



Universidad de Oviedo

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

FACULTAD DE OVIEDO

TRABAJO FIN DE MÁSTER

RECUBRIMIENTO DE ACERO CON POLIDOPAMINA

Javier Carrasco Rodríguez

Junio 2013, Oviedo

Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

Trabajo Fin de Máster

Curso 2012-2013

D. **Javier Carrasco Rodríguez**, Licenciado en Química, ha realizado la memoria titulada **“RECUBRIMIENTO DE ACERO CON POLIDOPAMINA”** bajo la dirección del profesor D. Francisco Javier García Alonso, Catedrático de Química Inorgánica del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

El director certifica que la citada Memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección, autorizando su presentación para que sea calificada como **Trabajo Fin de Máster** del **Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible** correspondiente al curso 2012-2013.

Oviedo, Junio 2013

Fdo: Javier Carrasco Rodríguez

Fdo: Prof. Francisco Javier García Alonso

Este trabajo ha sido llevado a cabo en colaboración con el grupo del Profesor Agustín Costa García, catedrático de química Analítica de la Universidad de Oviedo, que lo ha financiado.

Las placas de acero han sido suministradas por el grupo del Dr. David Gómez Plaza del Instituto Tecnológico de Materiales de Asturias, con quien se mantiene una activa colaboración

Índice

1.- Introducción	8
1.1- Polidopamina	9
1.2- Tipos de sustratos	10
1.3- Oxidantes	10
1.4- Estructura de la polidopamina y mecanismo de polimerización	11
1.5- Reactividad de la polidopamina	16
1.6- Recubrimiento de acero	18
1.7- Objetivos del trabajo	18
2.-Parte Experimental	19
2.1- Materiales	20
2.2- Instrumentación	22
2.3- Modificación de acero con polidopamina	23
2.3.1- Recubrimiento usando como oxidante oxígeno del aire	23
2.3.1.a) <i>24 horas de inmersión (una vez)</i>	23
2.3.1.b) <i>Siguiendo un ciclo de 2.5 horas, 5.5 horas, 15 horas de inmersión</i>	23
2.3.1.c) <i>15 minutos de inmersión (12 veces)</i>	24
2.3.1.d) <i>9 y 15 horas de inmersión (2 veces o 6 veces o 12 veces)</i>	24
2.3.1.e) <i>9 y 15 horas de inmersión (6 veces)</i>	25

2.3.2- Recubrimiento usando como oxidante peroxodisulfato sódico	25
2.3.2.a) <i>3 horas, 3 horas, 3 horas y 15 horas de inmersión sucesivamente (6 veces)</i>	25
2.3.2.b) <i>1 hora de inmersión (4 veces)</i>	26
3.- Discusión de resultados	27
3.1- Recubrimiento usando como oxidante oxígeno del aire	28
3.2- Recubrimiento usando como oxidante peroxodisulfato sódico	41
3.2.1- Procedimiento I	42
3.2.2- Procedimiento II	45
4.- Conclusiones	51
5.-Bibliografía	53
6.-Apéndice	57

1.Introducción

1.1- Polidopamina:

La modificación química de superficies juega hoy en día un papel central en la química, en la biología y en ciencia de los materiales. En la tecnología moderna existe un gran interés en mejorar el recubrimiento de las superficies de los materiales para que sean más homogéneas y estables ^{1, 2}. Además, sería muy útil disponer de un procedimiento general para la modificación de la superficie del mayor número posible de materiales.¹

Pues bien, recientemente se ha descubierto un procedimiento que, en principio, posee todas esas características. Se trata de la polimerización de la dopamina por oxidación en medio básico. La simple inmersión del sustrato en una disolución acuosa de dopamina, ajustada a pH 8.5, conduce a la deposición espontánea de una película delgada del polímero.^{1, 3, 4, 5}

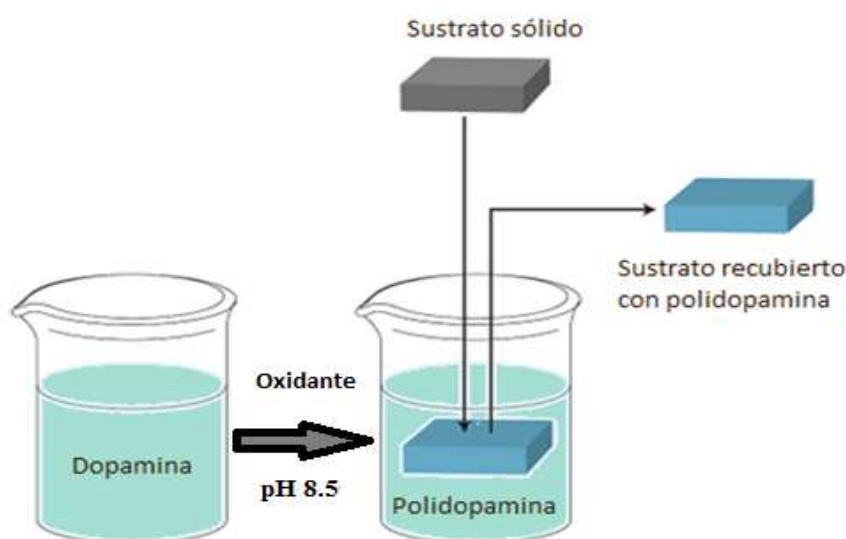


Figura 1. Inmersión de sustrato en disolución de polidopamina.

1.2- Tipos de sustratos:

De este modo se ha logrado recubrir con polidopamina gran número de materiales inorgánicos y orgánicos: metales nobles (oro, plata, platino, paladio,...), metales cubiertos por su capa de óxido natural (cobre, acero inoxidable, Ni/Ti,...), óxidos (TiO_2 , SiO_2 no-cristalino, SiO_2 cristalino (cuarzo), Al_2O_3 , Nb_2O_5 ,...), semiconductores (GaAs, Si_3N_4 ,...), cerámicas (vidrio, hidroxiapatito,...), polímeros sintéticos (poliestireno, polietileno, policarbonato, polidimetilsiloxano,...), óxido de grafeno, nanotubos de carbono, nanopartículas, nanofibras, múltiples células con un amplio rango de tamaños y materiales clásicamente resistentes a la adhesión como el poli(tetrafluoroetileno) (PTFE).^{1,2,6,7,8}

1.3- Oxidantes:

El espesor del recubrimiento puede modificarse variando la temperatura, el tiempo de reacción, la naturaleza del agente oxidante (aire, electrooxidación, peroxodisulfato amónico, periodato de potasio), la disolución tampón que regula el pH de la disolución o la concentración de la dopamina.

La cinética de deposición de las películas depende marcadamente del oxidante usado y la naturaleza del buffer a pH constante. En particular el uso de oxidantes más energéticos que el oxígeno acelera la reacción de polimerización. Más aún, estos oxidantes polimerizan la dopamina en medio ácido (de 5,5 a 7) permitiendo de esta manera el recubrimiento con polidopamina de sustratos inestables en medio básico.^{9, 10}

1.4- Estructura de la polidopamina y mecanismo de polimerización:

Se han propuesto hasta cuatro estructuras diferentes para la polidopamina que varían incluso en aspectos tan fundamentales como su carácter macromolecular:^{3,11, 12}

- *Modelo A:* el modelo de cadena abierta poli(catecol/quinona) que se basa en secuencias lineales de unidades catecol-amina y quinona-amina unidas a través de enlaces bifenilo.

(véase *figura 2*)

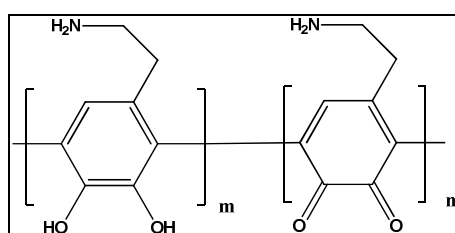


Figura 2. Estructura de la polidopamina en forma de cadena abierta (Modelo A).

Esta estructura se obtiene mediante la oxidación de la dopamina tal como se detalla a continuación. Inicialmente se oxida parcialmente la dopamina generándose una especie radicalaria (I, en *figura 3*).

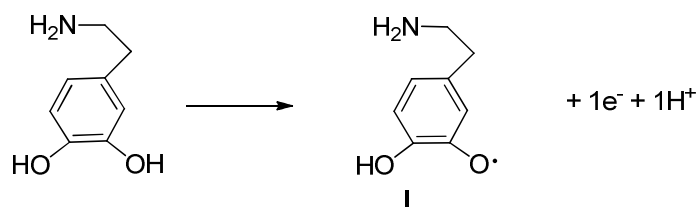


Figura 3. Oxidación parcial de la dopamina.

El radical generado puede colocarse en otras posiciones (paso de I a II en figura 4) permitiendo la dimerización de la especie formada (paso de II a III en figura 4). Por sucesivas oxidaciones y acoplamiento se acaba obteniendo un polímero (IV en figura 4).

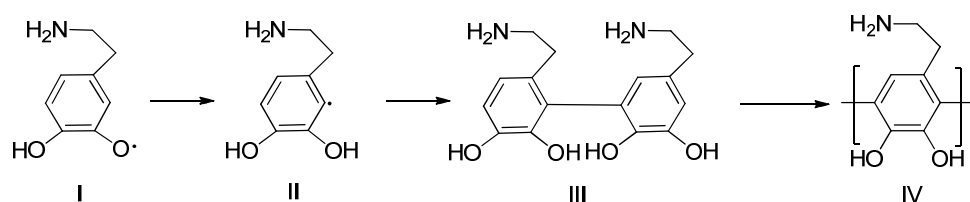


Figura 4. Formación del intermedio polimérico IV.

De otro lado, el catecol puede sufrir otro tipo de oxidación dando lugar a una quinona (V en figura 5 a). Pues bien, la oxidación de algunas unidades catecol a quinona conduce finalmente a la primera estructura propuesta para la polidopamina.

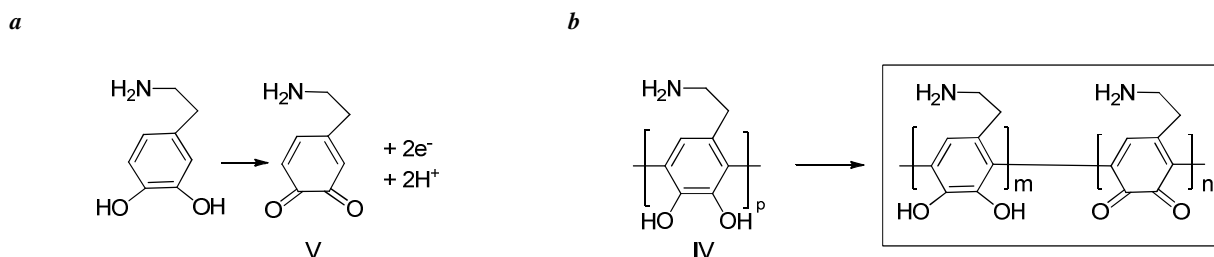


Figura 5. Formación de la polidopamina. a) Oxidación de catecol a quinona.

b) Oxidación parcial de los grupos catecol a grupos quinona.

- *Modelo B*: el modelo de la eumelanina, consiste en un esqueleto polimérico basado en el producto de un derivado de la dopamina, llamado 5,6-dihidroxiindol (DHI). (Véase *figura 6*)

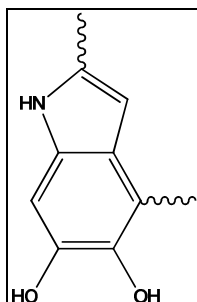


Figura 6. Estructura de la polidopamina basado en unidades DHI, que pueden ser ciclos o polímeros (Modelo B).

