



Universidad de Oviedo

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA
FACULTAD DE QUÍMICA

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**RECUBRIMIENTO DE ACERO MEDIANTE
DERIVADOS DEL ÁCIDO TÁNICO**

**JAVIER CALLEJA GARCÍA
JULIO 2014, OVIEDO**

Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

Trabajo Fin de Máster Curso 2013-2014

D. **Javier Calleja García**, Licenciado en Química, ha realizado la memoria titulada **“RECUBRIMIENTO DE ACERO MEDIANTE DERIVADOS DEL ÁCIDO TÁNICO”** 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 2013-2014.

Oviedo, Julio 2014

Fdo. : Javier Calleja García

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 Marta Prado García del grupo del Dr. Manuel Miranda Martínez del Instituto Tecnológico de Materiales de Asturias, con quienes se mantiene una activa colaboración.

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN	7
2.- PARTE EXPERIMENTAL	15
2.1.- Materiales y Reactivos.	16
2.2.- Instrumentación.	16
2.3.- Métodos de Limpieza y Recubrimiento.	17
2.4.- Recubrimiento de placas de acero comercial (Leroy Merlin) mediante una disolución “estándar” de FeCl ₃ y ácido tánico en medio básico.	19
2.5.- Recubrimiento de placas de acero comercial (Leroy Merlin) mediante una disolución de ácido tánico 3,527 x 10 ⁻⁴ M (0,6 mg/ml).	19
2.6.- Recubrimiento de placas de acero comercial (Leroy Merlin) mediante una disolución “estándar” de FeCl ₃ y ácido tánico.	20
2.7.- Recubrimiento de placas de acero comercial (Leroy Merlin) mediante una disolución “estándar” de FeCl ₃ y ácido tánico seguida de una inmersión en una amina.	20
2.8.- Recubrimiento de placas de acero comercial (Leroy Merlin) con oleilamina.	20
2.9.- Recubrimiento de placas de acero al manganeso mediante una disolución “estándar” de FeCl ₃ y ácido tánico.	21
2.10.- Recubrimiento de placas de acero al manganeso mediante una disolución “estándar” de FeCl ₃ y ácido tánico seguida de una inmersión en una amina.	21
2.11.- Recubrimiento de placas de acero al manganeso con oleilamina.	21
3.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS	22
3.1.- Tratamiento de las placas de acero comercial (Leroy Merlin) con una disolución de ácido tánico conteniendo Fe ⁺³ en medio básico.	23
3.2.- Tratamiento de las placas de acero comercial (Leroy Merlin) con una disolución de ácido tánico.	24
3.3.- Tratamiento de las placas de acero comercial (Leroy Merlin) con una disolución “estándar” de FeCl ₃ y ácido tánico.	25
3.4.- Tratamiento de las placas de acero comercial (Leroy Merlin) con una disolución “estándar” de FeCl ₃ y ácido tánico, seguida de una inmersión en una alquilamina.	31

3.5.- Tratamiento de las placas de acero comercial (Leroy Merlin) con oleilamina.	36
3.6.- Tratamiento de las placas de acero al manganeso con una disolución “estándar” de FeCl ₃ y ácido tánico.	39
3.7.- Tratamiento de las placas de acero al manganeso con una disolución “estándar” de FeCl ₃ y ácido tánico, seguida de una inmersión en una alquilamina.	41
3.8.- Tratamiento de las placas de acero al manganeso con oleilamina.	43
4.- CONCLUSIONES	46
5.- BIBLIOGRAFÍA	48

1.-INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevas estrategias sencillas y versátiles de recubrimiento de superficies mediante películas delgadas tiene un gran interés científico puesto que contribuye al avance en el diseño de materiales y a sus aplicaciones. Sin embargo, se conocen pocos métodos que, de un modo general, sirvan para revestir sustratos de diferente composición, tamaño, forma, y estructura. ¹

Nuestro grupo de investigación lleva algún tiempo dedicado al recubrimiento de diversas superficies con distintos tipos de polímeros y copolímeros. ^{2,3}

En el curso pasado, el licenciado J. Carrasco Rodríguez desarrolló en nuestro laboratorio un procedimiento para recubrir acero con polidopamina. ⁴ Dado que este método requería un periodo mínimo de 4 horas, parecía conveniente encontrar otro proceso que fuera más rápido y que cumpliera los mismos objetivos.

Recientemente, se han descubierto nuevos métodos de revestimiento de múltiples sustratos, incluyendo el acero, usando una película formada a partir de ácido tánico (Véase Figura 1) y iones Fe^{+3} . ^{1,5}

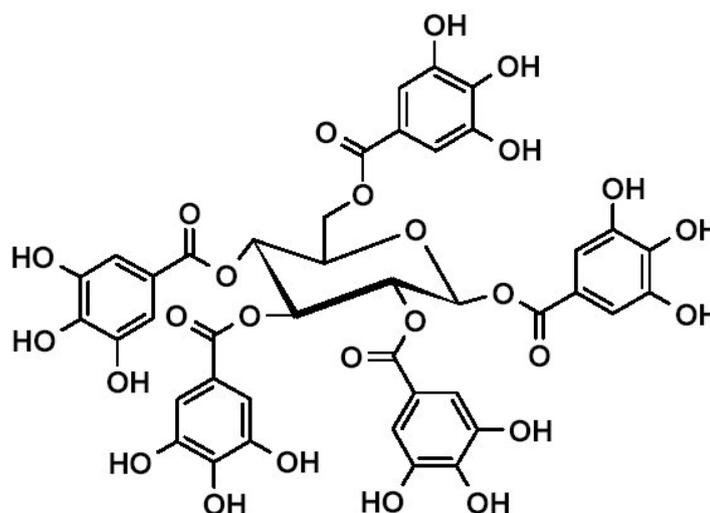


Figura 1. Estructura del ácido tánico.

El empleo de polifenoles (especies con unidades benceno con más de dos sustituyentes OH) en el recubrimiento de acero se debe a la tendencia de los catecoles a unirse fuertemente a los metales de la superficie en sustratos muy diversos a través de interacciones covalentes.⁶

La disolución de partida se obtiene disolviendo cloruro de hierro (III) en una disolución de ácido tánico en agua, que adquiere un color azul oscuro.¹

Dado que el ácido tánico es un polifenol con muchos grupos catecol el color azul es, sin duda, debido a la formación de un complejo de hierro (III) con dos ligandos catecolato.^{1, 7} (Véase Figura 2. El grupo R(C₆H₂)(OH)₃ representa un fragmento del ácido tánico)

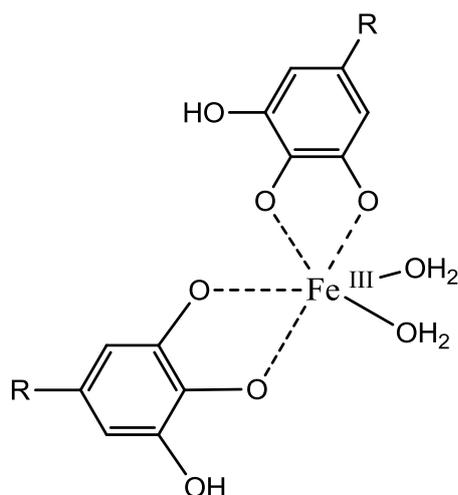


Figura 2. Estructura del complejo bis(tanato) ferrato (III), [Fe(tanato)₂(H₂O)₂]⁻.

La reactividad de los grupos catecol con iones Fe⁺³ es más bien compleja y ha sido estudiada con cierto detalle.

Así, se ha encontrado que el Fe^{+3} puede formar con los grupos catecol hasta tres complejos diferentes, con uno, dos, o tres ligandos catecolato, dependiendo del pH del medio. (Véase Figura 3 para el caso del ácido tánico) ^{1, 7, 8} Los tres compuestos de coordinación son fácilmente identificables a simple vista por su color, incoloro, azul, y rojo respectivamente, ¹ aunque otros investigadores atribuyen un color verde al monocomplejo, además de otros intervalos de pH diferentes a los que se muestran en la Figura 3 para los distintos compuestos de coordinación que se pueden formar. ⁷ Se entiende que las posiciones vacantes en la esfera de coordinación del hierro están ocupadas por moléculas de agua, que en la Figura 3 se han omitido por claridad.

