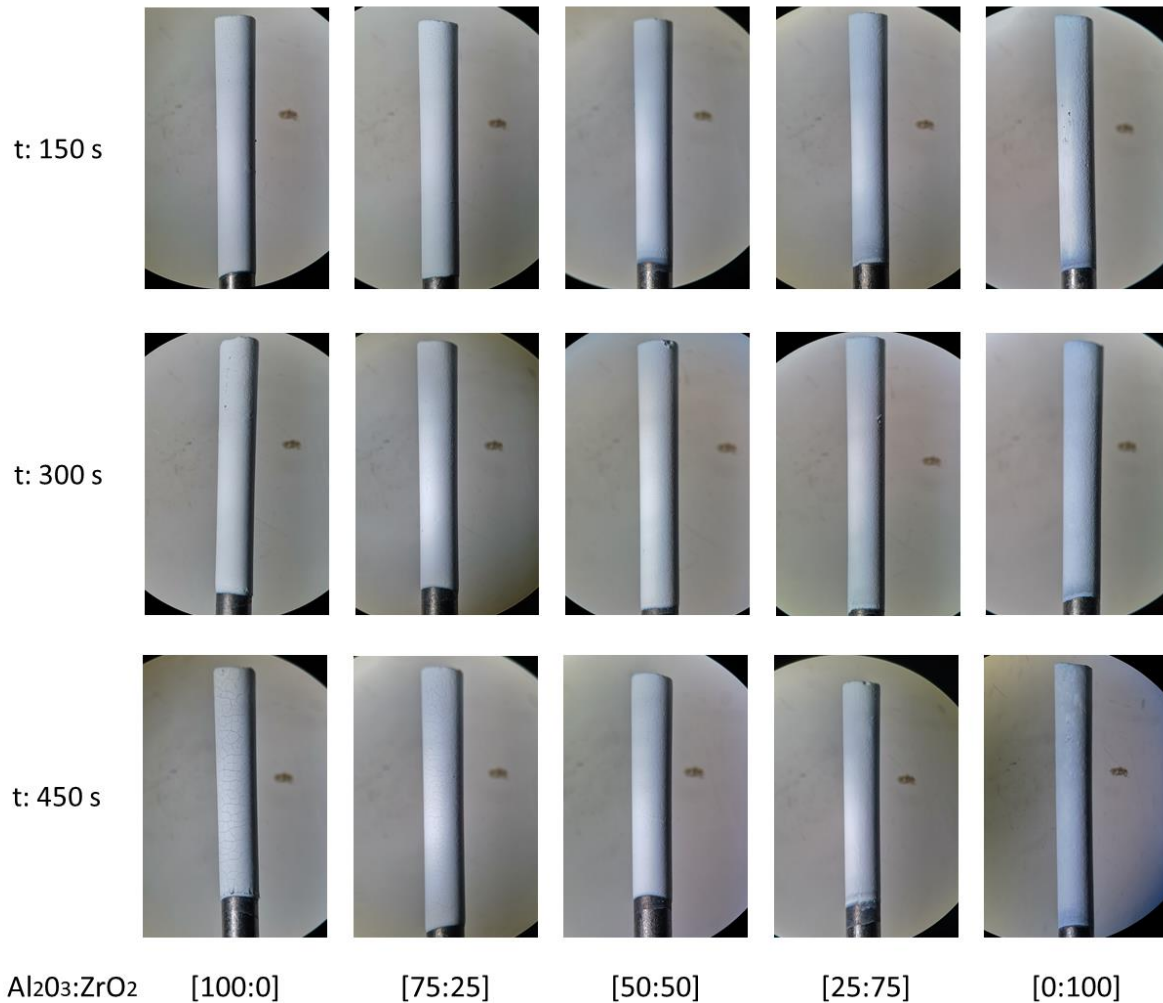


Por el contrario, el efecto de valores de pH más básicos (2,7, 2,6 y 2,5) en las relaciones con mayor porcentaje de Al_2O_3 (100, 75%), inevitablemente generó la formación de grietas y ciertos aglomerados. La estabilidad (la ausencia de defectos) que presentaron las nanopartículas de Al_2O_3 a cifras de pH cercanos a 2 (pH de 2,4 para este caso) es la necesaria para promover un arreglo adecuado en la deposición de los recubrimientos y de esta manera, obtener una morfología superficial adecuada y sin defectos apreciables por inspección visual para dichos parámetros. Teniendo en cuenta los resultados, se eligió el pH de 2,4 como una constante para las etapas posteriores de EPD.

De igual manera, en la primera etapa se estudió la influencia del tiempo de deposición del proceso en los recubrimientos fabricados. En la figura 4 se observan las deposiciones sobre grafito cilíndrico al variar el tiempo del proceso (150, 300 y 450 segundos). Los resultados muestran en primera medida que, a tasas (tiempos) de deposición de 150 y 300 s, los recubrimientos no presentan defectos superficiales apreciables por inspección visual (grietas, poros o aglomerados). En cambio, en las EPD a 450 segundos la formación de grietas es visible para composiciones con alto contenido de Al_2O_3 (100 y 75 %P/P) y, aglomerados para ZrO_2 al 100%. Como consecuencia, la estabilidad de los recubrimientos se coloca en riesgo cuando se procede a fabricar las capas a tasas de deposición altas, ya que aumenta la probabilidad de generación de grietas (Khanali et al., 2018) a 450 segundos. Por el contrario, los resultados en las EPD a 150 segundos fueron los esperados (morfología superficial sin defectos y un recubrimiento que ha copiado fielmente la superficie del sustrato), al ser una tasa de deposición menor a la de 300 segundos y en la cual ya se habían obtenido buenos resultados.