Para llegar a esta estructura, el primer paso es la oxidación de dos electrones de un grupo catecol a un grupo quinona (V en *figura 5a*) y el segundo paso consiste en una adición de Michael formándose la leucodopaminacroma (VI en *figura 7*). Una posterior oxidación seguida de una tautomerización conduce a la formación del 5,6-dihidroxiindol (VII en *figura 7*) que a su vez se puede volver a oxidar generando especies radicalarias (VIII en *figura 8*) y (IX en *figura 8*) que conducen a la formación de ciclos o polímeros. (Véase *figura 8*)

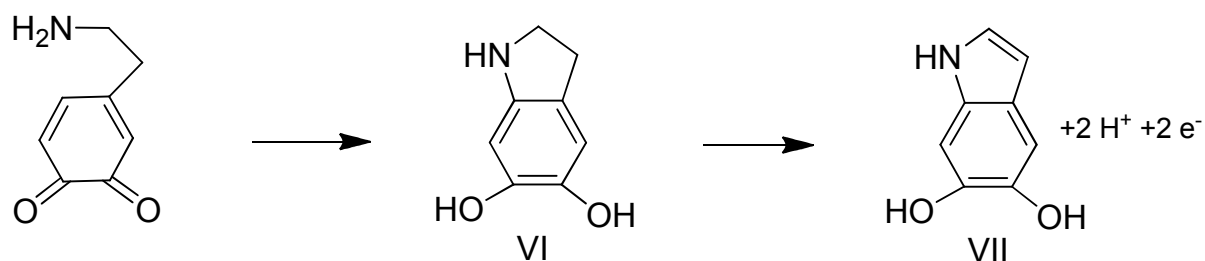


Figura 7. Formación del intermedio VII (5,6- dihidroxiindol), a partir del intermedio VI (leucodopaminacroma)

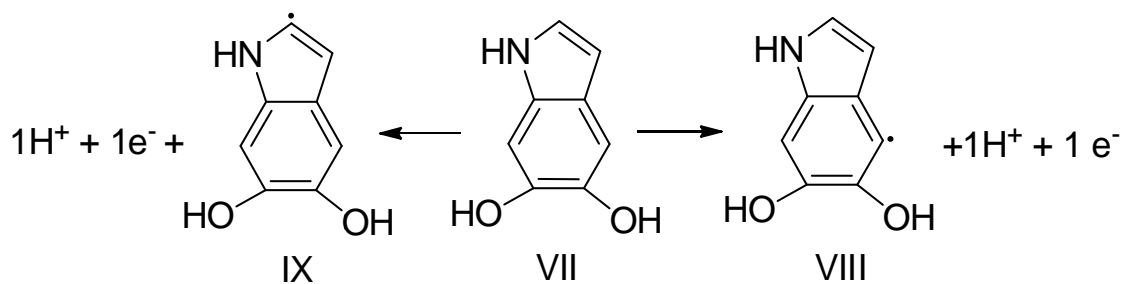


Figura 8. Formación de los intermedios radicalarios VIII y IX que por acoplamiento generan la estructura de la polidopamina mostrada en la figura 6.

- *Modelo C*: esta estructura (véase figura 9) resulta del apilamiento- π de una estructura ya descrita, la estructura VI de la figura 7 (leucodopaminacroma) y una nueva especie (X en figura 10, dopaminacroma) derivada de la anterior por oxidación.

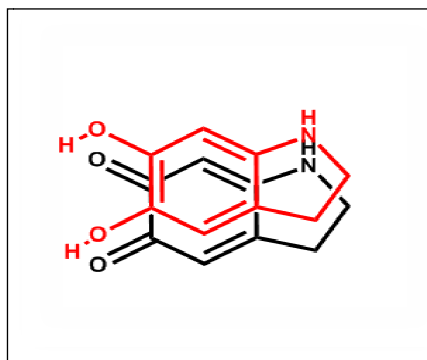


Figura 9. Estructura de la polidopamina (Modelo C).

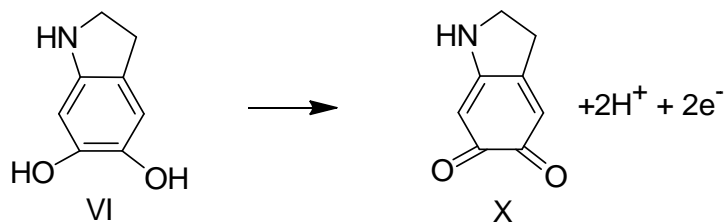


Figura 10. Oxidación de la estructura VI (leucodopaminacroma)

- *Modelo D*: el último modelo consiste en la formación de trímeros dopamina / DHI/dopamina formados mediante un mecanismo de auto-ensamblaje por apilamiento- π . (véase *figura 11*)

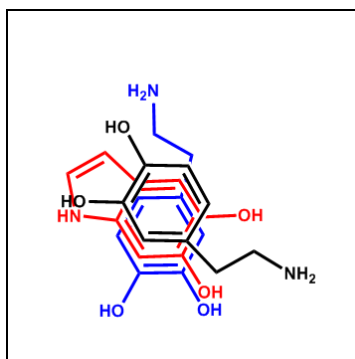


Figura 11. Estructura de la polidopamina (Modelo D).

Nótese que todas las propuestas coinciden en que la polidopamina debe tener grupos catecol (1,2- bencenodiol) y grupos quinona, lo que explica de un lado su capacidad de unirse a cualquier superficie y de otro su elevada reactividad como se verá a continuación.

Los distintos mecanismos propuestos justifican la conveniencia de llevar a cabo la reacción en un medio oxidante y básico pues todos ellos incluyen pasos de oxidación que desprenden protones.

1.5- Reactividad de la polidopamina:

Las películas de polidopamina no sólo se adhieren a un gran número de sustratos sino que han sido funcionalizadas de diversos modos y con distintos fines, con lo que aumenta sensiblemente su interés.^{1, 13, 14}

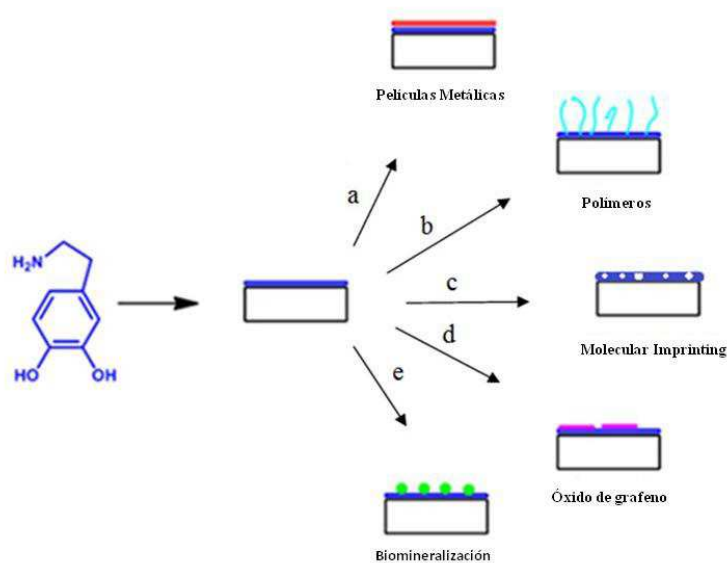


Figura 12. Distintas reacciones secundarias.

Así las películas de polidopamina se han usado para:

- Obtención de recubrimientos metálicos adherentes y uniformes (especialmente de plata y de cobre),(a en figura 12), debido a que la polidopamina puede actuar como agente reductor, puesto que los grupo catecol se pueden oxidar a quinona, depositándose nanopartículas metálicas a partir de disoluciones de sus sales.^{1, 3, 15, 16, 17, 18,19}

- Obtención de capas bioactivas para diferentes aplicaciones, puesto que la polidopamina puede adicionar cualquier reactivo que contenga grupos amino o grupos tiol, siguiendo una adición tipo Michael o por formación de grupos imina debido a los grupos quinona, resultantes de la oxidación de los catecoles. De esta forma puede obtenerse recubrimientos antibacteriales^{7, 18, 20, 21, 22, 23}, (b en *figura 12*). En este sentido se disponen de dos tipos de estrategias, una consiste en la inhibición de la adhesión bacteriana por un recubrimiento de polímero injertado en la polidopamina, como puede ser el metoxi-poli(etilenglicol)-tiol(PEG-SH) como barreras estéricas que se une a la polidopamina a través de los grupos tiol confiriendo al recubrimiento propiedades anti-incrusión. La otra estrategia se basa en la presencia de un componente antibacterial como puede ser el caso de la plata que se deposita por oxidación de la polidopamina.

También se puede mejorarla biocompatibilidad de dispositivos cardiovasculares mediante la inmovilización de fármacos anti-coagulantes sobre la superficie del dispositivo, gracias a la reactividad de la polidopamina con los grupos aminoácidos o proteínas.^{24, 25} (b en *figura 12*)

Finalmente se puede mejorar la resistencia a la corrosión mediante la modificación de la superficie con moléculas orgánicas, como por ejemplo el auto-ensamblaje del 1-dodecanotiol sobre polidopamina, lo que es posible gracias a la reactividad de la polidopamina con el grupo tiol.^{21, 26, 27, 28, 29, 30, 31}

- Obtención de matrices poliméricas de impronta molecular (molecular imprinting) que se pueden sintetizar por polimerización de la dopamina en presencia de plantillas proteicas en la superficie de nanopartículas de Fe₃O₄, ya que las nanopartículas han sido funcionalizadas previamente con grupos ácido carboxílico.³² (c en *figura 12*)

- Recubrimiento de grafeno, útil para ánodos de baterías de ión litio o semiconductores en dispositivos electrónicos, por recubrimiento de óxido de grafeno que reacciona con los grupos amina de la polidopamina, seguido de reducción con hidracina.³³ (d en *figura 12*)
- Biomineralización, aprovechando que los grupos catecol de la polidopamina forman complejos estables con los cationes calcio de las sales de fosfatos. De esta manera se retienen los fosfatos en la superficie y pueden interaccionar entre sí para formar el mineral.^{5, 34} (e en *figura 12*)

1.6- Recubrimiento de aceros:

En la bibliografía una de las superficies elegidas para ser recubiertas con polidopamina es la del acero, buscando principalmente dotar al metal de propiedades anti-incrustantes.^{1, 3, 4, 5, 10, 26, 35, 36,37}

1.7- Objetivos del trabajo:

Con todo, el recubrimiento con polidopamina presenta al menos dos dificultades: que requiere mucho tiempo y que la película tiene poca consistencia mecánica¹. Por ello se decidió intentar mejorar el método de deposición de polidopamina en estos dos puntos, eligiendo como sustrato un acero cuya composición consiste, en además de hierro y carbono, de 1.97 % de manganeso y 0.03% de cromo y que fue suministrado por el Instituto Tecnológico de Materiales de Asturias, ITMA.

2. Parte

Experimental

2.1- Materiales:

- Dopamina, *Aldrich*, España
- Hidróxido de sodio, NaOH, *J. T. Baker*, Bélgica
- Ácido clorhídrico, HCl, VWR Prolabo, España
- Tris(hidroximetil)aminometano, TRIS, *Aldrich*, España
- Peroxodisulfato de sodio, Na₂S₂O₈, *Aldrich*, España
- Placas del acero suministrado, 1x1 cm

Las disoluciones reguladoras se preparan de la siguiente forma:

Para preparar 100 ml de la disolución tampón de TRIS 0.01 M a pH 8.5, se pesan en un vaso de 100 ml, 0.12 gramos de TRIS y se le añade agua destilada hasta unos 80 ml aproximadamente. A continuación se ajusta el pH hasta 8.5 por adición de HCl 1.4 N, se trasvasa a un matraz aforado y se enrasa con agua destilada hasta 100 ml.

Para la disolución tampón de TRIS 0.1 M a pH 9, se sigue el mismo procedimiento pero se emplean 1.2 gramos de TRIS.

Para la disolución tampón de TRIS 1 M a pH 13, se sigue el mismo procedimiento pero se emplean 12 gramos de TRIS.