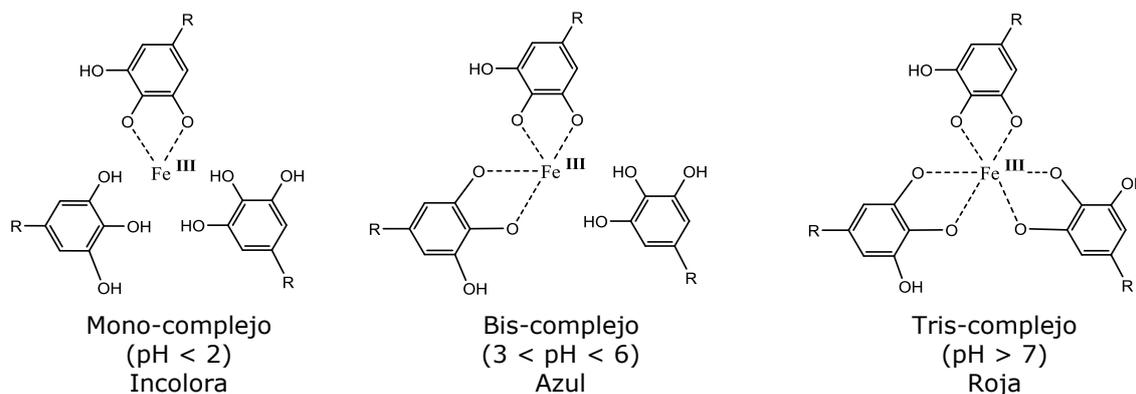


Figura 3. Formación de complejos de hierro (III) con catecoles y color de las disoluciones resultantes. El grupo $\text{R}(\text{C}_6\text{H}_2)(\text{OH})_3$ representa un fragmento del AT.

También se ha descubierto ^{9, 10, 11} que a $\text{pH} \leq 5$ el hierro (III) puede oxidar a los grupos catecol a quinonas. Estas pueden interaccionar con otros catecoles para dar dímeros. Eventualmente, si el proceso de oxidación/dimerización se repitiera, se podría llegar a la formación de un polímero, tal como se muestra en la Figura 4. La reducción del hierro (III) se puede detectar por la adición de una ligera cantidad de fenantrolina que hace que la disolución se torne rojiza debido a la formación de un complejo de phen con hierro (II). ⁹

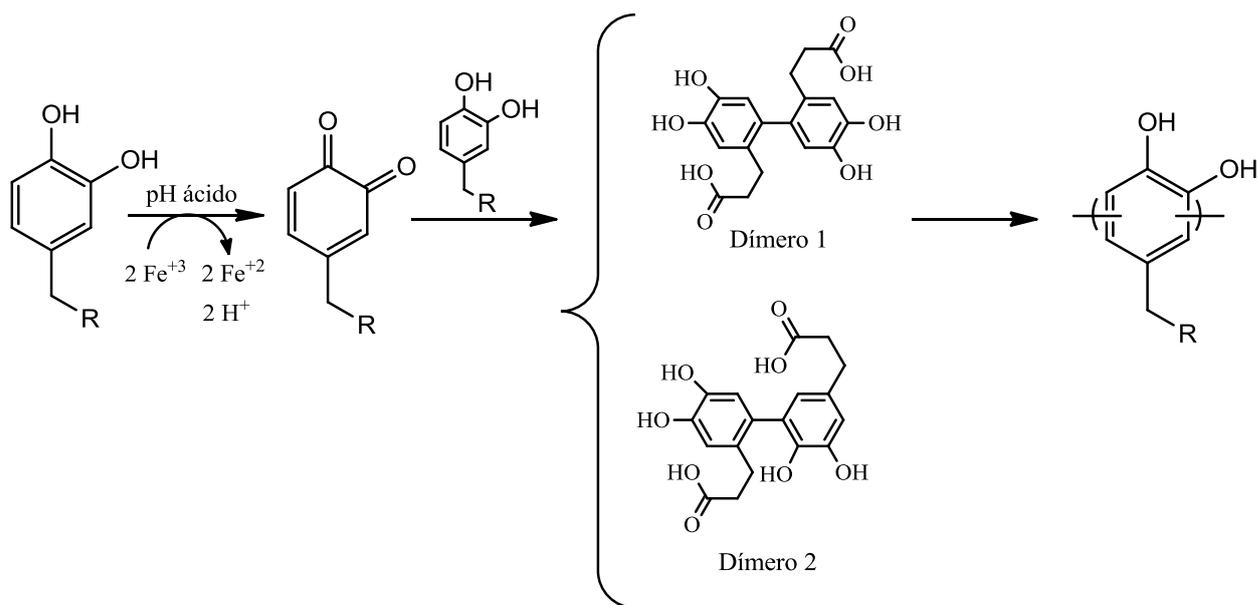


Figura 4. Proceso de oxidación de catecol a quinonas con posterior dimerización.

En todo caso, al estudiar el recubrimiento de distintas superficies con disoluciones de ácido tánico y hierro, se ha descubierto que al incrementar la concentración de Fe^{+3} aumenta progresivamente el espesor de la película obtenida. ¹ (Véase Figura 5)

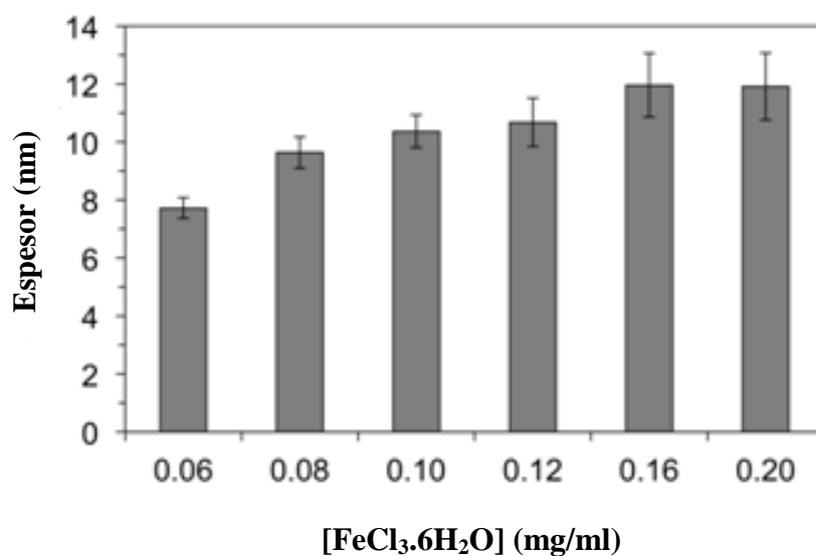


Figura 5. Influencia de la concentración de Fe^{+3} en el espesor de la película. Tomada de la Ref 1 (Fig S9).

En cambio, la concentración de ácido tánico apenas influye en el grosor del revestimiento (como se puede apreciar en la Figura 6) por lo que se puede añadir en exceso al preparar la disolución.¹

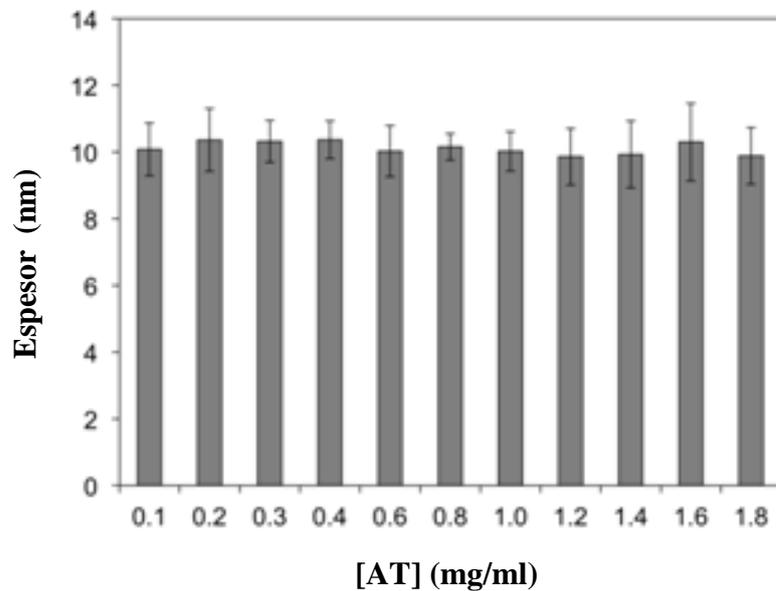


Figura 6. Influencia de la concentración de ácido tánico en el espesor de la película. Tomada de la Ref 1 (Fig S10).

Así mismo, se ha encontrado que el espesor de la película preparada crece al aumentar el número de ciclos de recubrimiento aplicados, tal como se muestra en la Figura 7.¹

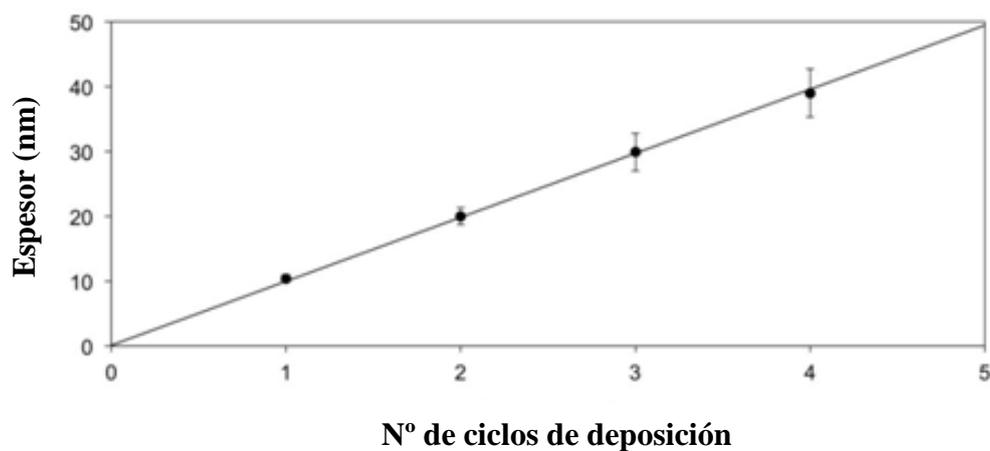


Figura 7. Influencia del número de ciclos en el espesor de la película. Tomada de la Ref 1 (Fig S7).