Figura 4

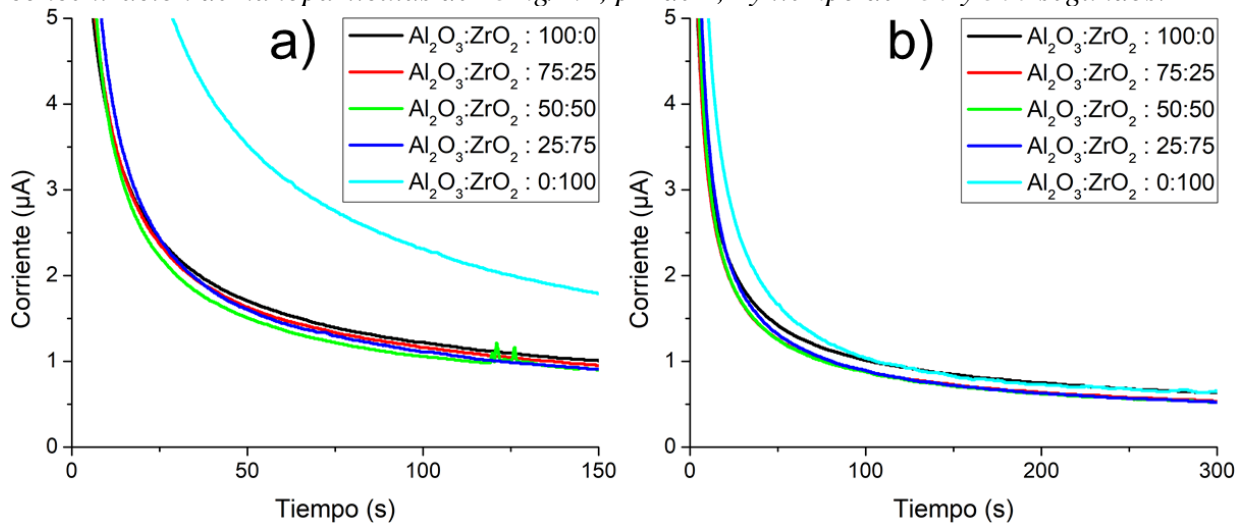
Recubrimientos cerámicos fabricados sobre grafito cilíndrico, con voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y un pH de 2,4.



En la figura 5, se observa el segundo resultado que se obtiene al llevar a cabo la EPD, constituido por las cronoamperometrías que, para este caso corresponden a las deposiciones sobre grafito cilíndrico con tiempos de deposición de 150 s (figura 5.a) y 300 s (figura 5.b), con las cuales se obtuvieron la calidad superficial deseada en los recubrimientos de la figura 4.

Figura 5

Cronoamperometrías de la EPD sobre grafito cilíndrico, voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL, pH de 2,4 y tiempo de 150 y 300 segundos.



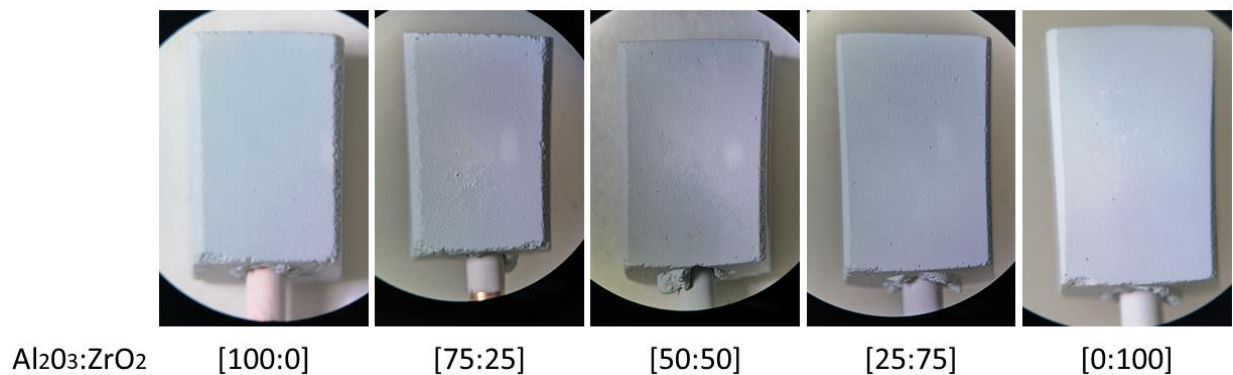
En dicha figura el eje vertical muestra la corriente generada (directamente proporcional a la conductividad del sustrato) desde el momento que se induce el campo eléctrico en el montaje mientras transcurre dicho tiempo del proceso (eje horizontal). Esa corriente describe la conductividad del sustrato a medida que se lleva a cabo la deposición y exhibe una caída repentina a los pocos segundos, pero sigue descendiendo con una tendencia a estabilizarse a medida que transcurre el proceso y corresponde a la formación de la capa de nanopartículas cerámicas sobre el grafito. Lo anterior se relaciona con la ley de Ohm, donde la corriente generada es inversamente proporcional a la resistencia y, por ende, valores bajos de corriente para este proceso corresponden a una alta resistencia generada por el sustrato y el recubrimiento sobre su superficie. De igual manera, en la literatura se corroboró que entre más bajos sean los datos de corriente en la EPD, la estabilidad del recubrimiento es mayor al generar un arreglo ordenado de las nanopartículas durante el proceso que promueve la formación de un recubrimiento compacto (Saberri et al., 2018).

Por lo tanto, en la figura 5 se detalla que las cronoamperometrías que corresponden a la formación de recubrimientos más estables son las llevadas a cabo a 300 segundos (figura 5.b) por presentar una mayor estabilidad (corrientes más bajas) durante el proceso, y toda la relación de nanopartículas manejada de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$ sigue una misma tendencia en comparación al proceso a 150 s (figura 5.a) en donde el recubrimiento con 100% ZrO_2 registró valores de corriente mayores. De ahí que, se seleccionó a 300 s como constante para las siguientes deposiciones electroforéticas.