2.2- Instrumentación:

- Los espectros de V-UV se han obtenido con un espectrofotómetro Genesys 10S UV-VIS.
- Los espectros y las imágenes ATR-FTIR se han obtenido con un espectrofotómetro acoplado a un microscopio con sistema de formación de imágenes (Varian 620-IR y Varian 670-IR) con tres sistemas de detección, uno en el espectrofotómetro y dos en el microscopio, perteneciente a los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.
- Las imágenes y los microanálisis de las superficies modificadas han sido obtenidos en un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) MEB JEOL-6100, perteneciente a los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. Las muestras, previamente a su análisis, se recubren con una fina capa de oro para darles propiedades conductoras.
- Las disoluciones reguladoras han sido preparadas con un pH-metro Crison Micro-pH 2001.
- También se ha empleado un baño de ultrasonidos (Elma).

2.3- Modificación de acero con polidopamina:

Como medida de precaución para asegurar que la cara que se va a examinar mediante las distintas técnicas es la misma en todos los casos, se procede a rayar una esquina de una de las caras con un lápiz de diamante. Se utiliza una pieza de acero de 1 x 1cm que se limpia primero con agua y jabón para posteriormente lavarla con acetona en ultrasonidos (5 minutos). Finalmente se seca con una corriente de nitrógeno a presión. Así se tendrían las placas listas para su recubrimiento con polidopamina.

2.3.1- Recubrimiento usando como oxidante oxígeno del aire:

2.3.1.a) 24 horas de inmersión (una vez):

La placa de acero se sumerge verticalmente en una disolución tampón de TRIS 0.01 M ajustada a pH 8.5 a la que se le adicionó dopamina (5mg/ml). Después de 24 horas sumergida con el recipiente (vial) destapado, se saca la placa, se lava con 20 ml de agua destilada y posteriormente con agua destilada en ultrasonidos (3 minutos). Finalmente se seca la placa con una corriente de nitrógeno a presión.

2.3.1.b) Siguiendo un ciclo de 2.5 horas, 5.5 horas, 15 horas de inmersión:

La placa de acero se sumerge verticalmente en una disolución tampón de TRIS 0.01 M ajustada a pH 8.5 a la que se le adicionó dopamina (5mg/ml). Después de 2.5 horas (una mañana) sumergida con el recipiente (vial) destapado, se saca la placa, se lava con 20 ml de agua destilada y después con agua destilada en ultrasonidos (3 minutos), a continuación se seca la placa con una corriente de nitrógeno a presión y se vuelve a introducir la placa en una nueva disolución tampón TRIS 0.01 M ajustada a pH 8.5 a la que se le adicionó dopamina (5mg/ml) durante 5.5 horas (una tarde) con el recipiente (vial) destapado.

Se saca la placa, se lava con 20 ml de agua destilada y posteriormente con agua destilada en ultrasonidos (3 minutos), después se seca la placa con una corriente de nitrógeno a presión. Finalmente se repite la operación durante la noche (15 horas) en una nueva disolución tampón de TRIS 0.01 M ajustada a pH 8.5 a la que se le adicionó dopamina (5mg/ml).

2.3.1.c) 15 minutos de inmersión (12 veces):

La placa de acero se sumerge verticalmente en una disolución tampón de TRIS 0.01 M ajustada a pH 8.5 a la que se le adicionó dopamina (5mg/ml), después de 15 minutos sumergida con el recipiente (vial) destapado, se saca la placa y se lava con 20 ml de agua destilada y a continuación con agua destilada en ultrasonidos (3 minutos), para acabar se seca la placa con una corriente de nitrógeno a presión. Se repite la operación hasta 12 veces en nuevas disoluciones de TRIS 0.01 M ajustadas a pH 8.5 a las que se le adicionó dopamina (5mg/ml).

2.3.1.d) 9 y 15 horas de inmersión (2 veces o 6 veces o 12 veces):

La placa de acero se sumerge verticalmente en una disolución tampón de TRIS 0.01 M ajustada a pH 8.5 a la que se le adicionó dopamina (10 mg/ml), después de 9 horas (un día) sumergida con el recipiente (vial) destapado se saca la placa, se lava con 20 ml de agua destilada y posteriormente con agua destilada en ultrasonidos (3 minutos), para acabar se seca la placa con una corriente de nitrógeno a presión y se repite la operación otra vez pero en este caso se deja la placa sumergida 15 horas (una noche) en una nueva disolución de TRIS 0.01 M ajustada a pH 8.5 a la que se le adicionó dopamina (10 mg/ml).

De otro lado se repitió el ciclo completo (inmersión, limpieza, ultrasonidos, secado) empleando tiempos de inmersión de 9h (un día) y 15h (una noche) de forma alternada hasta un total de 6 veces (3 días y 3 noches) y 12 veces (6 días y 6 noches) respectivamente en nuevas disoluciones de TRIS 0.01 M ajustada a pH 8.5 a la que se le adicionó dopamina (10mg/ml).

2.3.1.e) 9 y 15 horas de inmersión (6 veces):

La placa de acero se sumerge verticalmente en una disolución tampón de TRIS 0.1 M ajustada a pH 9 a la que se le adicionó dopamina (10 mg/ml), después de 9 horas sumergida con el recipiente (vial) destapado se saca la placa, se lava con 20 ml de agua destilada y a continuación con agua destilada en ultrasonidos (3 minutos). Para acabar se seca la placa con una corriente de nitrógeno a presión y se repite la operación 5 veces más dejando la placa sumergida en periodos alternados 15 horas (noche) y 9 h (día) en disoluciones nuevas de TRIS 0.1 M ajustada a pH 9 a las que se le adicionó dopamina (10 mg/ml). Finalmente se lavan las placas con agua destilada en ultrasonidos (5 minutos) y se secan con una corriente de nitrógeno a presión.

2.3.2- Recubrimiento usando como oxidante peroxodisulfato sódico:

2.3.2.a) 3 horas, 3 horas, 3horas y 15 horas de inmersión sucesivamente (6 veces):

La placa de acero se sumerge verticalmente en una disolución tampón de TRIS 1 M ajustada a pH 13 a la que se le añadió dopamina (10 mg/ml) y peroxodisulfato sódico (50 mg/ml), después de 3 horas sumergida con el recipiente (vial) destapado se saca la placa, se lava con 20 ml de agua destilada y a continuación con agua en ultrasonidos (3 minutos), se seca la placa con una corriente de nitrógeno a presión y se repite la operación 5 veces más dejando la placa sumergida 3 horas, 3 horas y 15 horas sucesivamente en disoluciones nuevas de TRIS 1 M ajustada a pH 13 a las que se les adicionaron dopamina (10 mg/ml) y peroxodisulfato sódico (50 mg/ml).

Para acabar se lavan las placas con agua destilada en ultrasonidos (5 minutos) y se secan con una corriente de nitrógeno a presión.

2.3.2.b) 1 hora de inmersión (4 veces):

La placa de acero se sumerge verticalmente en una disolución tampón de TRIS 1 M ajustada a pH 13 a la que se le añadió dopamina (10 mg/ml) y peroxodisulfato sódico (50 mg/ml), después de 1 hora sumergida con el recipiente (vial) destapado se saca la placa, se lava con 20 ml de agua destilada y a continuación con agua en ultrasonidos (3 minutos), después se seca la placa con una corriente de nitrógeno a presión y se repite la operación 3 veces más dejando la placa sumergida 1 hora en disoluciones nuevas de TRIS 1 M ajustada a pH 13 a la que se le añadió dopamina (10 mg/ml) y peroxodisulfato sódico (50 mg/ml). Para acabar se lavan las placas con agua destilada en ultrasonidos (5 minutos) y se secan con una corriente de nitrógeno a presión.

3. Discusión de resultados

3.1- Recubrimiento usando como oxidante oxígeno del aire:

Este estudio se inició recubriendo la superficie de acero con polidopamina mediante el procedimiento descrito en la bibliografía.^{3, 4, 5, 27}

Como paso previo es necesario proceder a la limpieza del sustrato. En nuestro caso, el procedimiento más apropiado resultó ser la limpieza con agua y jabón y posterior tratamiento con acetona en ultrasonidos (5 minutos). Finalmente se secan con una corriente de nitrógeno a presión.

En la *figura 13* se presenta la micrografía (SEM) de una pieza de acero después de su limpieza.

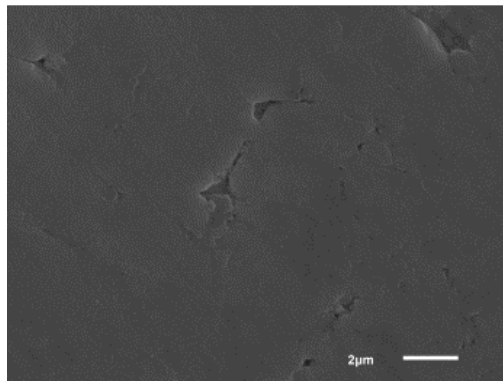
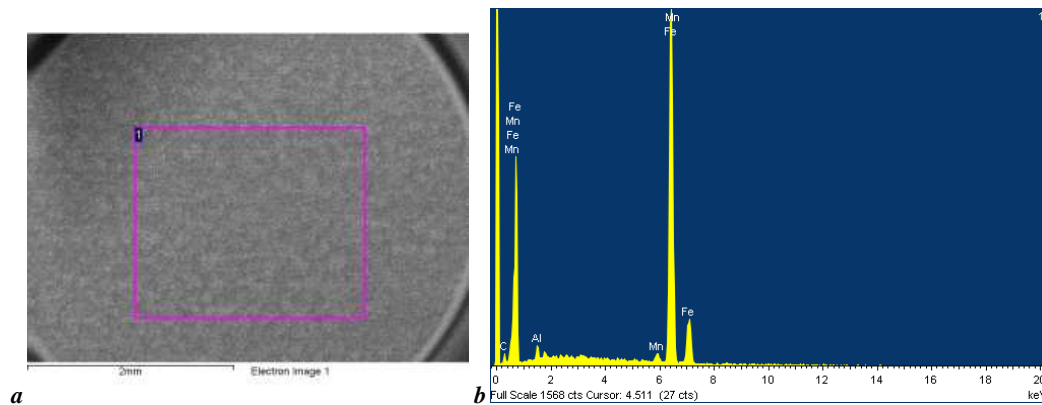


Figura 13. Micrografía de una placa de acero después de proceder a su limpieza que se toma como blanco.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la *figura 14* se recoge la micrografía de la placa indicando los lugares donde se han tomado las muestras, el espectro de energía dispersa de Rayos X (EDS) incorporada al SEM y el análisis elemental que indica que la placa de acero después de proceder a su limpieza tiene la siguiente composición.



	C %	Al %	Mn %	Fe %	Total
Espectro 1	6.89	1.28	1.82	90.01	100.00

c

Figura 14. a) Micrografía de la placa de acero limpia. b) Espectro EDS. c) Análisis elemental.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para proceder al recubrimiento se sumergieron las placas de acero de forma vertical¹ en una disolución tampón de TRIS 0.01 M ajustada a pH 8.5 a la que se le añadió dopamina (5 mg/ml). Después de 24 horas se extrajo la placa, se lavó con 20 ml de agua destilada y posteriormente con agua destilada en ultrasonidos (3 minutos). Finalmente se secó la placa con una corriente de nitrógeno a presión, dando como resultado un recubrimiento parcial tal como se puede observar en la micrografía que se muestra en la *figura 15*.

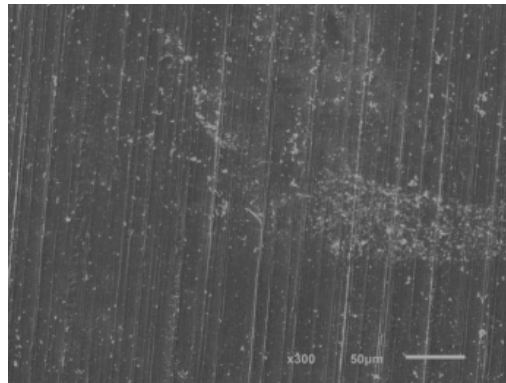


Figura 15. Micrografía de una placa de acero parcialmente recubierta con polidopamina tras 24 horas de inmersión (pH 8.5, 0.01 M en TRIS).