Debe resaltarse que este método debido a su rapidez, facilidad, bajo coste, y citotoxicidad insignificante, además de su respuesta en función del pH, es potencialmente útil en aplicaciones biomédicas y medioambientales. ^{1, 5}

En otras publicaciones también se ha descrito el empleo de distintos polifenoles para revestir sustratos diferentes, en particular acero oxidado ¹² y acero inoxidable ¹³, pero su modo de actuar es poco conocido. Con todo, en el primer caso, se descubrió que se formaba sobre el acero una capa externa de “tanato férrico” agrietada, que a la larga resultaba ineficaz para evitar la corrosión. ¹²

A la vista de lo expuesto previamente, decidimos recubrir acero comercial comprado en unos grandes almacenes (Leroy Merlin) siguiendo el método descrito en la bibliografía, ¹ y comprobar a continuación si el acero así revestido podría resistir la oxidación al ser sumergido en agua mQ en un vaso abierto al aire.

Lo más atractivo del procedimiento descrito en el *Science* ¹ es que el recubrimiento se logra de una forma muy rápida, pero teniendo en cuenta que el “tanato férrico” no parecía muy eficaz contra la corrosión, ¹² se pensó modificar el método original añadiendo un paso más, sumergir las placas ya recubiertas con la disolución de AT y Fe (III) en una alquilamina líquida.

Aunque las aminas tienen poca afinidad por el hierro (III), ¹⁴ se espera que las moléculas de agua de los complejos $[\text{Fe}(\text{tanato})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ que están en la superficie acaben siendo desplazadas por moléculas RNH_2 al ponerse en contacto con las aminas puras en estado líquido. (Véase Figura 8) De este modo, las propiedades mecánicas de la película quedarían alteradas (quizás con una menor propensión a resquebrajarse). Luego, al poner en contacto la película de recubrimiento con agua es probable que los ligandos amino fueran sustituidos con dificultad por moléculas de H_2O , dado el carácter hidrófobo de los grupos alquilo de las aminas.

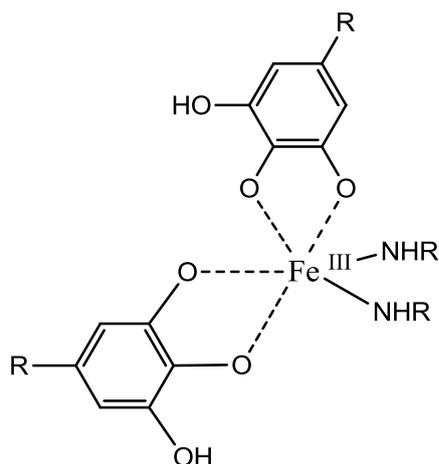


Figura 8. Estructura del $[\text{Fe}(\text{tanato})_2(\text{NHR})_2]$.

Además, las aminas podrían unirse mediante una adición tipo Michael a las quinonas que pudiera haber en la superficie de la película, formadas por la oxidación del hierro (III) a $\text{pH} \leq 5$, lo que haría más hidrófobo al film. (Véase Figura 9)

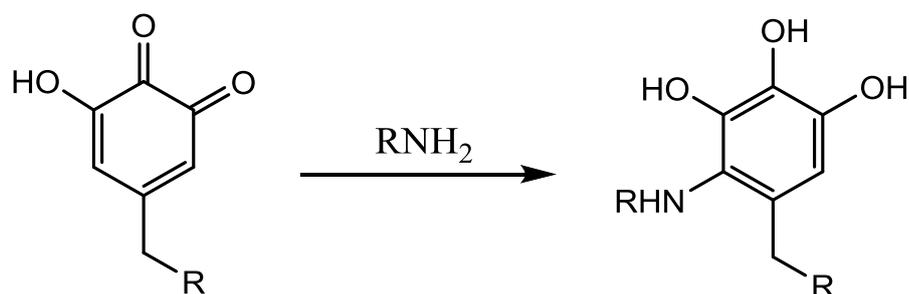


Figura 9. Adición tipo Michael de las aminas a las quinonas.

Finalmente, las aminas podrían unirse a la propia superficie metálica parcialmente oxidada pues las aminas se utilizan como agentes estabilizadores de nanopartículas de óxidos de hierro.^{15, 16, 17}

Las alquilaminas empleadas fueron octilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$), tetrametiletilendiamina ($((\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2)$) y oleilamina ($\text{Cis}-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$). La primera y la tercera son aminas primarias mientras que la segunda puede actuar como quelato entorno al átomo de hierro.

2.-PARTE

EXPERIMENTAL

2.1.- Materiales y reactivos

- ❖ Lámina de acero comercial adquirido en los grandes almacenes Leroy Merlin. Fue cortada en piezas de 1x1 cm en el Departamento de Ingeniería Química por J. M^a. Bertrand Vázquez a quien se agradece su colaboración.
- ❖ Placas del acero al manganeso de 1x1 cm suministradas por el Instituto Tecnológico de Materiales de Asturias (ITMA).
- ❖ Ácido Tánico, $C_{76}H_{52}O_{46}$, *Sigma-Aldrich*, China.
- ❖ Cloruro de hierro (III) hexahidratado, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, *Merck KGaA*, Alemania.
- ❖ Octilamina, $C_8H_{19}N$, *Sigma-Aldrich*, Alemania.
- ❖ N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamina (TMDA), $C_6H_{16}N_2$, *Sigma-Aldrich*, Alemania.
- ❖ Oleilamina, $C_{18}H_{37}N$, *Sigma-Aldrich*, Países Bajos.
- ❖ Ridoline 1565 A, *Henkel*.
- ❖ Ridosol HI 1808, *Henkel*.

2.2.- Instrumentación

- ❖ Los espectros de V-UV se han llevado a cabo con un espectrofotómetro Genesys 10S UV-VIS del Departamento de Química Física y Analítica. Su uso fue gentilmente cedido por el profesor José Manuel Costa Fernández a quien se agradece su colaboración.
- ❖ Las imágenes y los microanálisis de las superficies modificadas se han obtenido con un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) MEB JEOL-6100, perteneciente a los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

2.3.- Métodos de Limpieza y Recubrimiento

Dada su procedencia, se ha procurado limpiar cuidadosamente la superficie del acero para eliminar restos orgánicos, siguiendo tres procedimientos diferentes.

Método A

Inicialmente se limpia la pieza de acero con agua y jabón (ayudándose de una esponja). A continuación, tras lavarla con agua destilada, se introduce en un vial con acetona y se somete a ultrasonidos (5 min). Finalmente se seca la placa con aire a presión.

Método B

En primer lugar se sumerge la placa en un vial con acetona, el cual se pone en ultrasonidos (5 min). Tras secarla con aire a presión, se vuelve a sumergir en una mezcla del desengrasante Ridoline 1565 A (20 g/l) y del tensoactivo Ridosol HI 1808 (2g/l), ambos de la casa Henkel, manteniéndose en ultrasonidos (10 min). A continuación, se lava la placa sucesivamente con agua del grifo (1 min) y con agua mQ (30 s). Para finalizar, se vuelve a secar con aire a presión.

Método C

Para empezar, se limpia la placa de acero con agua y el detergente comercial “fairy” (con ayuda de una esponja). A continuación, se aclara con agua destilada, y se sumerge en un vial con acetona, el cual se somete a ultrasonidos (5 min). Para finalizar, se seca la placa con aire a presión.

Métodos de recubrimiento de placas de acero

Para recubrir las placas de acero con los distintos sustratos se sigue siempre el mismo procedimiento, suspendiendo la pieza de un tubo de silicona, que a su vez está sujeto al vial de vidrio mediante un hilo de acero tal como se muestra en la Figura 10. De este modo se asegura que el recubrimiento de la placa sea homogéneo.



Figura 10. Sistema que nos permite la inmersión parcial de la placa en una disolución.

Como medida de precaución todas las pruebas realizadas han sido hechas (al menos) dos veces para asegurar que los resultados sean reproducibles.