En la segunda etapa se fabricaron los recubrimientos cerámicos sobre grafito paralelepípedo con el objetivo de analizar la formación, adhesión (en recubrimiento no se desprende del sustrato) y estabilidad de las capas sobre superficies planas, bordes y esquinas que se observan en la figura 6.

Figura 6

Recubrimientos cerámicos fabricados sobre grafito paralelepípedo, voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y pH de 2,4.



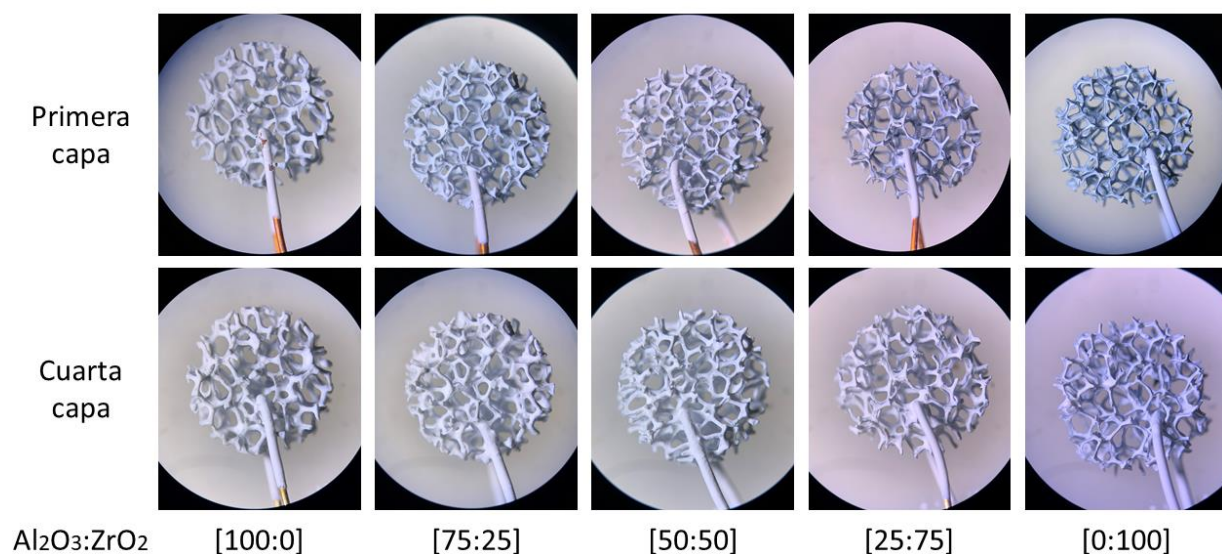
Se aprecia cómo las nanopartículas generaron una capa homogénea de calidad sobre toda la superficie del sustrato (incluyendo las esquinas, bordes y lugares donde el sustrato presentaba defectos). En la relación de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$: 75:25 %P/P, se observan defectos superficiales (poros y aglomeración de nanopartículas) pero en pequeña magnitud (casi imperceptibles al ojo humano) y

probablemente asociados a fallas en el proceso de EPD (manipulación del sustrato, lavado, etc.) o aglomerados remanentes en la suspensión antes de la EPD.

Con los resultados de la segunda etapa se depositaron los recubrimientos cerámicos compuestos sobre las espumas de RVC (EC y EP) contemplados en la tercera etapa, para analizar la adhesión y morfología obtenida en los recubrimientos sobre sustratos con geometría compleja, evaluar el consumo de nanopartículas para fabricar una capa y su movilidad para migrar hasta el centro de las espumas y generar un recubrimiento. En la figura 7 se observa la primera y cuarta capas de nanopartículas cerámicas fabricadas sobre espumas de RVC-EC, en donde los resultados de la primera capa para las composiciones de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$: 100:0, 75:25, 50:50 %P/P son satisfactorios. En ellas se observa homogeneidad en las deposiciones y ninguna zona del recubrimiento posee defectos visuales (poros, grietas o superficies sin recubrimiento).

Figura 7

Recubrimientos fabricados sobre espumas de RVC-EC, voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y pH de 2,4.



A diferencia de las composiciones de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$: 25:75 y 0:100 %P/P, en las cuales las capas presentan contrastes grisáceos (color del sustrato) y, se genera la percepción de un espesor menor al de las demás composiciones. Lo anterior se corrobora con los resultados de ganancia de masa para las espumas recubiertas de la tabla 1 a medida que aumenta el número de capas de recubrimiento depositadas, donde se detalla que las composiciones $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$: 25:75 y 0:100 %P/P aproximadamente obtuvieron un 30% menos de ganancia en masa de nanopartículas respecto a las otras capas.

Tabla 1

Masa de las capas fabricadas sobre las espumas de RVC-EC, voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y pH de 2,4.