Para conseguir un recubrimiento más completo, se procedió a repetir varias veces¹⁰ el ciclo de operaciones descrito (inmersión, limpieza, tratamiento con ultrasonidos y secado). Por razones prácticas, el tiempo de inmersión no fue el mismo en cada ciclo.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Primero se dejó la muestra sumergida 2.5 horas (una mañana), después 5.5 horas más (una tarde) y finalmente 15 horas más (una noche). Ahora bien, como puede verse en las micrografías recogidas en la *figura 16* este tratamiento tampoco conduce a un recubrimiento homogéneo.

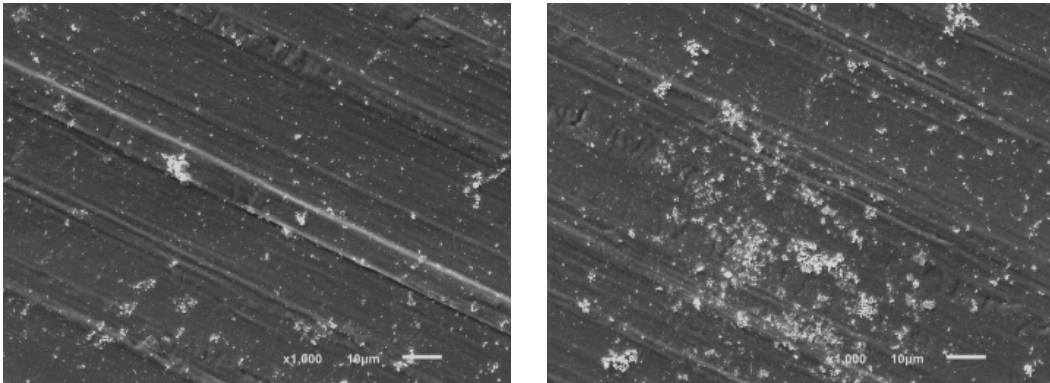


Figura 16. Micrografías de la placa parcialmente recubierta con polidopamina en dos zonas distintas a 1000 aumentos tras 3 ciclos de inmersión.

Para obtener un mejor recubrimiento, se repitió el ciclo completo 12 veces, renovando la disolución cada 15 minutos, sin embargo como se ve en la micrografía de la *figura 17* la placa se encuentra totalmente vacía indicando que se requiere un tiempo mayor de inmersión para que este sea eficaz.

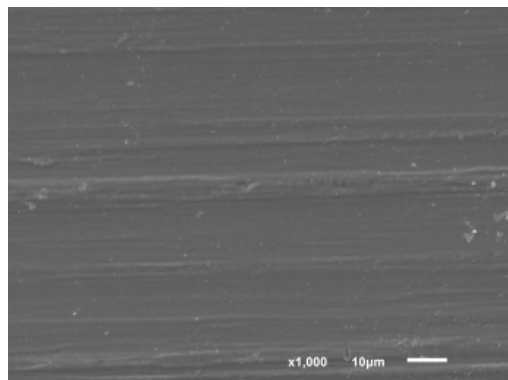


Figura 17. Micrografía de la placa de acero vacía tras 12 ciclos (15 minutos de inmersión).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se decidió entonces hacer ciclos con 9 horas (día) y 15 horas (noche) de inmersión hasta renovar la disolución 2 veces, 6 veces, o 12 veces y a la vista de las micrografías de las *figuras 18, 19 y 20* obtenidas se pudo observar que a medida que aumenta el número de veces que renovamos la disolución aumenta la cantidad del recubrimiento.

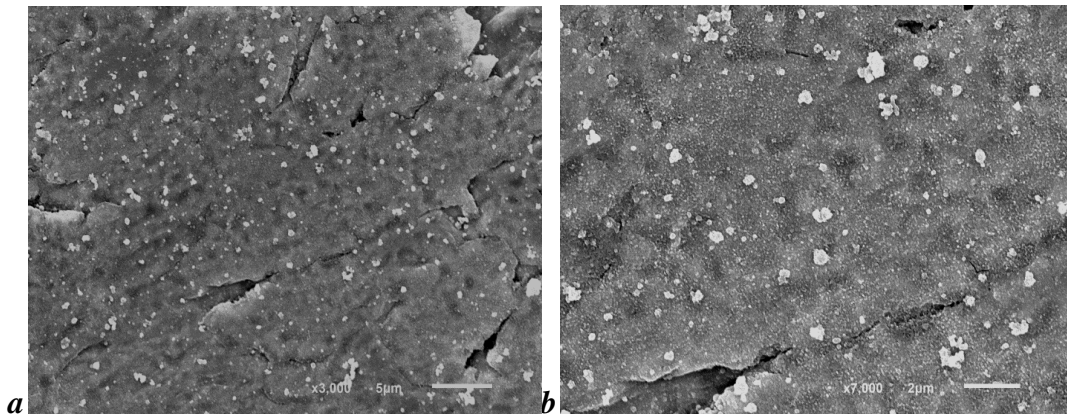


Figura 18. Micrografías de la placa de acero recubierta con polidopamina tras 2 ciclos (9 y 15 horas de inmersión). a) x3000. b) x7000.

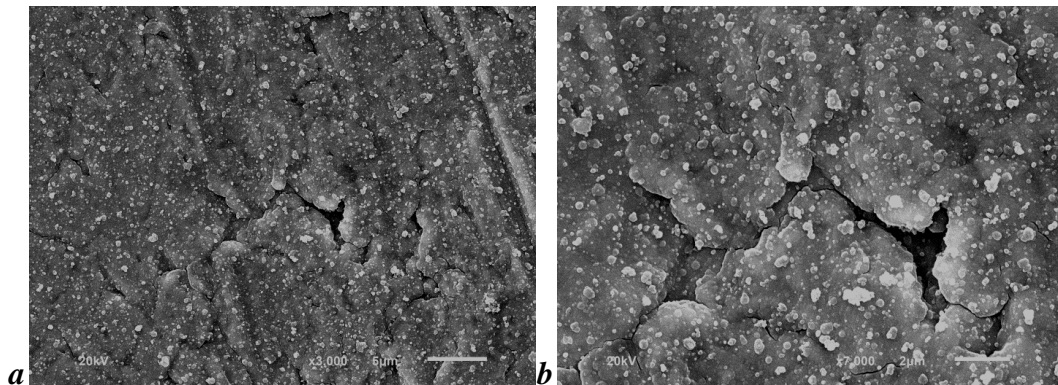
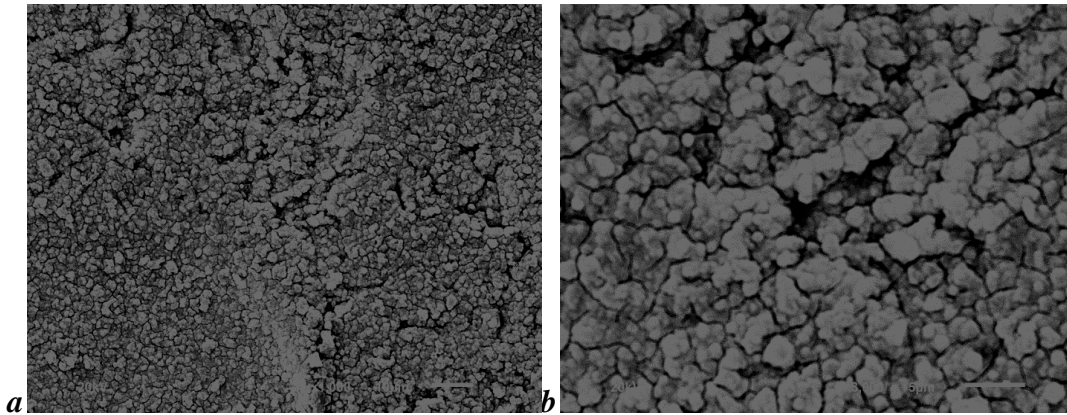


Figura 19. Micrografías de la placa de acero recubierta con polidopamina tras 6 ciclos (9 y 15 horas de inmersión). a) x3000. b) x7000.



*Figura 20. Micrografías de la placa de acero recubierta con polidopamina tras 12 ciclos (9 y 15 horas de inmersión). a) x3000.
b) x7000.*

Finalmente, se observó que el recubrimiento mejora si se utiliza una disolución tampón de TRIS más concentrada 0.1 M (en lugar de 0.01 M) y ajustándola a pH ligeramente más básico (9 en lugar de 8.5), manteniendo la concentración de dopamina a 10 mg/ml. Al hacerlo así, se asegura que el pH sea básico a lo largo de toda la reacción.

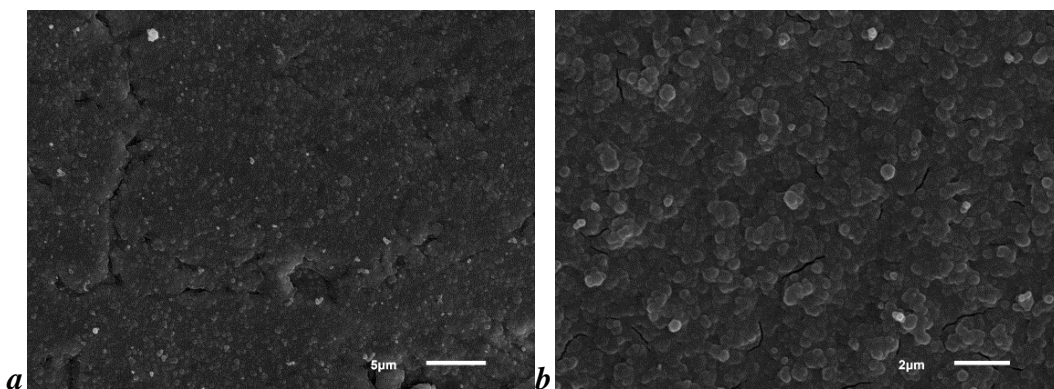


Figura 21. Micrografías de la placa de acero recubierta con polidopamina tras 6 ciclos de inmersión a varios aumentos usando la disolución tampón de concentración 0.1 M y un pH de 9. a) x3000. b) x7000

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La mejora se explicaría fácilmente si se aceptan como ciertos los mecanismos propuestos para la polimerización de la dopamina en los que con frecuencia aparecen las oxidaciones con liberación simultánea de protones.^{1, 3,5,10, 27, 38}(Véase introducción)

De otro lado, obrando de este modo se evita la formación del complejo de hierro $[\text{Fe}(\text{catecolato})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{-1}$, observada cuando se lleva a cabo la reacción a pH menos básico. La especie es fácilmente detectable por la coloración azul de las aguas madres y la presencia de una banda a 575 nm en el espectro V-UV como se puede ver en *figura 22*.³⁹

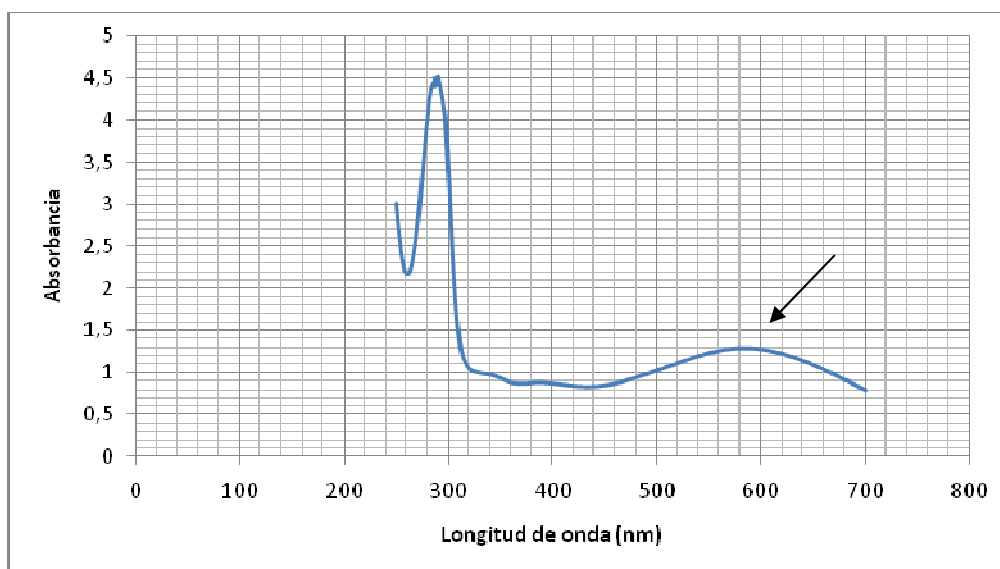


Figura 22. Espectro V-UV del complejo de hierro con la dopamina (la banda que aparece a 281 nm se corresponde con transiciones prohibidas de la dopamina sin oxidar).