ACERO COMERCIAL (Leroy Merlin)

Salvo que se especifique lo contrario, para recubrir las placas de acero se empleará una disolución de ácido tánico $3,527 \times 10^{-4}$ M (0,6 mg/ml) a la que se ha añadido posteriormente $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para que la concentración final de hierro sea $1,86 \times 10^{-4}$ M (0.05 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ml). Esta disolución, a la que se denominará disolución “estándar”, ha de prepararse bajo nitrógeno y en esas condiciones puede almacenarse sin cambio aparente durante semanas.

2.4.- Recubrimiento de placas de acero comercial (Leroy Merlin) mediante una disolución “estándar” de FeCl_3 y ácido tánico en medio básico.

En un vial con 5 ml de la disolución estándar de FeCl_3 y ácido tánico, añadimos con una pipeta Pasteur gota a gota una disolución de NaOH 0,1M hasta pH básico. A continuación se realiza la inmersión vertical de la placa (tal como se indica en la Figura 10), secándose seguidamente con aire a presión. Se repite la secuencia inmersión/secado 4 veces más.

2.5.- Recubrimiento de placas de acero comercial (Leroy Merlin) mediante una disolución de ácido tánico $3,527 \times 10^{-4}$ M (0,6 mg/ml).

Se realiza la inmersión vertical de la placa en un vial conteniendo 5 ml de una disolución de ácido tánico $3,527 \times 10^{-4}$ M (0,6 mg/ml) durante 1 minuto. Luego se extrae la placa y se seca con aire a presión. Se repite la secuencia inmersión/secado 4 veces más.

2.6.- Recubrimiento de placas de acero comercial (Leroy Merlin) mediante una disolución “estándar” de FeCl_3 y ácido tánico.

Se realiza la inmersión vertical de la placa en un vial conteniendo 5 ml de la disolución estándar de FeCl_3 y ácido tánico durante 1 minuto. Luego se extrae la placa y se seca con aire a presión. Se repite la secuencia inmersión/secado 4 veces más.

2.7.- Recubrimiento de placas de acero comercial (Leroy Merlin) mediante una disolución “estándar” de FeCl_3 y ácido tánico seguida de una inmersión en una amina.

Se realiza la inmersión vertical de la placa en un vial conteniendo 5 ml de la disolución estándar de FeCl_3 y ácido tánico durante 1 minuto. Luego se extrae la placa y se seca con aire a presión. Se repite la secuencia inmersión/secado 4 veces más. A continuación, se lleva a cabo la inmersión vertical de la placa recubierta en un vial con una amina (10 min), secándose seguidamente con aire a presión.

Las aminas empleadas han sido octilamina, tetrametiletilendiamina (TMDA) y oleilamina.

2.8.- Recubrimiento de placas de acero comercial (Leroy Merlin) con oleilamina.

Se realiza la inmersión vertical de la placa en un vial con 5 ml de oleilamina durante aproximadamente 10 minutos, secándose seguidamente con aire a presión.

ACERO AL MANGANESO

2.9.- Recubrimiento de placas de acero al manganeso mediante una disolución “estándar” de FeCl₃ y ácido tánico.

Se realiza la inmersión vertical de la placa en un vial conteniendo 5 ml de la disolución estándar de FeCl₃ y ácido tánico durante 1 minuto. Luego se extrae la placa y se seca con aire a presión. Se repite la secuencia inmersión/secado 4 veces más.

2.10.- Recubrimiento de placas de acero al manganeso mediante una disolución “estándar” de FeCl₃ y ácido tánico seguida de una inmersión en una amina.

Se realiza la inmersión vertical de la placa en un vial conteniendo 5 ml de la disolución estándar de FeCl₃ y ácido tánico durante 1 minuto. Luego se extrae la placa y se seca con aire a presión. Se repite la secuencia inmersión/secado 4 veces más. A continuación, se lleva a cabo la inmersión vertical de la placa recubierta en un vial con una amina (10 min), secándose seguidamente con aire a presión.

Las aminas empleadas han sido octilamina, tetrametiletilendiamina (TMDA) y oleilamina.

2.11.- Recubrimiento de placas de acero al manganeso con oleilamina.

Se realiza la inmersión vertical de la placa en un vial con 5 ml de oleilamina durante aproximadamente 10 minutos, secándose seguidamente con aire a presión.

3.-DISCUSIÓN DE **RESULTADOS**

ACERO COMERCIAL (Leroy Merlin)

Aunque en la bibliografía,¹² se describe que al intentar recubrir la superficie de acero con una disolución de ácido tánico (AT) y Fe^{+3} se forma una capa de tanato de hierro resquebrajada, que no evita la oxidación del sustrato de manera eficaz, parecía oportuno repetir el procedimiento ya descrito, fundamentalmente por tener un punto de partida con el cual comparar.

3.1.- Tratamiento de las placas de acero comercial (Leroy Merlin) con una disolución de ácido tánico conteniendo Fe^{+3} en medio básico.

Inicialmente se trató de recubrir el acero utilizando una disolución de ácido tánico y hierro en medio básico, que había sido empleada para recubrir superficies de distintos sustratos.¹

En particular, se sumergieron las piezas de acero en una disolución de AT $3,527 \times 10^{-4}$ M (0,6 mg/ml) a la que se añadió posteriormente $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para que la concentración final de hierro sea $1,86 \times 10^{-4}$ M (0,05 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ml) y por último hidróxido sódico 0,1 M (gota a gota hasta alcanzar pH básico que resultó ser de 10). Posteriormente se secaron las placas con aire a presión. Este proceso de inmersión y secado se repitió cuatro veces más.

La razón de repetir el ciclo 5 veces es que el espesor de las películas de ácido tánico y Fe^{+3} se puede aumentar simplemente repitiendo el procedimiento de revestimiento rápido.¹

Sin embargo en nuestro caso no se observó ningún recubrimiento, puesto que la pieza permaneció inalterada mientras que la disolución era de color rojo cereza (debido a la presencia de complejos hexacoordinados de hierro (III) con tres grupos catecol en medio básico).¹ Además la placa se oxidó en agua a igual velocidad que una pieza sin recubrir.

Pruebas adicionales llevadas a cabo a concentraciones ligeramente diferentes conducen a idénticos resultados.

3.2.- Tratamiento de las placas de acero comercial (Leroy Merlin) con una disolución de ácido tánico.

A la vista del resultado anterior se pensó recubrir el acero solamente con ácido tánico. Así, se sumergieron las placas en una disolución de AT $3,527 \times 10^{-4}$ M (0,6 mg/ml) y posteriormente se secaron con aire a presión. La muestra se sometió posteriormente a cuatro ciclos más de inmersión/secado.

En este caso, las placas se cubrieron con una capa de color azul. (Ver Figura 11a). Dado que el ácido tánico es incoloro, el color azul probablemente proceda del complejo que forma el Fe^{+3} con dos grupos catecol en medio ácido.^{1, 7} Este hierro provendría, sin ninguna duda, del propio acero, puesto que el color azul no aparece en el primer ciclo inmersión/secado sino en el segundo (y a veces en el tercero). Este resultado, a su vez, es explicable dado el medio ácido de la propia disolución, el carácter quelante del ácido tánico –presencia de muchos grupos catecol- y la naturaleza oxidante de la propia atmósfera ya que el recubrimiento se lleva a cabo al aire.

A continuación se sumergió la placa recubierta en un vial abierto conteniendo agua mQ. Pues bien, al cabo de un día la muestra estaba parcialmente oxidada, como puede verse en la Figura 11b, donde se precian claramente los colores pardos de la herrumbre, principalmente $\text{FeO}(\text{OH})$.¹⁸



Figura 11. a) Placa de acero comercial (Leroy Merlin) recubierta mediante 5 ciclos de inmersión de 1 minuto en una disolución de ácido tánico (0,6 mg/ml) seguida de secado con aire a presión. b) la placa anterior después de 24 horas de inmersión en agua mQ.

3.3.- Tratamiento de las placas de acero comercial (Leroy Merlin) con una disolución “estándar” de FeCl_3 y ácido tánico.

A la vista del resultado anterior se probó a recubrir las placas con ácido tánico y hierro (III). Para ello se preparó una disolución de ácido tánico $3,527 \times 10^{-4}$ M (0,6 mg/ml) a la que se añadió posteriormente $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para que la concentración final de hierro fuera $1,86 \times 10^{-4}$ M (0.05 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$). El pH de la disolución es 3,5 y la proporción Acido Tánico/ Fe^{+3} es 1,90.