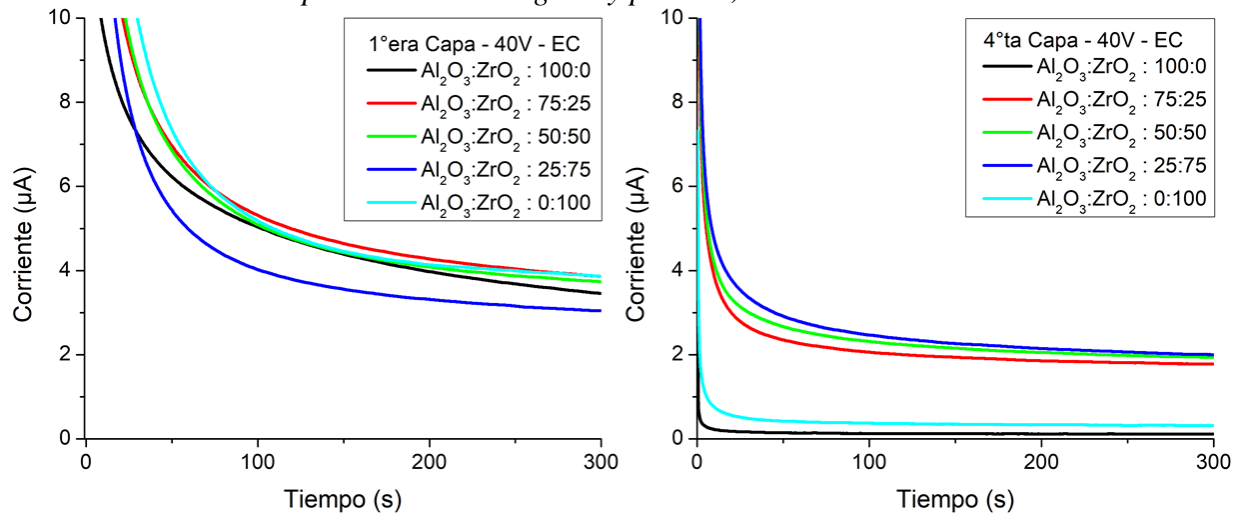
Espumas de RVC en forma de cilíndrica (EC) – 40V					
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$	100:0	75:25	50:50	25:75	0:100
# de capas	Masa (mg)				
1ªera capa	17,9	17,9	16,7	12,3	10,8
2ªda capa	19,6	24,6	24,4	20	19,3
3ªera capa	22,9	32,5	30,9	25,1	24,3
4ªta capa	25,2	38,6	37	29,3	25,4

En la figura 8 se observan las cronoamperometrías obtenidas al fabricar las capas sobre las espumas de RVC-EC de la figura 7, donde la corriente generada del proceso no presenta una estabilidad a valores cercanos a cero, y directamente está relacionado al espesor bajo que se observó en las espumas de la figura 7. Al tener en cuenta los resultados anteriormente discutidos para la primera capa depositada sobre las espumas RVC-EC, estos se determinaron como no satisfactorios y por ello se estudiaron dos posibles alternativas para solucionarlos: aumentar el

tiempo de la EPD, lo cual como se observó en los resultados de la primera etapa (figura 4) para un proceso de 450 segundos no es viable por las grietas generadas en el recubrimiento.

Figura 8

Cronoamperometrías de la EPD sobre espumas de RVC-EC, voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y pH de 2,4.



Para la segunda opción, se analizó la literatura y se encontró trabajos de diversos autores los cuales aplicaron capa sobre capa en sus substratos y obtuvieron buenos resultados (Hadraba et al., 2004)(Hadraba et al., 2016), lo cual se adaptó a nuestro trabajo y se optó por fabricar capa sobre capa en las espumas de RVC-EC de la figura 7 hasta obtener capas de calidad, aplicando un secado entre capas posterior a la deposición de cada recubrimiento. Como se detalla en la figura 7, se obtuvo una alta calidad en los recubrimientos después de fabricar 4 capas sobre los substratos y se solucionaron los defectos presentados en las composiciones de Al₂O₃:ZrO₂ : 25:75 y 0:100 %P/P. También se observa que las nanopartículas recubrieron la superficie externa e interna de las espumas de manera deseada y como es apreciable visualmente, en las composiciones con mayor porcentaje de Al₂O₃ el espesor de las capas es mayor y disminuye gradualmente hasta la

composición $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$: 0:100 %P/P. Lo anterior se contradice con la ganancia de masa por el substrato posterior a la cuarta capa de la tabla 1 pero, es necesario tener en cuenta que las nanopartículas de Al_2O_3 ($3,89 \text{ g/cm}^3$ y 5nm) tienen menor densidad y tamaño respecto a las de ZrO_2 ($5,89 \text{ g/cm}^3$ y 20nm), por ende, la suspensión contiene un mayor número de nanopartículas de Al_2O_3 y de esta manera, un espesor mayor no está directamente relacionado a la masa de la capa formada. Las cronoamperometrías presentadas en la figura 8 para la cuarta capa fabricada sobre las espumas de RVC-EC exhiben una caída de la corriente generada en los primeros 50 segundos del proceso, seguido por una estabilidad teóricamente esperada (Saberri et al., 2018) y relacionada con un arreglo homogéneo de las nanopartículas sobre el substrato. Las composiciones de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$: 100:0 y 0:100 %P/P presentaron corrientes estables menores respecto a las demás, lo que indica un recubrimiento aún más estable, compacto y aislante.

Las espumas de RVC-EP presentaron la misma defectología que las RVC-EC en la primera capa fabricada. En la figura 9 se observan la primera y cuarta deposiciones de nanopartículas cerámicas fabricada sobre espumas de RVC-EP; la primera capa en todas las composiciones exhibe zonas donde las nanopartículas copiaron fielmente la superficie del substrato, pero son mayores los lugares sin recubrimiento (zonas con tonalidad gris) y la presencia por ensayo visual de un espesor bajo. Lo anterior se ratifica al tener en cuenta que dichas espumas son de mayor tamaño en comparación a las RVC-EC, lo que conlleva a que sea más alto el consumo de nanopartículas para producir una capa. La tabla 2 presenta los resultados de ganancia de masa para las espumas fabricadas de la figura 9, pero a su vez, la defectología (zonas sin recubrimiento) presentada en las espumas no se relaciona con la masa obtenida en la primera deposición, como si sucedió en las RVC-EC.

Figura 9

Recubrimientos fabricados sobre espumas de RVC-EP, voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y pH de 2,4.