La formación de la citada especie de hierro (III) viene avalada por el hecho de que cuando el pH de la disolución baja hasta 1-2 (por la adición de unas gotas de HCl), la disolución se pone verde, con una señal a 750 nm en el espectro V-UV característica del complejo $[\text{Fe}(\text{catecolato})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.³⁹ Una confirmación indirecta viene de la observación de que con la adición de un poco de sulfocianuro potásico a la disolución ácida esta se torna roja debido a la presencia del ión $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$.⁴⁰

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para tener la certeza de que durante el proceso de recubrimiento no se ha disuelto el hierro del acero se ha obtenido el espectro V-UV de las aguas madres de reacción, en las que el pH de partida es 9 de forma sistemática. En todos los casos éste mostró bandas a 220 y 281 nm correspondientes con la dopamina que no se ha oxidado y una absorción a 400 nm, que puede corresponder con grupos quinona, pero nunca se detectó la formación del complejo de hierro.⁴¹⁻⁴⁶

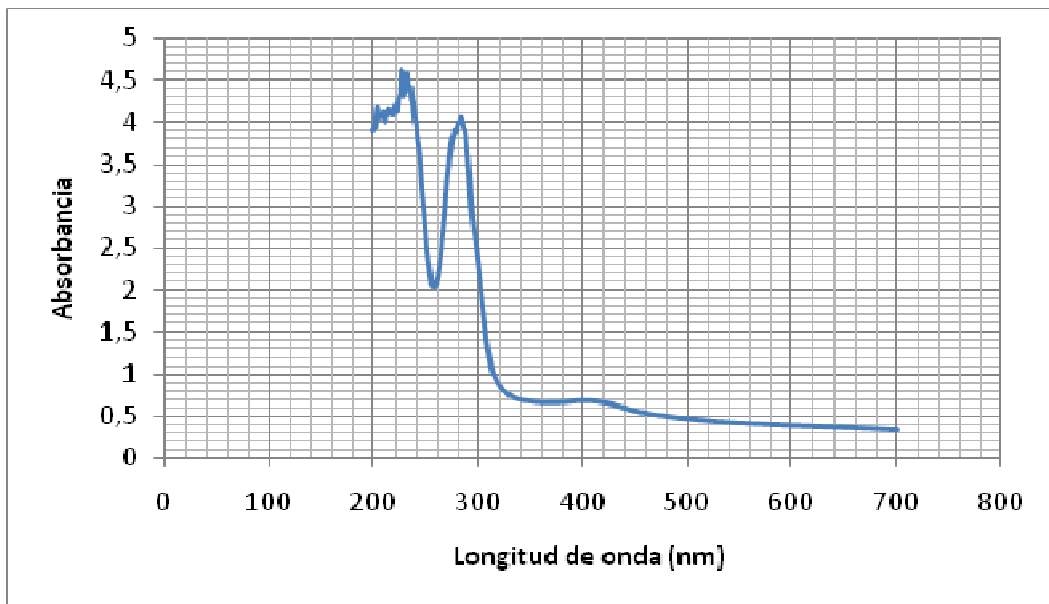
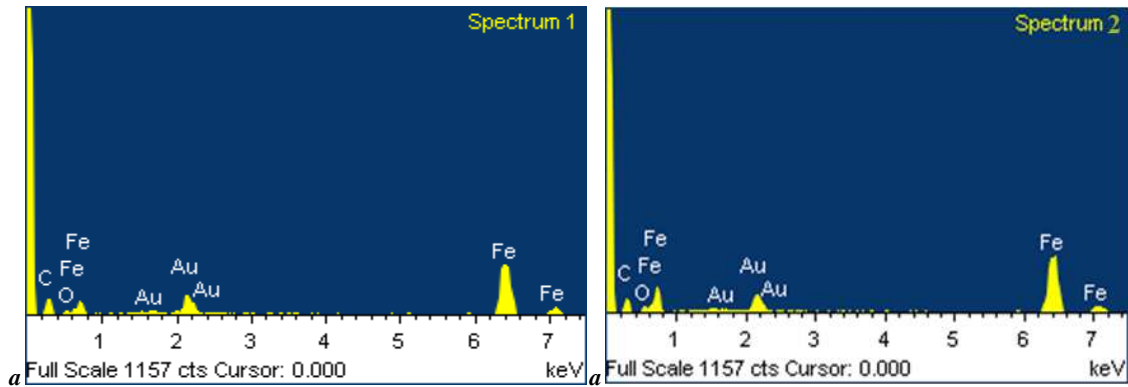


Figura 23. Espectro V-UV de la disolución que se renueva en cada ciclo de oxidación con oxígeno del aire.

Por otra parte en cada ciclo se observa la formación de un precipitado, que según la bibliografía es polidopamina³, que no se ha analizado.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Una vez optimizado el procedimiento de recubrimiento se realizó microanálisis de la superficie utilizando el espectrómetro de energía dispersa EDS incorporado al microscopio SEM obteniéndose resultados que se pueden ver en la *figura 24*.



	C %	O %	Fe %	Total
Espectro 1	42.11	9.96	47.93	100.00
Espectro 2	38.98	9.56	51.46	100.00

b

Figura 24. a) Espectros EDS. b) Análisis elemental de 2 muestras obtenidas tras 6 ciclos de inmersión (9 y 15 horas) usando una disolución tampón TRIS 0.1 M ajustada a pH 9.0 con oxígeno del aire.

A la vista de los datos obtenidos en el microanálisis se confirma que la placa de acero se encuentra recubierta, puesto que la composición de carbono ($\sim 40.5\%$) y oxígeno ($\sim 9.76\%$) ha aumentado con respecto al blanco (Carbono $\sim 6.9\%$; Oxígeno 0% , *figura 14*). No se observa el nitrógeno debido a que la técnica no es sensible al mismo.

De otro lado se obtuvieron espectros ATR-FTIR de la superficie recubierta tal como se muestra en la *figura 25*.

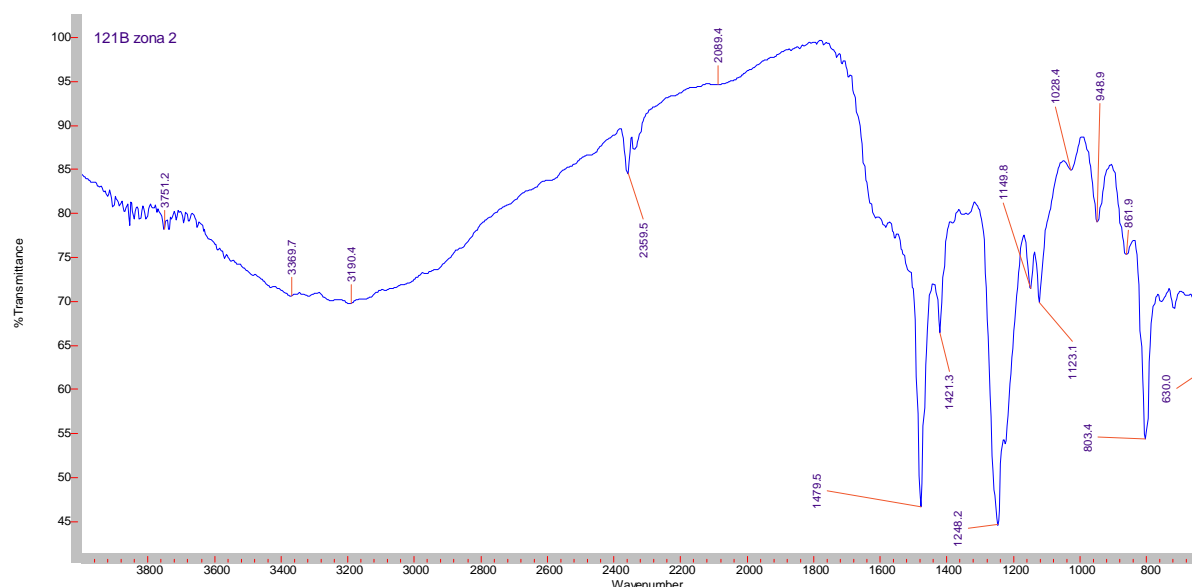


Figura 25. Espectro ATR-FTIR de la superficie recubierta por oxidación de la dopamina con oxígeno del aire tras 6 ciclos de inmersión (9 y 15 horas) usando disolución tampón TRIS 0.1 M ajustada a pH 9.0.

Como puede observarse el espectro muestra señales características de la polidopamina 1479 cm^{-1} , 1421 cm^{-1} y 1248 cm^{-1} que confirman el recubrimiento de la placa de acero con polidopamina.⁴⁷

Las señales de 1479 cm^{-1} y 1421 cm^{-1} se pueden asignar a la vibración de tensión de los enlaces dobles aromáticos ($\nu_{C=C}$). La banda intensa sobre 1248 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión del enlace sencillo C-O de fracciones fenólicas (ν_{C-O}). De hecho, la combinación de estas tres bandas corresponde a un catecolato bidentado confirmando la unión de la polidopamina al hierro del acero⁴⁸.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Además tal como se señala en la bibliografía³ no aparecen señales a 1342 cm^{-1} (vibración de flexión CH_2), 1320 cm^{-1} (vibración de flexión asimétrica COH), 1190 cm^{-1} (vibración simétrica CO), 1176 cm^{-1} (vibración de tensión CC) correspondientes a la dopamina.

Adicionalmente se han obtenido micrografías con un microscopio óptico antes y después de hacer el espectro de ATR-FTIR de forma sistemática. De esta manera se ha podido obtener información indirecta sobre la resistencia mecánica del recubrimiento debido a que el detector necesita tocar la superficie del sustrato para hacer el espectro de ATR-FTIR.

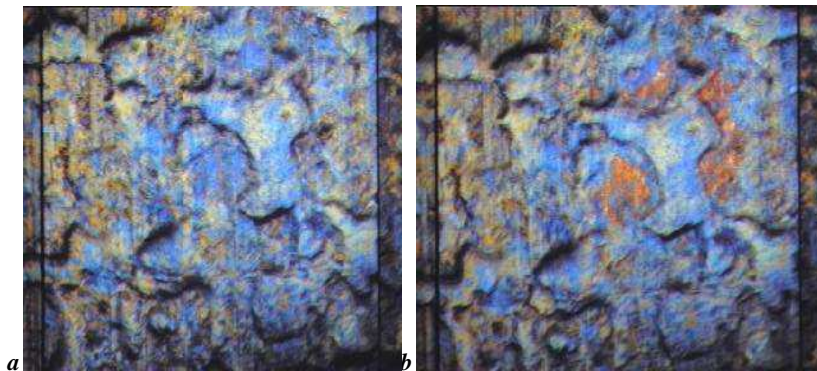


Figura 26. a) Micrografía antes de hacer el espectro ATR-FTIR del recubrimiento de polidopamina de la placa de acero.
b) Micrografía después de hacer el espectro ATR-FTIR del recubrimiento de polidopamina de la placa de acero.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se puede ver que algo del recubrimiento se desprende pero es suficientemente resistente como para obtener un espectro. Cuando el recubrimiento es mecánicamente menos resistente (por ejemplo cuando se calienta la muestra a 100 °C durante 12 horas) se produce un mayor desprendimiento (véase *figura 27*) y las señales del espectro son prácticamente inapreciables.