Su espectro V-UV (Figura 12a) muestra la banda a 560 nm característica de los complejos $[\text{Fe}(\text{cateolato})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ^{5, 7, 19} que, como se ha indicado anteriormente son de color azul. En nuestro caso se trataría del anión $[\text{Fe}(\text{tanato})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, formado a partir del AT y hierro (III). (Figura 13) A efectos de comparación, al lado se muestra el espectro V-UV del ácido tánico solo. (Figura 12b)

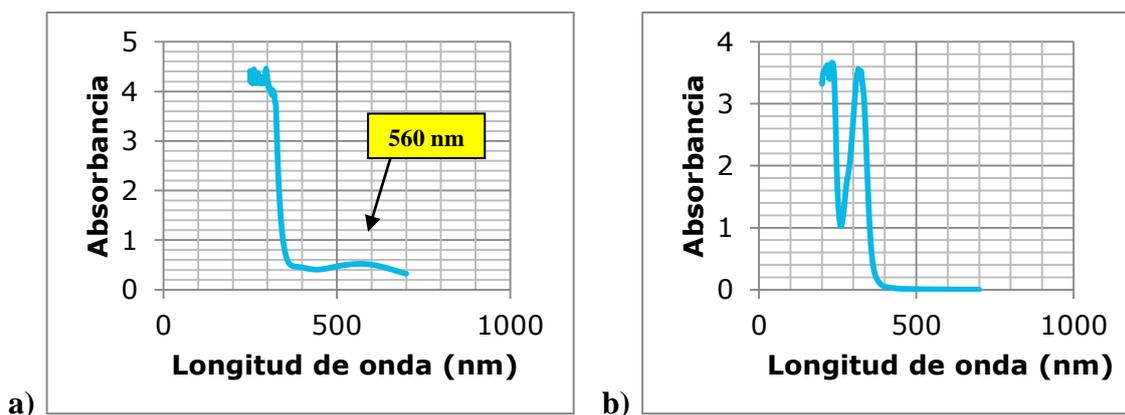


Figura 12. a) ácido tánico con hierro (III). b) ácido tánico.

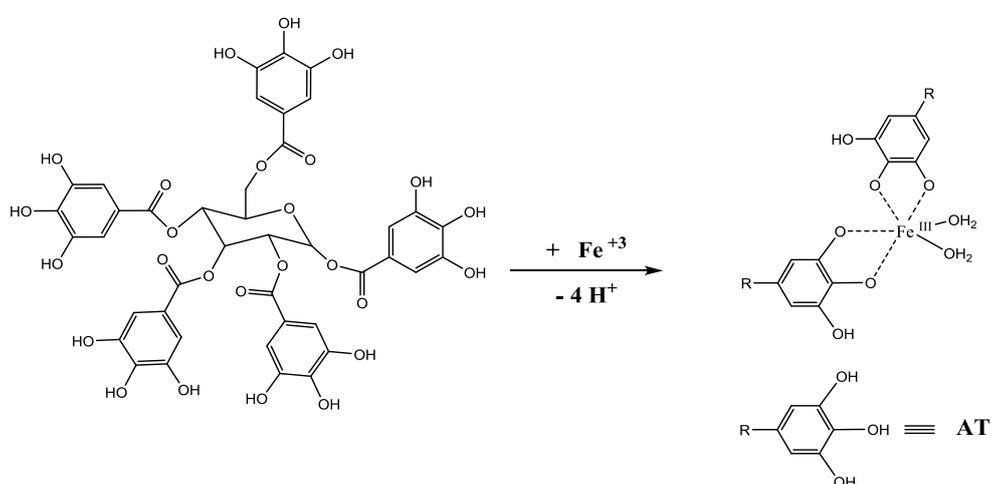


Figura 13. Formación del $[\text{Fe}(\text{tanato})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$.

Dado el pH ácido de la disolución (3,5) cabe la posibilidad de que parte de los iones de hierro (III) oxiden al catecol a quinona reduciéndose a Fe^{+2} . La existencia de hierro (II) se pudo comprobar cualitativamente pues al añadir fenantrolina, la disolución inicialmente azul se torna rojiza.⁹ Eventualmente, la quinona podría reaccionar con algún catecol para formar dímeros (o incluso polimerizar).^{9, 10, 11}

Después de sumergir las placas de acero (Leroy Merlin) en esta disolución de FeCl_3 y ácido tánico y de secarlas con aire a presión (cinco ciclos), se obtuvo un recubrimiento azul que se muestra en la Figura 14a. Tal como puede observarse el recubrimiento a simple vista es completo y bastante homogéneo.

Cuando se altera la proporción de AT/Fe en la disolución de partida, lo que se observa es que las placas no tienen el mismo color azul brillante o que cambian de color en el transcurso de las siguientes 12 horas. Por este motivo, a lo largo de este trabajo solo se ha utilizado la disolución ácido tánico $3,527 \times 10^{-4} \text{ M}$ / $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $1,86 \times 10^{-4} \text{ M}$, a la que de ahora en adelante se la denominará disolución “estándar” de FeCl_3 y ácido tánico.



Figura 14. a) Placa de acero comercial (Leroy Merlin) recubierta mediante 5 ciclos de inmersión de 1 minuto en una disolución de ácido tánico (0,6 mg/ml) y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,05 mg/ml) seguida de secado con aire a presión. b) la placa anterior después de 24 horas de inmersión en agua mQ.

Tal como se indicó en la introducción, la formación de películas con derivados del AT se explica bien por la afinidad de los grupos catecol por todo tipo de superficie.⁶ En la Figura 15 se muestran las diferentes formas de enlace de los catecolatos sobre los átomos de la superficie de un metal u óxido metálico.⁶ La forma de unirse el catecol a los óxidos de metal depende de la naturaleza de los sitios superficiales de adsorción.⁶

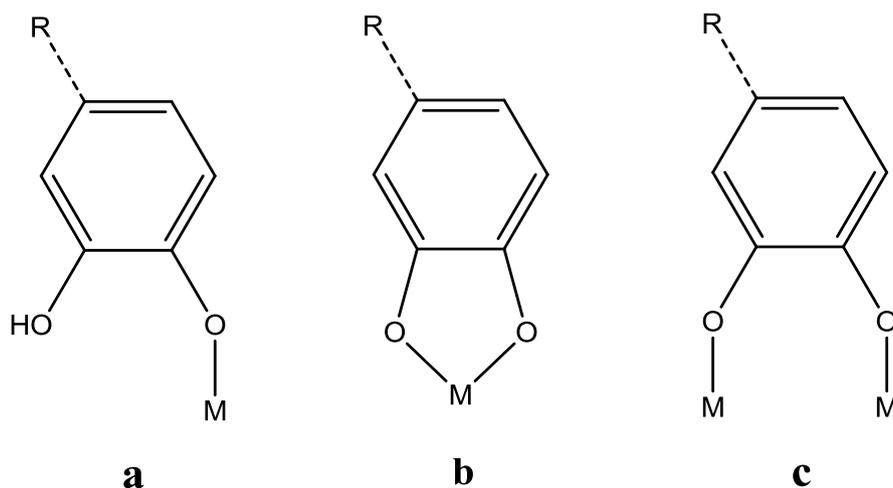
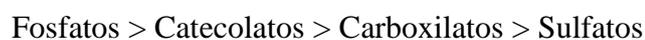


Figura 15. Estructuras moleculares propuestas para la unión de los catecolatos sobre la superficie de un metal en óxidos metálicos: **a)** Complejos Monodentados o Bidentados. **b)** Complejos Mononucleares. **c)** Complejos Binucleares.

En la misma publicación ⁶ se señala que los grupos catecol forman los complejos más estables después de los fosfatos con distintos óxidos metálicos. La escala relativa a la fuerza de enlace sería:



Una vez recubiertas las placas con la disolución señalada, se sumergieron en un vial abierto conteniendo agua mQ comprobándose que al día siguiente, tal como era de esperar, ¹² la muestra estaba parcialmente oxidada, como puede verse en la Figura 14b.

A continuación se tomaron micrografías (SEM) de la placa de acero recubierta con una película azul (tras los cinco ciclos inmersión/secado). Algunas de las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 16.

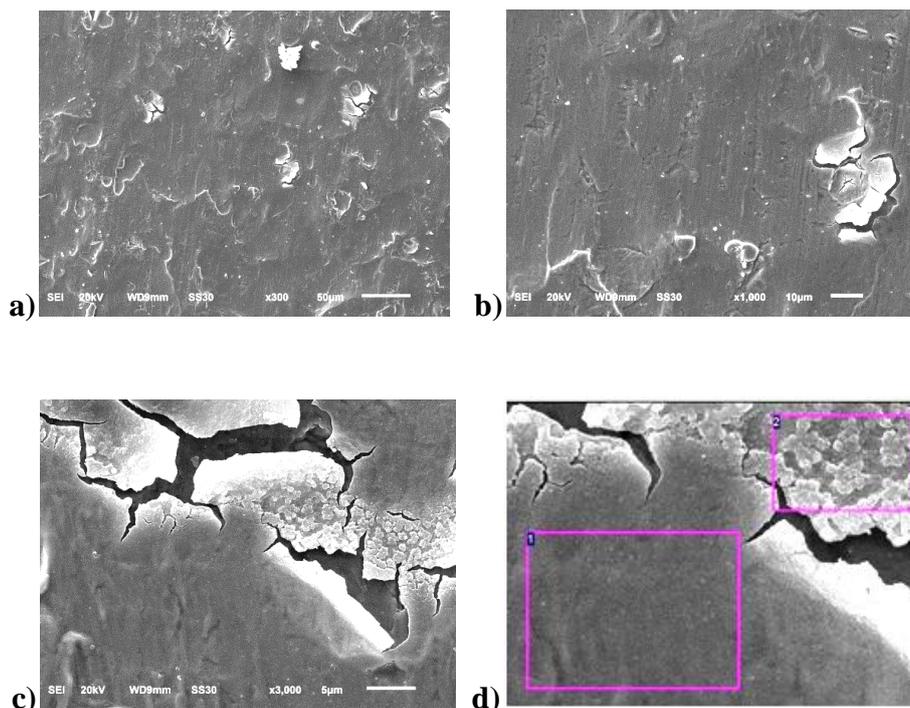


Figura 16. Micrografías de una placa de acero recubierta tras 5 ciclos (1 min/ciclo); **a)** x300, **b)** x1000 **c)** x3000 **d)** x7000 (Microanálisis).