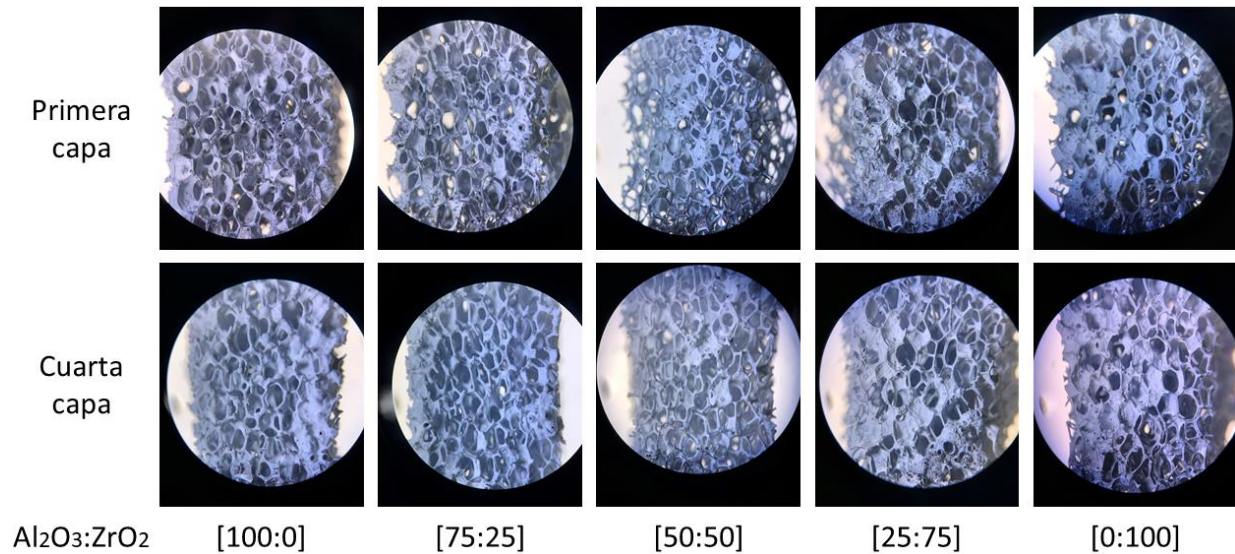


Tabla 2

Masa de las capas fabricadas sobre las espumas de RVC-EP, voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y pH de 2,4.

Espumas de CVR en forma de Paralelepípedo (EP) – 40V					
Al ₂ O ₃ :ZrO ₂	100:0	75:25	50:50	25:75	0:100
# de capas	Masa (mg)				
1 ^{era} capa	58,9	107,4	82,9	112,4	64,6
2 ^{da} capa	84,4	109,1	98,8	129,6	109,1
3 ^{era} capa	140,2	186,9	155,2	220	151,1
4 ^{ta} capa	159,7	217,5	180,4	252,1	195,1

Las cronoamperometrías de la figura 10, son las obtenidas al fabricar las capas sobre las espumas RVC-EP de la figura 9. La corriente generada en el proceso de la EPD exhibe un alto

grado de ruido (inestabilidad) en la etapa de estabilización, lo que según la literatura consultada corresponde a las zonas que no poseen recubrimiento, las cuales abren el circuito y causan una corriente eléctrica repentina que genera dicha inestabilidad (Saberri et al., 2018). En consecuencia, para solucionar la defectología observada en los recubrimientos (figura 9 – primera capa) y en las cronoamperometrías (figura 10 – primera capa) obtenidas al fabricar la primera capa de nanopartículas sobre las espumas de RVC-EP, se fabricó capa sobre capa en dichas espumas. Se encontró que en la cuarta de deposición la morfología superficial en los recubrimientos fue la deseada para cada una de las espumas, como se detalla en la figura 9 – cuarta capa, donde a simple vista se observa que las nanopartículas se adhirieron a la totalidad de la superficie del sustrato (externa e interna) y con un espesor observado es aproximadamente homogéneo.

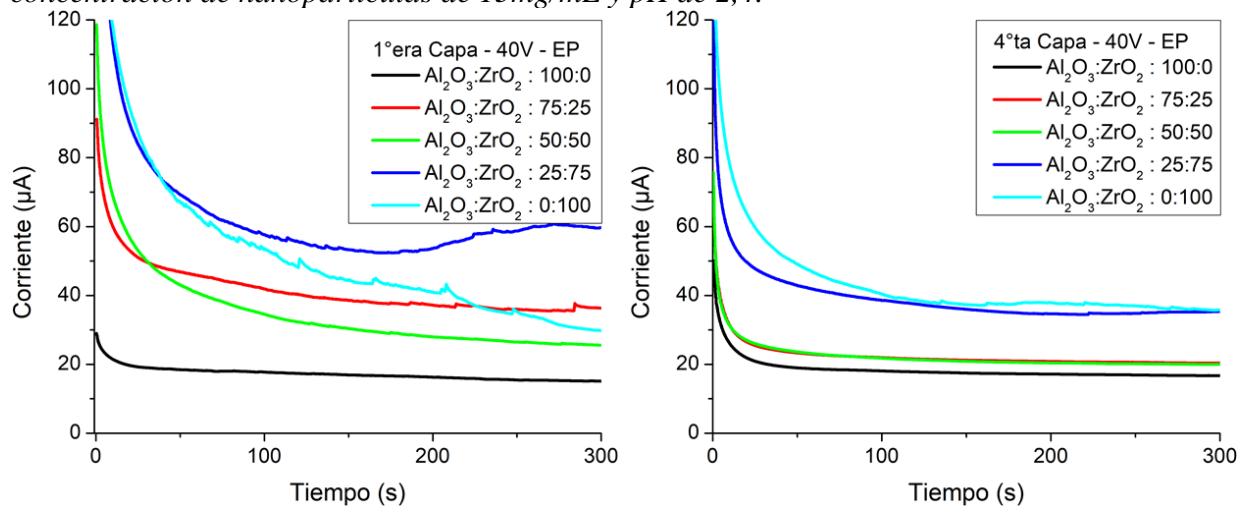
En la figura 10 se detallan las cronoamperometrías para la cuarta capa fabricada sobre las espumas de la figura 9, donde se mejoró el comportamiento de la corriente generada durante el proceso en la etapa de estabilización respecto a la primera capa y está directamente relacionado con recubrimientos más compactos, estables y sin la presencia de defectos apreciables a simple vista.