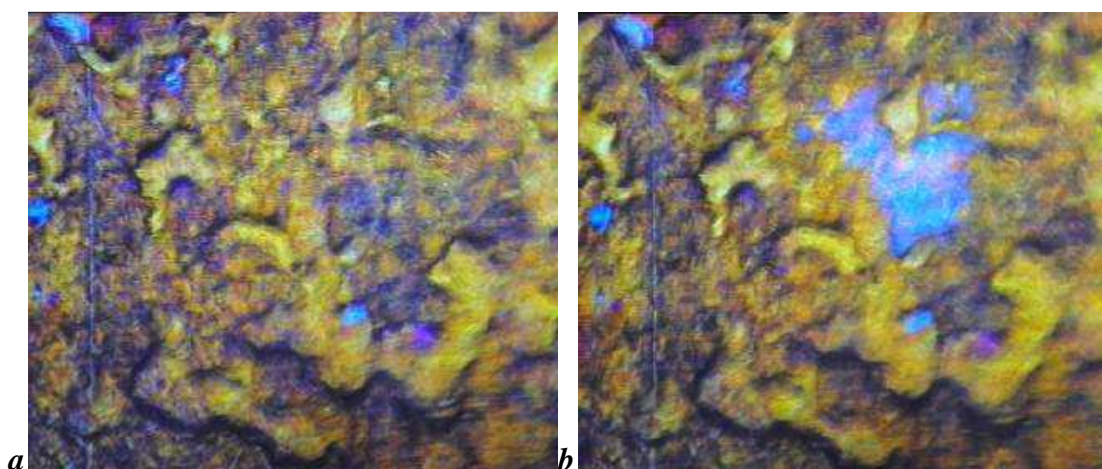


Figura 27.a) Micrografía antes de hacer el espectro ATR-FTIR del recubrimiento de polidopamina de la placa de acero.

b) Micrografía después de hacer el espectro ATR-FTIR del recubrimiento de polidopamina de la placa de acero.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Mediante el espectrofotómetro ATR-FTIR se puede registrar la intensidad de una banda dada en una zona de la placa de 10x10 μm mediante un código de colores. Para ello el espectrofotómetro usa 1024 detectores (32 x 32) (Focal Plain Array, FPA). En la *figura 28* se muestran las imágenes obtenidas para las bandas a 1248 cm^{-1} y 1479 cm^{-1} características de la polidopamina. Ambas imágenes son básicamente coincidentes, lo que implica, de un lado, que una misma sustancia, en este caso la polidopamina, recubre realmente la superficie y, de otro lado, que tal distribución no es completamente homogénea, lo que ya se podía apreciar por SEM.

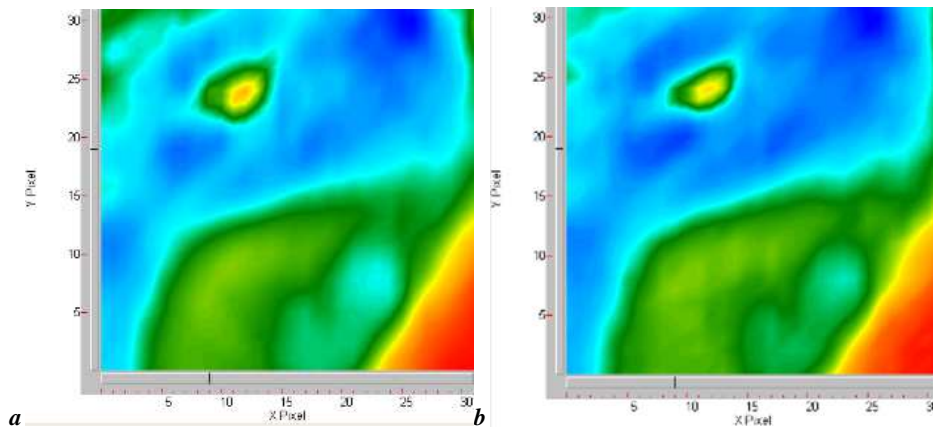


Figura 28. Imagen para la banda a) 1248 cm^{-1} , b) 1479 cm^{-1} .

3.2- Recubrimiento usando como oxidante peroxodisulfato sódico:

En la bibliografía se ha estudiado la oxidación de la dopamina mediante oxidantes químicos, encontrándose que aceleran el proceso de forma notable⁹.

Siguiendo la bibliografía se usó inicialmente el peroxodisulfato amónico. Sin embargo partiendo de un pH inicial igual a 9, el pH iba descendiendo a medida que transcurría la reacción y esta acababa en un medio claramente ácido. Ello es debido a que, tal como se indicó en la introducción, la formación de la polidopamina requiere procesos de oxidación de los grupos catecoles que llevan aparejados liberación de protones. Ahora bien, la efectividad de los peroxodisulfatos en medio ácido es solo muy moderada, y además la placa de acero resultaba atacada tal como mostraban las micrografías de SEM (el hierro es soluble en medio ácido). Para lograr que el pH se mantuviese básico a lo largo de la reacción y se evitasen estos problemas había que ajustar el pH inicial a 13. Pero al hacerlo, tal como era de esperar, se formaba gas amoniaco, fácilmente detectable por su olor característico. Por ello se decidió usar de forma sistemática el peroxodisulfato sódico como oxidante.

Utilizando, entonces, disoluciones de TRIS 1 M ajustadas a pH 13, a las que se les ha añadido dopamina (10 mg/ml) y peroxodisulfato sódico (50 mg/ml).

3.2.1- Procedimiento I:

Se decidió hacer 6 ciclos de inmersión (3x3 horas por el día, el de por la noche dura 15 horas por cuestiones prácticas)

El seguimiento por V-UV de la disolución que se renueva se muestra en la *figura 29*. En este caso desaparecen casi completamente las bandas correspondientes a la dopamina, indicando que hay poca cantidad de dopamina en la disolución, además aparece la banda a 400 nm correspondiente a los grupos quinona de la dopamina oxidada.⁴¹⁻⁴⁶

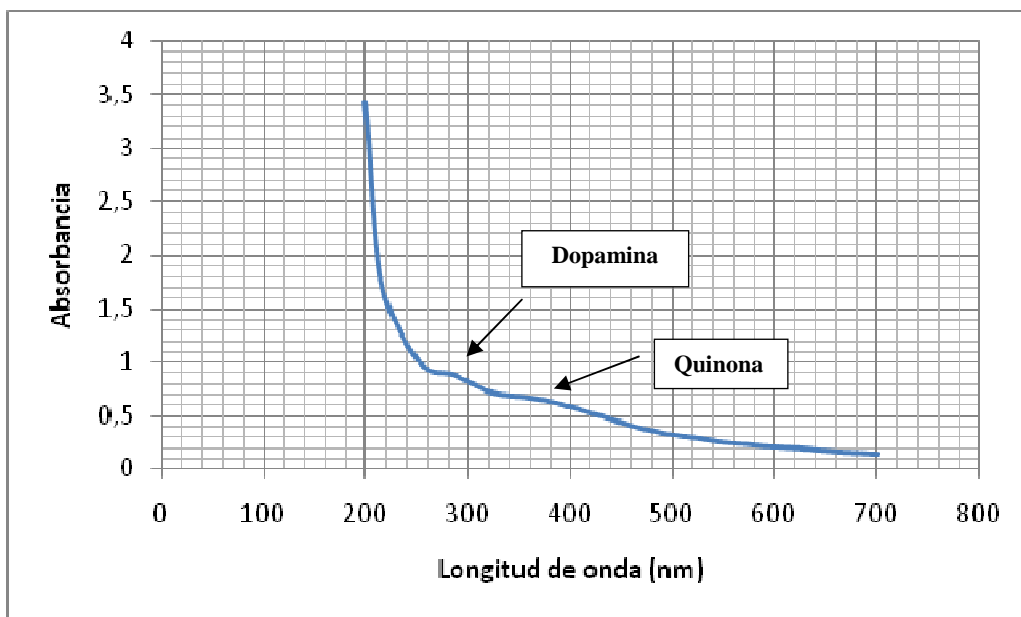


Figura 29. Espectro V-UV de la disolución que se renueva en cada ciclo de oxidación con peroxodisulfato sódico.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se ha comprobado que se produce el recubrimiento esperado mediante las micrografías SEM que se pueden ver en la *figura30*.

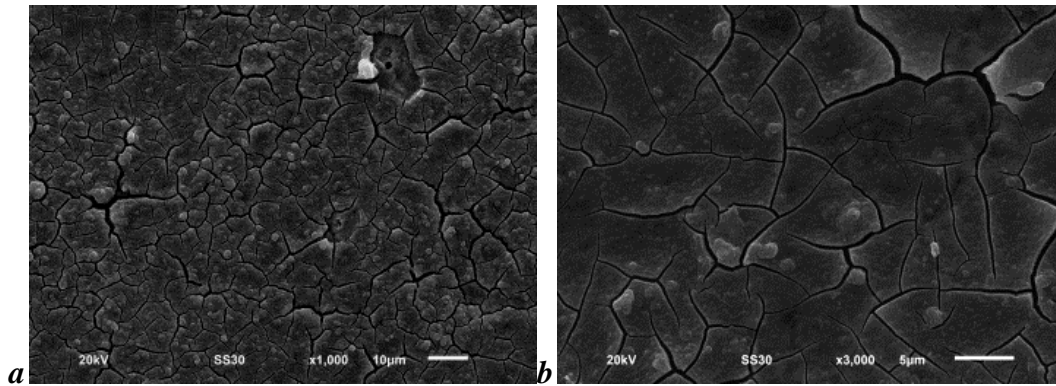
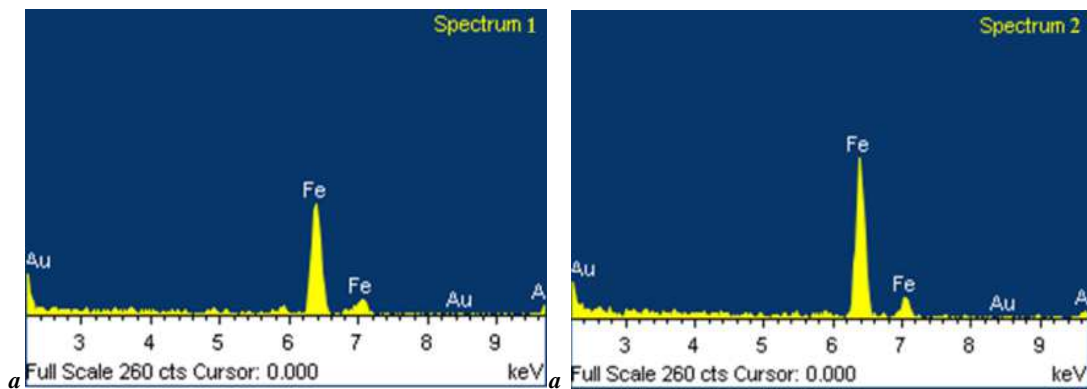


Figura 30. Micrografías de la placa de acero recubierta con polidopamina por oxidación con peroxodisulfato sódico tras 6 ciclos de inmersión. a) x1000. b) x3000.

En la *figura 31* se recogen los espectros EDS y el análisis elemental.



	C %	O %	Fe %	Total
Espectro 1	48.94	14.33	36.73	100.00
Espectro 2	50.61	23.10	26.29	100.00

b

Figura 31. a) Espectros EDS. b) Análisis elemental de dos muestras recubiertas con polidopamina por oxidación con peroxodisulfato sódico tras 6 ciclos de inmersión.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los datos obtenidos avalan que la placa de acero se encuentre recubierta con polidopamina, puesto que la composición de carbono (~49.8 %) y oxígeno (~18.7%) ha aumentado con respecto al blanco (Carbono~6.9 %; Oxígeno~0 %, *figura 14*).

Comparando los microanálisis de las placas recubiertas mediante el uso de oxígeno (véase *figura 24*) y peroxodisulfato se observa que en las últimas ha aumentado la proporción de carbono y oxígeno, indicando que el recubrimiento es más espeso.

3.2.2- Procedimiento II:

Llegados a este punto parecía conveniente intentar acortar aún más los tiempos de inmersión de las placas en la disolución para agilizar el proceso. En concreto, se decidió utilizar 4 ciclos con inmersiones de una hora.