Como puede observarse, la micrografía 16a muestra que el recubrimiento no es perfecto, sino que aparecen zonas donde parece que la película se ha resquebrajado, de acuerdo con lo que se indicaba en la bibliografía.¹² En las siguientes imágenes se puede observar con más detalle la zona donde la película no cubre el sustrato.

Los análisis EDS (Tabla 1) muestran que el recubrimiento contiene un porcentaje elevado de carbono (de 17 a 28%). En realidad el tanto por ciento de carbono no es tan grande como pudiera parecer porque el porcentaje de carbono en los blancos es alto (11-12 %). La proporción tan alta de carbono parece indicar que las muestras están inicialmente contaminadas por materia orgánica. Sin embargo todos los esfuerzos para limpiar el acero mediante los distintos procedimientos detallados en la parte experimental (A, agua y jabón; B, mezcla del desengrasante y del tensoactivo; C, agua y el detergente comercial “fairy”), resultaron infructuosos. Solo en algún caso se llegó al 9% de C.

Espectros	%C	%O	%Si	%S	%Fe	%Total
1	17.40	6.29			76.30	100.00
2	28.19	14.60	0.16	0.18	56.87	100.00

Tabla 1. Análisis elemental de la micrografía 16d.

Volviendo a la figura 14b se puede ver que las imperfecciones en el recubrimiento, esto es la existencia de las grietas detectadas por SEM, no parece ser la causa de la oxidación del acero, ya que la zona oxidada se concentra en los bordes y no en zonas puntuales de la superficie.

Tal como se comentó en la introducción, se decidió modificar el procedimiento del ácido tánico con hierro (III) añadiendo una inmersión adicional de la placa de acero recubierta con la película azul en alquilaminas líquidas. Esto se hizo así con el objeto de que los núcleos de hierro de la película sustituyesen a las moléculas de agua (quinta y sexta posición no ocupadas por los grupos catecol) por octilamina, tetrametiletilendiamina (TMDA) y oleilamina, con lo que se espera alterar las propiedades químicas y físicas de la propia película (con menor propensión a la fractura). Además se esperaba que empleando las aminas escogidas, éstas, hiciesen más hidrófoba a la película y protegiesen mejor al acero.

Por otro lado, si se hubiesen formado grupos quinona (como sugiere la presencia de iones Fe^{+2}), la octil- y la oleilamina podrían reaccionar con las quinonas presentes mediante una reacción de tipo Michael, como se representa en la Figura 9 de la introducción.

Finalmente, como también se comentó en la introducción, las aminas RNH_2 podrían quizás unirse a la superficie oxidada del acero (pues las aminas estabilizan nanopartículas de magnetita), ^{15, 16, 17} evitando así su posterior deterioro.

3.4.- Tratamiento de las placas de acero comercial (Leroy Merlin) con una disolución “estándar” de FeCl_3 y ácido tánico, seguida de una inmersión en una alquilamina.

Tras un proceso repetido (cinco veces) de inmersión de la placa en una disolución “estándar” de FeCl_3 y ácido tánico y secado con aire a presión, se llevó a cabo la inmersión de la placa (ya recubierta de ácido tánico y hierro) en la amina líquida durante un periodo de 10 min, secándose a continuación con aire a presión.

Al finalizar el proceso de revestimiento de la placa, se observa que tras la inmersión en la amina, el azul de la placa ha perdido brillo, como se aprecia en las Figuras 17a, 18a y 19a. El cambio de color puede venir dado por la sustitución de ligandos aquo del complejo original por ligandos amino. De hecho cuando se evapora una disolución de AT/Fe^{+3} “estándar” hasta sequedad, da lugar a un sólido azul, que al añadir unas gotas de octilamina adquiere un tono grisáceo. (Al añadir octilamina a una disolución acuosa de AT y Fe(III) “estándar”, ésta cambia del color azul original al rojo cereza indicando que se ha formado el complejo tris(tanato) ferrato (III), que es el complejo estable a pH básico, lo que se explica porque la adición de la amina sube el pH).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Seguidamente se sumergió la placa recubierta en un vial abierto conteniendo agua mQ comprobándose que, al día siguiente, la muestra protegida con octilamina así como la tratada con TMDA, estaban parcialmente oxidadas, como puede verse en la Figura 17b y en la Figura 18b, respectivamente. Por el contrario, la muestra protegida con oleilamina no presenta ninguna señal de oxidación tras un periodo de 5 semanas en agua como se observa en la Figura 19b.

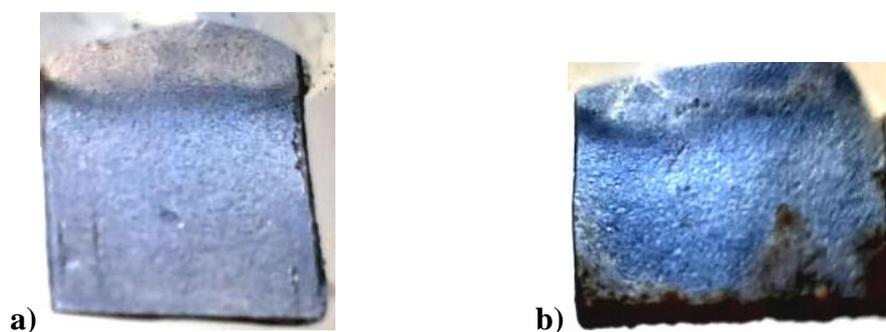


Figura 17. a) Placa de acero comercial (Leroy Merlin) recubierta mediante 5 ciclos de inmersión de 1 minuto en una disolución de ácido tánico (**0,6 mg/ml**) y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**0,05 mg/ml**), y posterior inmersión de 10 minutos en octilamina seguida de secado con aire a presión. b) la placa anterior después de 24 horas de inmersión en agua mQ.

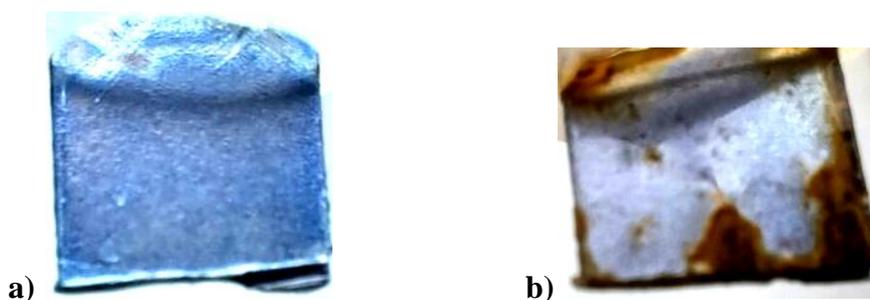


Figura 18. a) Placa de acero comercial (Leroy Merlin) recubierta mediante 5 ciclos de inmersión de 1 minuto en una disolución de ácido tánico (**0,6 mg/ml**) y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**0,05 mg/ml**), y posterior inmersión de 10 minutos en TMDA seguida de secado con aire a presión. b) la placa anterior después de 24 horas de inmersión en agua mQ.

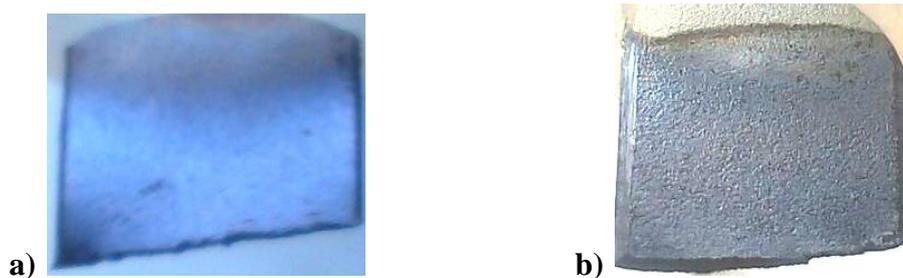


Figura 19. a) Placa de acero comercial (Leroy Merlin) recubierta mediante 5 ciclos de inmersión de 1 minuto en una disolución de ácido tánico (**0,6 mg/ml**) y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**0,05 mg/ml**), y posterior inmersión de 10 minutos en oleilamina seguida de secado con aire a presión. b) la placa anterior después de una semana de inmersión en agua mQ.