Por último, las espumas de RVC (EC y EP) recubiertas con cuatro capas (figuras 7 y 9) se caracterizaron con microscopía Confocal a 30X y 70X, con el objetivo de analizar la morfología y adherencia de las mismas, como se observa en las figuras 11 y 12. Las micrografías a 30X muestran una vista general de las capas sobre el sustrato, las cuales se han distribuido para cubrir fielmente toda la superficie de las espumas de carbón vitreo (EC y EP) en las composiciones manejadas de ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$: 100.0, 75.25, 50.50, 25.75 y 0.100 %P). En las micrografías a 70X se observan zonas específicas de los recubrimientos donde las nanopartículas se han adherido a la

superficie de las espumas, con espesor homogéneo y no se detallan defectos superficiales (grietas, aglomeraciones, poros, etc.) en las deposiciones a la escala manejada en esta caracterización.

Figura 10

Cronoamperometrías de la EPD sobre espumas de RVC-EP, voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y pH de 2,4.



Cabe aclarar que los poros observados en las espumas RVC-EP a 70X (figura 12) pertenecen al substrato y, no fue posible por medio de la microscopia Confocal observarlos internamente y ratificar la formación del recubrimiento en ellos y analizar su efecto en la calidad final del recubrimiento. Por ende, la morfología de los recubrimientos sobre las RVC (EC y EP) y la adherencia observada son las esperadas, lo que es favorable para potenciales usos, como por ejemplo, en la biomedicina como andamios para aplicaciones óseas (Czarnecki et al., 2014) (Smorygo et al., 2016) o como aislantes térmicos en vehículos aeroespaciales (Manocha et al., 2010).

Figura 11

Micrografías Confocal de los recubrimientos fabricados sobre espumas de RVC-EC, a voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y pH de 2,4.

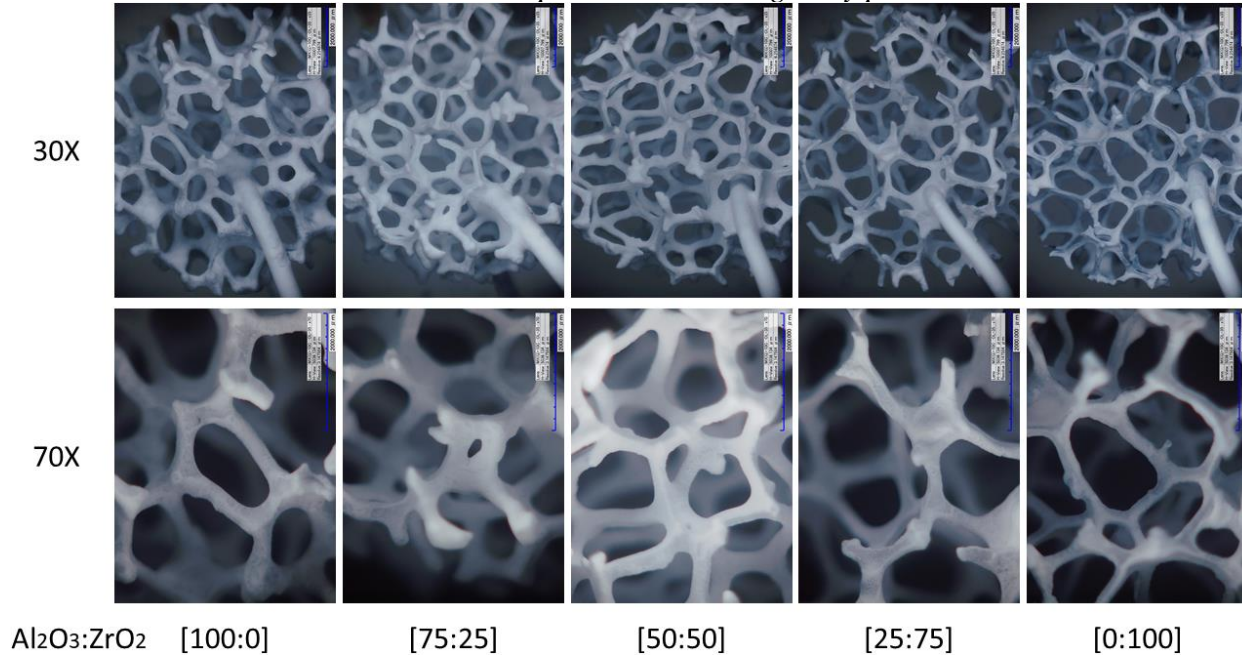
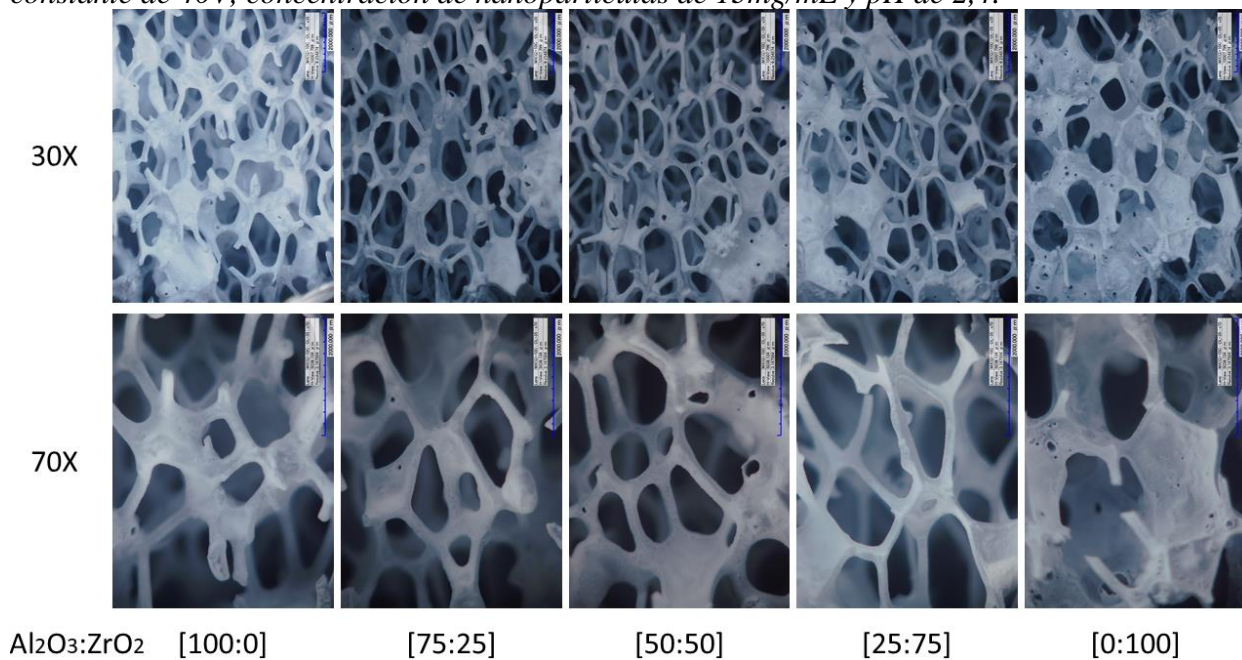