El seguimiento por VIS-UV de la disolución que se renueva mostró que en este caso tampoco hay cantidades apreciables de dopamina en disolución. La otra banda apreciable aparece a 400 nm y se corresponde con los grupos quinona.⁴¹⁻⁴⁶

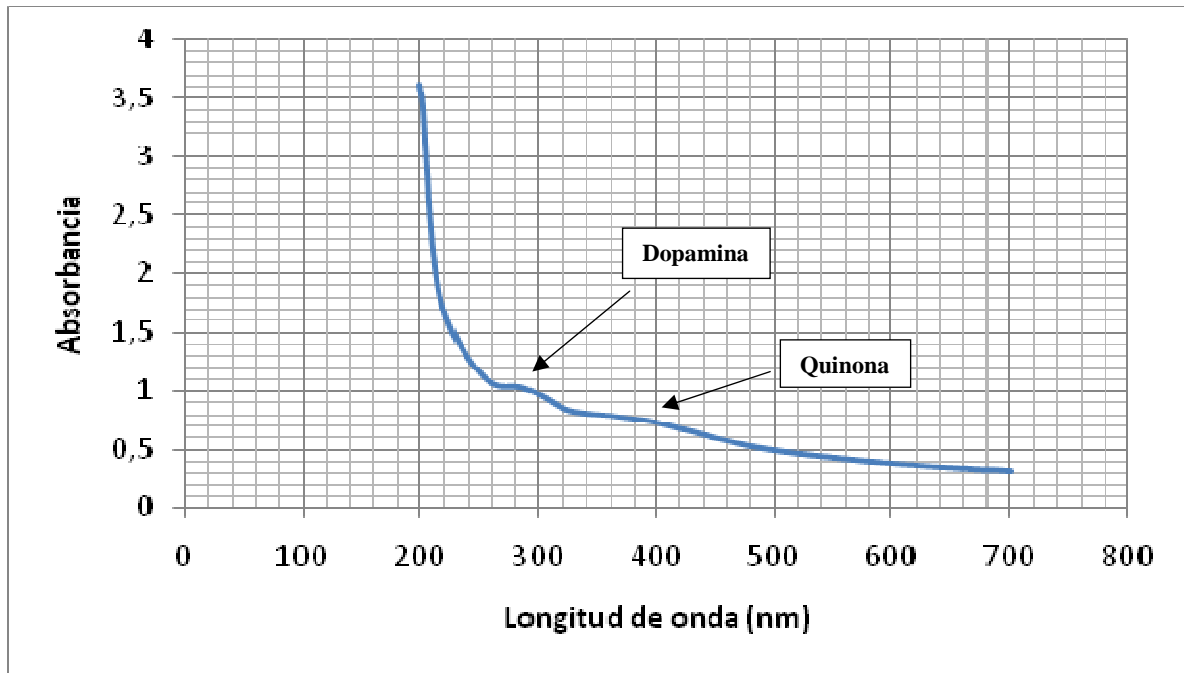


Figura 32. Espectro V-UV de la disolución que se renueva en cada ciclo por oxidación con peroxodisulfato sódico (ciclos de 1 hora de inmersión).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se ha comprobado que el recubrimiento es efectivo mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM). Las micrografías obtenidas se muestran en la *figura 33*.

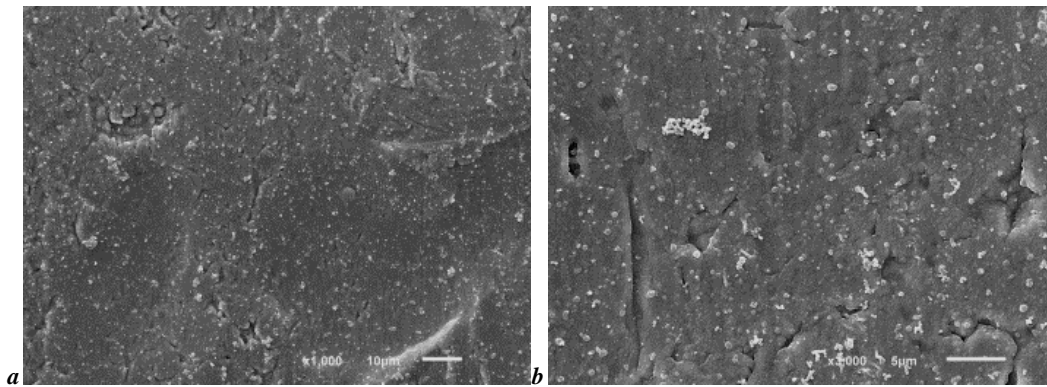
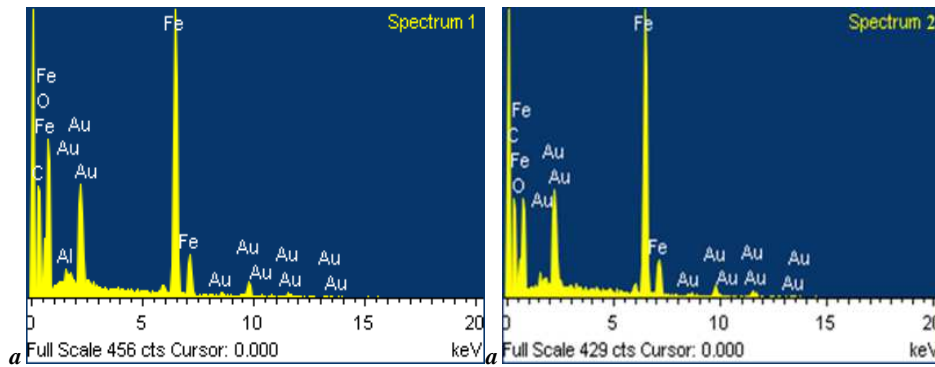


Figura 33. Micrografías de la placa de acero recubierta con polidopamina obtenida por oxidación con peroxodisulfato sódico (4 ciclos de 1 hora de inmersión). a) x1000. b) x3000

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se obtuvo el análisis elemental utilizando el espectrofotómetro de energía dispersa de Rayos X (EDS) incorporado al SEM.



	C %	O %	Al %	Fe %	Total
Espectro 1	44.31	15.38	0.70	39.61	100.00
Espectro 2	45.05	10.49	0.00	44.46	100.00

b

Figura 34. a) Espectros EDS. b) Análisis elemental de dos muestras recubiertas por oxidación con peroxodisulfato sódico (4 ciclos de 1 hora de inmersión)

Los datos obtenidos avalan que existe el recubrimiento de polidopamina esperado en la placa de acero, puesto que la composición de carbono (~44.7%) y oxígeno (~12.9 %) ha aumentado con respecto al blanco (Carbono~6.9 %; Oxígeno~0 %, *figura 14*).

Si se comparan los porcentajes de carbono y oxígeno de estas placas (procedimiento II) con respecto a los de las placas tratadas por el método anterior (procedimiento I) (ver *figura 29*) se observa que en las primeras los porcentajes de carbono y oxígeno son menores, lo que parece lógico puesto que el espesor del recubrimiento depende del tiempo de reacción, tal como se indicó en la introducción.

Por el contrario al comparar los porcentajes de carbono y oxígeno de estas placas (procedimiento II) con los porcentajes obtenidos mediante el uso de oxígeno, se observa que los primeros son mayores que los segundos a pesar de requerir mucho menos tiempo de inmersión.

De otro lado se obtuvieron espectros ATR-FTIR de la superficie recubierta, uno de los cuales se muestra en la *figura 35*.

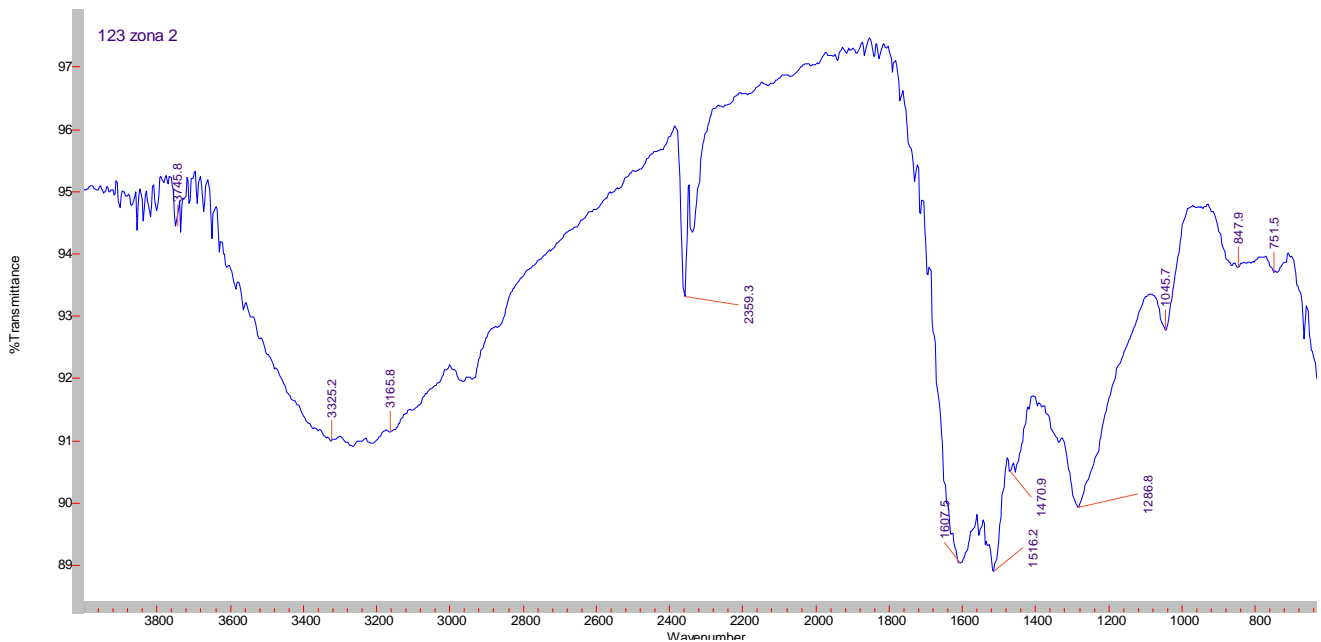


Figura 35. Espectro ATR-FTIR de la placa de acero recubierta con polidopamina.

En el espectro se observan bandas a 1516 cm^{-1} , 1471 cm^{-1} y 1287 cm^{-1} . Si se compara con el espectro obtenido en el caso del uso de oxígeno como oxidante (véase *figura 25*) se observa que estas bandas son más anchas y se han desplazado a longitudes de onda menores. Tal como indica la bibliografía, esto es debido a la presencia de grupos catecol libres no unidos a la superficie^{47, 48}, lo que está de acuerdo con las micrografías SEM y los análisis EDS.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Esta asignación viene avalada por las bandas de flexión (ν_{OH}) $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ y de deformación (δ_{OH}) $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$.

Además, se han obtenido micrografías antes y después de hacer el ATR-FTIR, que se muestran en la *figura 36*, donde se puede ver que algo del recubrimiento se desprende pero es suficientemente resistente como para obtener un espectro.

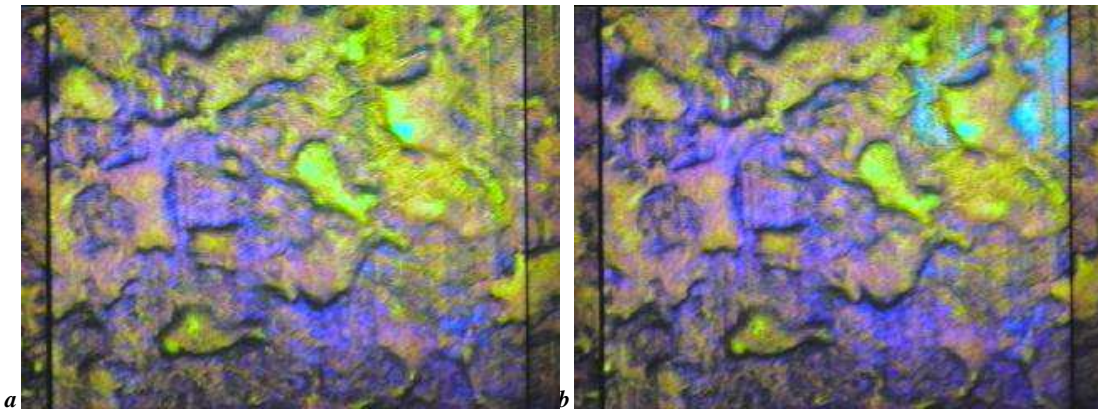


Figura 36. a) Micrografía antes de hacer el espectro ATR-FTIR del recubrimiento de polidopamina de la placa de acero.

b) Micrografía después de hacer el espectro ATR-FTIR del recubrimiento de polidopamina de la placa de acero.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las imágenes ATR-FTIR con un detector FPA (Focal Plain Array) para las bandas 1287 cm^{-1} y 1516 cm^{-1} correspondientes a la polidopamina^{47, 48} pueden verse en la *figura 37*.