A continuación, se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido las piezas de acero recubiertas mediante 5 ciclos inmersión/secado, seguidos de una segunda inmersión de la placa en una amina durante 10 min.

Las Figuras 20, 21 y 22 muestran las micrografías correspondientes a las placas recubiertas con octilamina, TMDA y oleilamina, respectivamente.

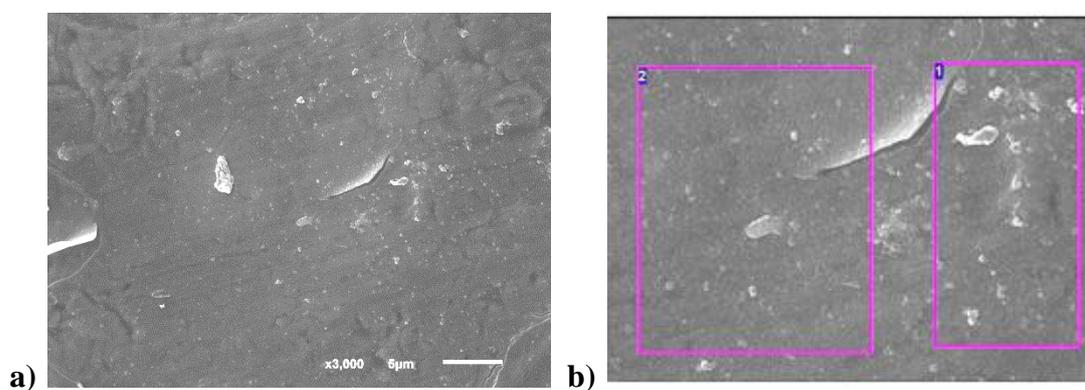


Figura 20. Micrografías de una placa de acero recubierta tras 5 ciclos (1 min/ciclo) y posterior inmersión en octilamina (10 min); a) x3000, b) x7000 (Microanálisis).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Espectro	%C	%O	%Al	%Si	%S	%Fe	%Total
1	20.06	5.86			0.17	73.92	100.00
2	25.18	4.48	0.11	0.19	0.59	69.45	100.00

Tabla 2. Análisis elemental de la micrografía **20b**.

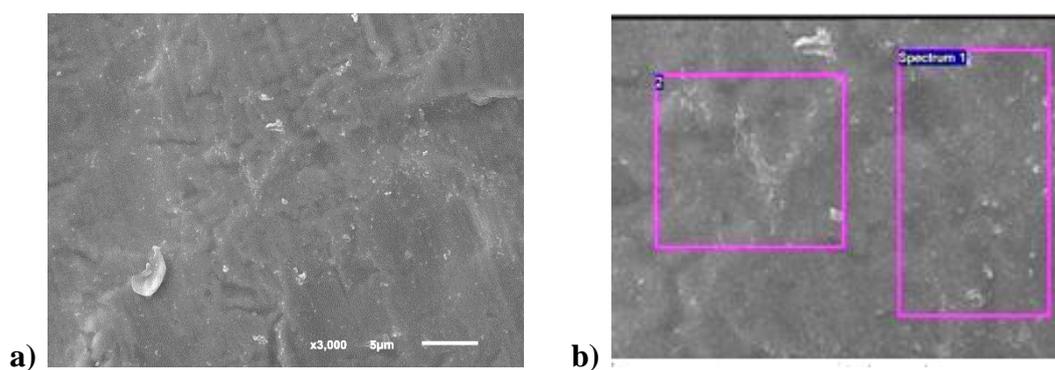


Figura 21. Micrografías de una placa de acero recubierta tras 5 ciclos (1 min/ciclo) y posterior inmersión en TMDA (10 min); **a)** x3000, **b)** x7000 (Microanálisis).

Espectro	%C	%O	%Al	%Si	%S	%Fe	%Total
Spectrum 1	20.23	7.01	0.05		0.20	72.51	100.00
2	23.73	6.21	0.20	0.06		69.80	100.00

Tabla 3. Análisis elemental de la micrografía **21b**.

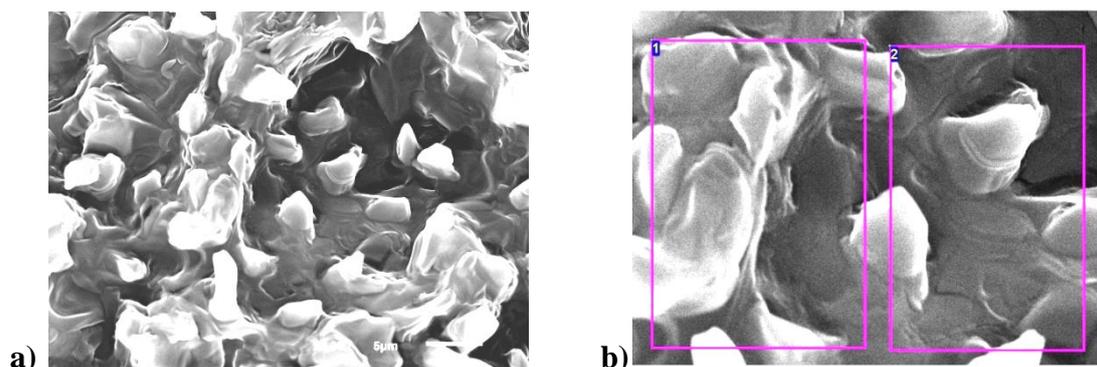


Figura 22. Micrográficas de una placa de acero recubierta tras 5 ciclos (1 min/ciclo) y posterior inmersión en oleilamina (10 min); **a)** x3000, **b)** x7000 (Microanálisis).

Espectro	%C	%O	%Al	%Si	%Fe	%Total
1	95.68	2.27	0.14	0.21	1.69	100.00
2	87.94	7.90	0.26	0.08	3.83	100.00

Tabla 4. Análisis elemental de la micrografía **22b**.

Tanto en las Figuras 20a, 20b, (octilamina) como en las Figuras 21a, 21b, (TMDA) se aprecia que las placas recubiertas con amina presentan un mejor revestimiento que el observado en las placas tratadas solo con ácido tánico y hierro. Las zonas donde la película parece levantarse son menos frecuentes y de tamaño mucho más reducido. Sin embargo la topografía de las placas revestidas con oleilamina es completamente diferente (Figuras 22a, 22b) lo que explica el distinto comportamiento frente al agua.

Los análisis EDS (Véanse Tablas 2, 3 y 4) muestran que el % de carbono de la película está ahora entre el 20 y el 25% en los casos de las placas protegidas con octilamina y TMDA, (frente a un 18% en las placas sin amina) mientras la proporción de carbono es mucho mayor en las placas recubiertas con oleilamina (de 88 a 96%).

Dado el alto porcentaje de carbono observado en las medidas EDS de la placa recubierta inicialmente con la disolución “estándar” de AT y hierro (III) y posteriormente con oleilamina (unido al hecho de que la topografía que muestra la correspondiente micrografía), parece que la oleilamina no se limita a unirse a algunos puntos de la superficie como parecía que ocurría en el caso de la octilamina o TMDA sino que ocupa toda la superficie.

Teniendo en cuenta lo expuesto inicialmente (en la introducción) acerca de que las aminas pueden unirse directamente a óxidos metálicos pensamos probar que pasaría si sumergimos el acero en la propia oleilamina.

3.5.- Tratamiento de las placas de acero comercial (Leroy Merlin) con oleilamina.

Se llevó a cabo la inmersión de una placa en la amina líquida durante un periodo de 10 min, secándose a continuación con aire a presión.

Una vez recubierta la placa con la amina, se sumergió en un vial abierto conteniendo agua mQ comprobándose que, tras un periodo de 5 semanas, la muestra protegida con oleilamina no presenta ninguna señal de haber sido atacada, como se observa en la Figura 23c.

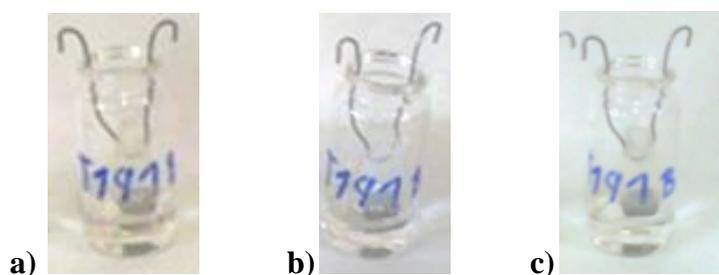


Figura 23. a) Placa de acero comercial Leroy Merlin recubierta mediante una inmersión de 10 minutos en oleilamina seguida de secado con aire a presión: después de 2 horas de inmersión en agua mQ. b) la misma placa después de 3 horas y media de inmersión en agua mQ. c) la placa anterior después de 5 semanas de inmersión en agua mQ.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En las Figuras 24a y 24b, se muestran dos micrografías SEM de las placas recubiertas únicamente con oleilamina en las que se observa una topografía similar a las correspondientes a las Figuras 22a y 22b (disolución “estándar” de FeCl_3 y ácido tánico y oleilamina).