Figura 12

Micrografías Confocal de los recubrimientos fabricados sobre espumas de RVC-EP, a voltaje constante de 40V, concentración de nanopartículas de 13mg/mL y pH de 2,4.



5. Conclusiones

Se desarrolló una metodología para fabricar recubrimientos cerámicos sobre espumas de carbón vitreo reticulado teniendo en cuenta diversos parámetros (pH, potencial Z, tiempo del proceso, voltaje y número de capas fabricadas) en la electroforesis para de esta manera obtener la calidad deseada en los recubrimientos.

Se analizó que al variar el pH en las suspensiones con nanopartículas el potencial zeta automáticamente es influenciado, lo que a su vez produce consecuencias en los recubrimientos fabricados dependiendo de las condiciones manejadas y para el presente trabajo, la mayor estabilidad encontrada es a un pH ácido, específicamente, con un pH 2,4.

Al variar la proporción de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$ se encontró cómo las nanopartículas de alúmina exhiben una mayor sensibilidad a presentar defectos superficiales en el cambio de los parámetros usados en la EPD (pH y tiempo de proceso), a diferencia de las nanopartículas de zirconia.

Además, se encontró que sobre las espumas de carbón vitreo reticulado (EC y EP) es necesario fabricar más de una capa de nanopartículas ya que en primera medida el consumo de los cerámicos es alto y la variación geométrica de dichos substratos es compleja como para obtener un recubrimiento de la calidad deseada en una sola deposición.

Los resultados obtenidos en el presente estudio representan una contribución en el campo del desarrollo de materiales tipo espuma mediante la implementación de una metodología relativamente sencilla (EPD) en el proceso de fabricación de recubrimientos cerámicos compuestos sobre espumas RVC, los cuales pueden ofrecer propiedades como alta biocompatibilidad y resistencia térmica, características vitales para diversas aplicaciones biomédicas y aeroespaciales, respectivamente.

6. Recomendaciones

Para estudios posteriores sobre este trabajo, se recomienda el uso de estabilizadores compatibles con el sistema etanol:agua, los cuales mejoren la estabilidad (potencial Z) de las nanopartículas para de esta manera minimizar su precipitación y, optimizar su deposición sobre el recubrimiento. Siguiendo este orden de ideas, es necesario proponer un proceso de reciclaje de las nanopartículas cerámicas que precipitan en el fondo de la suspensión stock o en la celda en la que se lleva a cabo la electroforesis para hacer uso de ellas en procesos posteriores (fabricar nuevas capas).

De igual manera, es necesario implementar una metodología para someter a los recubrimientos cerámicos a un tratamiento térmico que contemple las propiedades deseadas en estos, con el objetivo de evaluar las propiedades mecánicas (resistencia a la compresión) y degradación de los recubrimientos obtenidos analizando el efecto reforzante de estos recubrimientos cerámicos y su estabilidad en ambientes fisiológicos.

Referencias Bibliográficas

- Askari, E., Mehrali, M., Metselaar, I. H. S. C., Kadri, N. A., & Rahman, M. M. (2012). Fabrication and mechanical properties of Al₂O₃/SiC/ZrO₂ functionally graded material by electrophoretic deposition. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 12, 144–150. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.02.029>
- Barajas, J., Lozano, L., Grimaldos, J., Guíza, V., & Blanco, S. (2018). Influence of process parameters on the electrophoretic deposition of zirconia nanoparticle coatings. *Journal of Physics: Conference Series*, 1119(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1119/1/012015>
- Barve, S., Babrekar, H., Bhave, T., & Bhoraskar, S. V. (2018). Segregation of nanoparticles by electrophoretic deposition technique: A mathematical model and its validation. *Powder Technology*, 329, 323–331. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.01.039>
- Bohner, M. (2010). Design of ceramic-based cements and putties for bone graft substitution. *European Cells and Materials*, 20, 1–12. <https://doi.org/10.22203/eCM.v020a01>
- Czarnecki, J. S., Blackmore, M., Jolivet, S., Lafdi, K., & Tsonis, P. A. (2014). Bone growth on Reticulated Vitreous Carbon foam scaffolds and implementation of Cellular Automata modeling as a predictive tool. *Carbon*, 79(1), 135–148. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.052>
- Espitia-Cabrera, I., Contreras-García, M. E., Bartolo-Pérez, P., Peña, J. L., Reyes-Gasga, J., & Martínez, L. (2005). Recubrimientos de circonia depositados por electroforesis sobre acero 316L. *Revista Mexicana de Física*, 51(3), 311–315.
- Frank, S., Mochales, C., Heimann, M., Kochbeck, F., Fleck, C., & Mueller, W. (2014). *Nanoscience & Technology: Open Access Electrophoretic Deposition of Zirconia*

Nanoparticles.