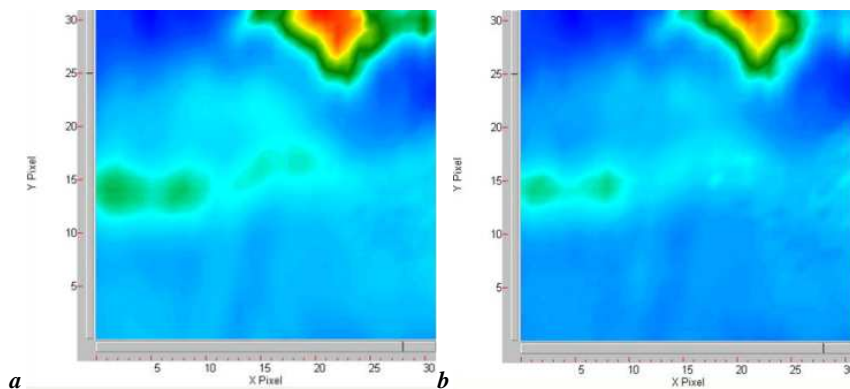


Figura 37. Imagen para la banda a) 1287 cm^{-1} b) 1516 cm^{-1} .

En estas imágenes se confirma que el recubrimiento es más homogéneo que en el caso del uso de oxígeno como oxidante (véase *figura 28*)

4. Conclusiones

CONCLUSIONES

Las conclusiones obtenidas al término de esta investigación son las siguientes:

1. Se ha conseguido un recubrimiento mecánicamente resistente empleando oxígeno del aire como oxidante modificando los procedimientos descritos en la bibliografía incorporando el tratamiento con ultrasonidos en cada ciclo.
2. Se ha conseguido un recubrimiento mecánicamente resistente reduciendo drásticamente el tiempo requerido para su obtención mediante el empleo de peroxodisulfato sódico en medio básico.

5. Bibliografía

1. Haeshin Lee, Shara M. Dellatore, William M. Miller, Philip B. Messersmith. *Science*. **2007**, 318, 426-430.
2. VincentBall, Doriane Del Frari, Marc Michel, Marcus J. Buchler, ValérieToniazzo, Manoj K. Singh, JoseGracio, David Ruch. *Bio.Nano. Sci.* **2012**, 2, 16-34.
3. Fei Yu, Shougang Chen, Yan Chen, Houmin Li, Lejiao Yang, Yuanyuan Chen, Yansheng Ying. *J. Mol. Struct.* **2010**, 982, 152-161.
4. Juanjuan Feng, Min Sun, Lili Xxu, Jubai Li, XiaLiu, ShengxiangJiang. *J. Sep. Sci.***2011**, 34, 2482-2488.
5. Juanjuan Feng, Min Sun, Lili Xu, XiaLiu, ShengxiangJiang. *Journal of Chromatography A*. **2011**, 1218, 3601-3607.
6. Carrie E. Brubaker, Philip B. Messersmith. *Langmuir*. **2012**, 28, 2200-2205.
7. Sung Ming Kang, Nathaniel S. Hwang, Jihyeon Yeom, Sung Young Park, Philip B. Messersmith, Insung S. Choi, Robert Lnager, Daniel G. Anderson, Haeshin Lee. *AdvancedFunctionalMaterials*.**2012**, 22, 2949-2955.
8. Ligia Pereira Bré, YuZheng, Ana Paula Pêgo, Wenxin Wang. *BiomaterialsScience*. **2012**. 1, 239-253.
9. Qiang Wei, Fulong Zhang, Jie Li, Beija Li, Changssheng Zhao. *PolymerChemistry*.**2010**, 1, 1430-1433.
10. FalkBernsmann, VincenteBall, FrédéricAddiego, ArnaudPponche, Marc Michel, José Joaquin de Almeida Gracio, ValérieToniazzo, David Ruch. *Langmuir*.**2011**, 27, 2819-2825.
11. Hakan Ceylan, Mustafa Urel, Turan S. Erkal, Ayse B. Tekinay, Aykutlu Dana, Mustafa O. Guler. *Advanced funct mater*.**2012**, 10.1002/adfm.201202291
12. Daniel R. Dreyer, Daniel J. Miller, Benny D. Freeman, Donald R. Paul, Christopher W., Biel Awski. *Langmuir*.**2012**, 28, 6428-6435.
13. Patente WO 2008/049108 A1. Surface-independent, surface-modfying, multifunctional coatings and applications thereof.
14. Hui Li, DafuGui, HaoyuanCai, Lulu Zhang, Xing Chen, Jianhai Sun, Yapeng Chao. *Biosensors and Bioelectronics*.**2013**, 41, 809-814.
15. Martin E. Lyngge, Rebecca van der Westen, Almar Postma, Brigitte Städler. *Nanoscale*. **2011**, 3, 4916-4928.
16. Kim E. Sapsford, Ww. Russ Algar, Lorenzo Berti, Kelly Boeneman, Gemmil Brendan, j. Casey, Eunkeu Oh, Michael H. Stewart, Igor L. Mendintz. *Chemical Reviews*. **2013**, 113 (3), 1904-2074
17. Jiu-Ju Feng, Pei-Pei ZHANG, Ai-Jum Wang, Qi-Chen Liao, Jun-Lan Xi, Jian-Rong Chen. *New J. Chem*.**2012**, 36, 148-154.

18. Tal Shalev, Anna Gopin, Michael Bauer, Robert W. Stark, Shai Rahimipour. *J. Mater Chem.* **2012**, 22, 2026-2032
19. EunKyungJeon, Eunyong Seo, Eunhee Lee, Wonoh Lee, Moon-KwangUm, Byeong-Su Kim. *Chem Commun.***2013**,49, 3392-3394.
20. Emilie Faure, Philippe Lecomte, Sandrine Lenoir, Christelle Vreuls, Cécile van De Weerd, Catherine Archambeau, Joseph Martial, Christine Jérôme, Anne-Sophie Duwez, Christophe Deteremblemur. *J. Mater Chem.***2011**, 21, 7901
21. Bruce P. Lee, Jeffrey L. Dalsin, Philip B. Messersmith. *Biomacromolecules.* **2002**, 3, 1038-1047.
22. Anna Gulkowska, Martin Krauss, Daniel Rentsch, Juliane Hollender. *Environmental Science and Technology.* **2012**, 46, 2102-2111.
23. Jeony A. Nam, Abdullah-Al-Nahain, Sung Min Kim, Insik In, Sung Young Park. *Acta Biomaterials.***2013**, 10, 1016.
24. Lei Lu, Quant-Li Li, Manfred F. Maitz, Jian-Long Chen, Nan Huang, J. Biome. *Mater Res Part A.***2012**, 100A, 2421-2430.
25. Peng Kai Qi, Manfred F. Maitz, Nan Huang. *Surface and coating technology.***2013**, 10, 1016.
26. Chen Yuan Yuan, Chen Shou Gang, Chen Yan, Song Xian Wang, Xu Feng Zhen. *Sci China Tech Sci.* **2012**, 55, 1527-2534.
27. Yansheng Ying, Fei Yu, Shougang Chen, Houmin Lli, Lejiao Yang. *Thin Solid Films.***2012**, 520, 4990-4995.
28. Emilie Faure, Emilie Halusiak, Fabrice Farina, Nicoletta Giamblanco, Cécile Motte, Mireille Poelman, Catherine Archambeau, Cécile van De Weerd, Joseph Martial, Christine Jérôme, Anne-Sophie Duwez, Christophe Detremblemur. *Langmuir.* **2012**, 28, 2971-2978.
29. Li Jie Duan, Min Ji Kim, Ying Liu, Jiheung Kim, Dong June Chung. *Macromolecular Research.***2012**, 20, 117-120.
30. Michinari Kohri, Hiroto Kohima, Yoshihiro Shinoda, Mitsuaki Yamanchi, Shiki Yagai, Takashi Kojima, Tatsuo Taniguchi, Keiki Kishikawa. *Polymer Chemistry.* **2013**. 4, 2696–2702
31. Manthiriyappan Suresh Kumar, Pin-Ni Lee, Cheng-Kang Lee. *RSC Advances.* **2012**, 2, 5127-5129.
32. Min Zhang, Xihao Zhang, Xiwen He, Lnanxing Chen, Yukui Zhang. *Nanoscale.* **2012**, 4, 3141-3147.
33. Liping Yang, Wu Aik Yee, Si Lei Phua, Junhua Kong, Hui Ding, Jung Wei Cheah, Xuehonglu. *RSC adv.* **2012**, 2, 2208-2210.

34. HongyanLiu, PinxianXxi, GuoqiangXie, YanjunShi, FengpingHhow, LiangHhwang, FenjuanChen, ZhengzhiZeng, ChangweiShao, Jun Wang. *The Journal Of PhysicalChemistry C*. **2012**, 116, 3334-3341.
35. Bocheng Zhu, Steve Edmonson. *Polymer*.**2011**, 52, 2141-2149.
36. HakanCeylan, Ayse B. Tekinay, Mustafa O. Guler. *Biomaterials*. **2011**, 32, 8797-8805.
37. Bruce P. Lee, P.B. Messersmith, J.N. Israelachvili, J.H. Waite. *AnnualReviewsMatter Res*.**2011**, 41, 99-132
38. Falk Bernsmann, Jean-Claude Voegel, Vincent Ball. *Electrochemical Acta*. **2011**, 56, 3914-3919.
39. NielsHolten-Andersen, Matthew J. Harrington, HenrikBirkedal, Bruce P. Lee, P.B. Messersmith, Kayee C. Lee, J. Herbert Waite. *PNAS*. **2011**, 28, 2651-2655.
40. D. Nicholls. "Iron", chapter 40, pg 979 en *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1973.
41. Nicola F. Dell Vecchia, Roberto Avolio, Michelle Alfe, Maria E. Errico, Alessandra Napolitano, Merco d'Ischia. *Advfunct mater*. **2013**, 23, 1331-1340.
42. Mary J. Sever, Jonathan J. Wilker. *Dalton. Trans*.**2006**, 813-822.
43. Ru-Ping Liang, Xiang Ying Meng, Chun-Ming Liu, Jian-Ding Qim. *Electrophoresis*.**2011**, 32, 331-334.
44. Mulin Ma, Houting Liu, JingkunXu, Yuzhen Li, Yiquin Wan. *J. PhysChem C*. **2007**, 11, 6889-6896.
45. Edward J. Llnad, Christopher A. Ramsden, Patrick A. Riley, GnanamolyYoganathan. *PigmentCell Res*.**2003**, 16, 397-406
46. Doyle G. Graham, Peter W. Jeffs. *J. BiolChem*. **1977**, 16, 5729-5734.
47. Martin Müller, Bernd Kessler. *Langmuir*.**2011**, 27, 12499-12505.
48. Luigi Petrone*Advances in Colloid and Interface Science* .**2013**, 195-196, 1-18.

6. Apéndice

ABREVIATURAS

- **TRIS:** tris(hidroximetil)aminometano
- **SEM:** Microscopía electrónica de barrido
- **EDS:** Espectroscopía de energía dispersa de rayos X
- **ATR-FTIR:** Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada
- **Detector FPA:** Detector Focal PlainArray, detector de matriz de plano focal.