- Fu, Y., Wang, X., Wang, L., & Li, Y. (2020). Foam Concrete: A State-of-the-Art and State-of-the-Practice Review. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/6153602>
- Gumustas, M., Sengel-Turk, C. T., Gumustas, A., Ozkan, S. A., & Uslu, B. (2017). Effect of Polymer-Based Nanoparticles on the Assay of Antimicrobial Drug Delivery Systems. In *Multifunctional Systems for Combined Delivery, Biosensing and Diagnostics*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-52725-5.00005-8>
- Gupta, V., & Trivedi, P. (2018). In vitro and in vivo characterization of pharmaceutical topical nanocarriers containing anticancer drugs for skin cancer treatment. In *Lipid Nanocarriers for Drug Targeting*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813687-4.00015-3>
- Hadjicharalambous, C., Prymak, O., Loza, K., Buyakov, A., Kulkov, S., & Chatzinikolaidou, M. (2015). Effect of porosity of alumina and zirconia ceramics toward pre-osteoblast response. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 3(OCT). <https://doi.org/10.3389/fbioe.2015.00175>
- Hadraba, H., Chlup, Z., Drdlik, D., & Cihlar, J. (2016). Micro-fibres containing composites prepared by EPD. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(2), 365–371. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.07.031>
- Hadraba, H., Drdlik, D., Chlup, Z., Maca, K., Dlouhy, I., & Cihlar, J. (2012). Laminated alumina/zirconia ceramic composites prepared by electrophoretic deposition. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(9), 2053–2056. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.09.004>
- Hadraba, H., Maca, K., & Cihlar, J. (2004). Electrophoretic deposition of alumina and zirconia: II.

- Two-component systems. *Ceramics International*, 30(6), 853–863.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.09.020>
- Han, X. H., Wang, Q., Park, Y. G., T'Joen, C., Sommers, A., & Jacobi, A. (2012). A review of metal foam and metal matrix composites for heat exchangers and heat sinks. *Heat Transfer Engineering*, 33(12), 991–1009. <https://doi.org/10.1080/01457632.2012.659613>
- Khanali, O., Ariaee, S., Rajabi, M., & Baghshahi, S. (2018). An investigation on the properties of YSZ/Al₂O₃ nanocomposite coatings on Inconel by electrophoretic deposition. *Journal of Composite Materials*, 52(1), 81–89. <https://doi.org/10.1177/0021998317702438>
- Krstić, M., Medarević, Đ., Đuriš, J., & Ibrić, S. (2018). Self-nanoemulsifying drug delivery systems (SNEDDS) and self-microemulsifying drug delivery systems (SMEDDS) as lipid nanocarriers for improving dissolution rate and bioavailability of poorly soluble drugs. In *Lipid Nanocarriers for Drug Targeting*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813687-4.00012-8>
- Lozano, L., Barajas, J., Grimaldos, J., Guíza, V., & Blanco, S. (2018). Morphological evaluation of graphite substrates coated with alumina nanoparticles deposited by electrophoresis. *Journal of Physics: Conference Series*, 1119(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1119/1/012023>
- Maca, K., Hadraba, H., & Cihlar, J. (2004). Electrophoretic deposition of alumina and zirconia: I. Single-component systems. *Ceramics International*, 30(6), 843–851.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.09.021>
- Makino, K., & Ohshima, H. (2010). Electrophoretic mobility of a colloidal particle with constant surface charge density. *Langmuir*, 26(23), 18016–18019. <https://doi.org/10.1021/la1035745>
- Manocha, S. M., Patel, K., & Manocha, L. M. (2010). Development of carbon foam from phenolic

- resin via template route. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, 17(5), 338–342.
- Pezzotti, G., & Yamamoto, K. (2014). Artificial hip joints: The biomaterials challenge. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 31, 3–20. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2013.06.001>
- Piconi, C., Condo, S. G., & Kosmač, T. (2014). Alumina- and Zirconia-based Ceramics for Load-bearing Applications. In *Advanced Ceramics for Dentistry*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394619-5.00011-0>
- Saberi, F., Boroujeny, B. S., Doostmohamdi, A., Baboukani, A. R., & Asadikiya, M. (2018). Electrophoretic deposition kinetics and properties of ZrO₂ nano coatings. *Materials Chemistry and Physics*, 213, 444–454. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.050>
- Sakka, Y., & Uchikoshi, T. (2010). Forming and microstructure control of ceramics by electrophoretic deposition (EPD). *KONA Powder and Particle Journal*, 28(28), 74–90. <https://doi.org/10.14356/kona.2010009>
- Selvamani, V. (2018). Stability Studies on Nanomaterials Used in Drugs. In *Characterization and Biology of Nanomaterials for Drug Delivery: Nanoscience and Nanotechnology in Drug Delivery*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814031-4.00015-5>
- Shultz, J. M., Walsh, L., Garfin, D. R., Wilson, F. E., & Neria, Y. (2014). The 2010 Deepwater Horizon Oil Spill: The Trauma Signature of an Ecological Disaster. *Journal of Behavioral Health Services and Research*, 42(1), 58–76. <https://doi.org/10.1007/s11414-014-9398-7>
- Smith, B. H., Szyniszewski, S., Hajjar, J. F., Schafer, B. W., & Arwade, S. R. (2012). Steel foam for structures: A review of applications, manufacturing and material properties. *Journal of Constructional Steel Research*, 71, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2011.10.028>

- Smorygo, O., Marukovich, A., Mikutski, V., Stathopoulos, V., Hryhoryeu, S., & Sadykov, V. (2016). Tailoring properties of reticulated vitreous carbon foams with tunable density. *Frontiers of Materials Science*, *10*(2), 157–167. <https://doi.org/10.1007/s11706-016-0338-8>
- Zeta-Meter. (2008). Potencial Zeta: Un Curso Completo en 5 Minutos. *Zeta-Meter Inc.*, 11.