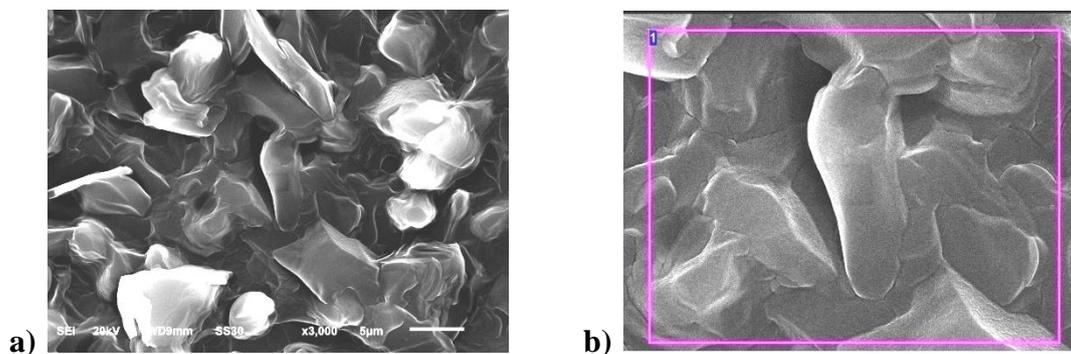


Figura 24. Micrografías de una placa de acero recubierta tras inmersión en oleilamina (10 min); **a)** x3000, **b)** x7000 (Microanálisis).

Además, los análisis EDS de las placas recubiertas por oleilamina muestran que el revestimiento contiene un porcentaje de carbono (83%) próximo al correspondiente a la oleilamina pura (de 80, 81 %). (Véase Tabla 5)

Espectro	%C	%O	%Al	%Si	%S	%Fe	%Total
1	83.45	2.58	0.09	0.02	0.26	13.60	100.00

Tabla 5. Análisis elemental de la micrografía **24b**.

Parece por tanto, que la oleilamina es la responsable de la resistencia del acero a ser oxidado tanto se recubra la placa primero con AT y hierro (III) como si se aplica directamente sobre el acero.

Cabe preguntarse no obstante si existe alguna diferencia en el recubrimiento global de la placa con oleilamina al emplear un método (recubrimiento previo con derivado del AT) u otro (sin recubrimiento previo).

Pues bien, como se puede apreciar en la imagen 25, la micrografía de la placa tratada únicamente con oleilamina 25a parece tener un revestimiento menos homogéneo o más irregular que la correspondiente a la pieza de acero revestida con oleilamina sobre ácido tánico y hierro (III).

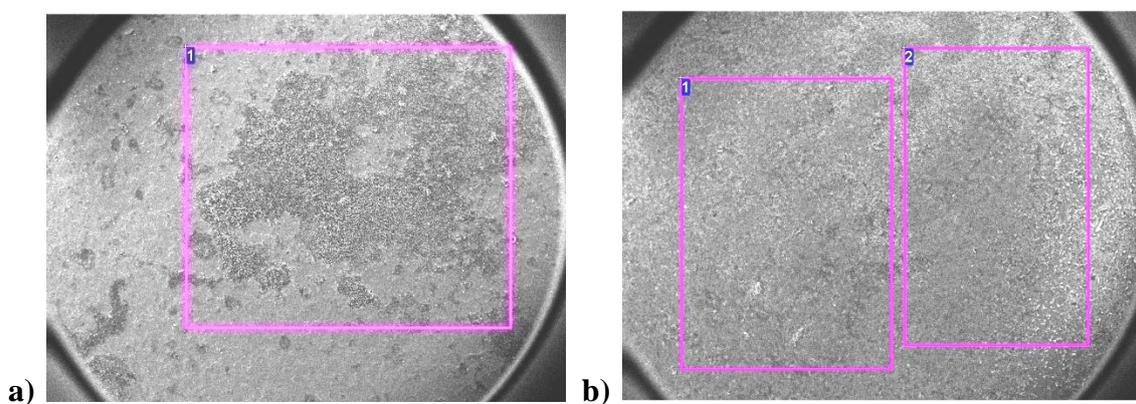


Figura 25. **a)** Micrografía de una placa de acero recubierta tras una inmersión en oleilamina (10 min); x30 (Microanálisis). **b)** Micrografía de una placa de acero recubierta tras 5 ciclos (1 min/ciclo) y posterior inmersión en oleilamina (10 min); x30 (Microanálisis).

Hasta donde nosotros sabemos no hay ningún precedente de acero recubierto con oleilamina.

ACERO AL MANGANESO

El trabajo llevado a cabo con el acero comercial (Leroy Merlin) había presentado una considerable dificultad para obtener blancos con poco carbono, a pesar de los esfuerzos llevados a cabo para limpiarlo concienzudamente. Por ello y por ver si los ensayos realizados con el acero comercial eran extrapolables a otro tipo de aceros se repitieron algunos ensayos empleando placas de acero al manganeso en lugar de acero comercial.

3.6.- Tratamiento de las placas de acero al manganeso con una disolución “estándar” de FeCl_3 y ácido tánico.

Se comprobó en primer lugar que el recubrimiento del acero al manganeso con la disolución “estándar” de AT y Fe^{+3} no es capaz de evitar la oxidación de la placa en agua tal como se puede observar en las fotografías recogidas en la Figura 26.

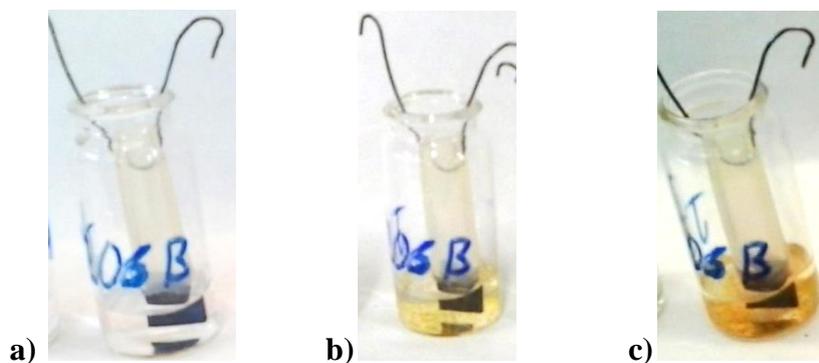


Figura 26. a) Placa de acero al manganeso recubierta mediante 5 ciclos de inmersión de 1 minuto en una disolución de ácido tánico (0,6 mg/ml) y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,05 mg/ml) seguida de secado con aire a presión; recién inmersión en agua mQ. b) la placa anterior después de 24 horas de inmersión en agua mQ. c) la placa anterior después de 43 horas de inmersión en agua mQ.

Sin embargo, las micrografías SEM de las superficies de acero al manganeso tras el tratamiento con AT y hierro (III) mostradas en la Figura 27 indican que el recubrimiento es más homogéneo y que el resquebrajamiento de las películas es claramente menor que cuando se emplea el acero comercial.

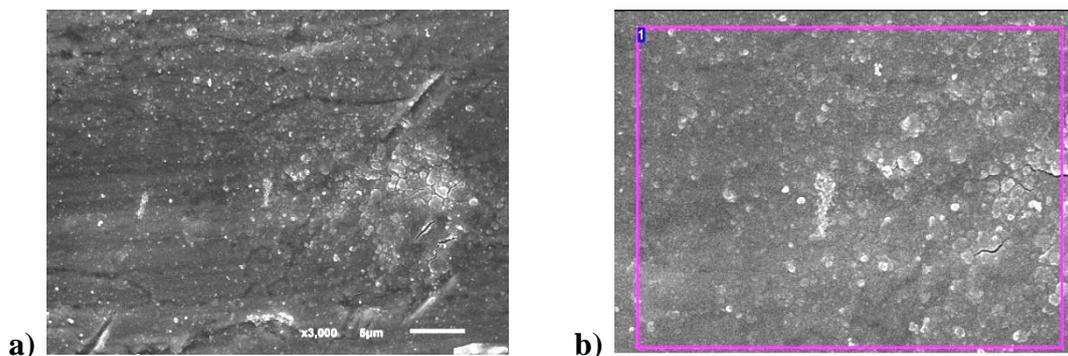


Figura 27. Micrografías de una placa de acero recubierta tras 5 ciclos (1 min/ciclo); **a)** x3000, **b)** x7000 (Microanálisis).

Los análisis EDS (Véase Tabla 6) muestran que el recubrimiento contiene, como era de esperar, un porcentaje de carbono (12%) superior al de los blancos (7-9%) que, no obstante, siguen siendo altos. El que los porcentajes sean relativamente próximos indican sin duda que la película es muy delgada.

Espectro	%C	%O	%Al	%Fe	%Total
1	12.23	5.23	0.24	82.30	100.00

Tabla 6. Análisis elemental de la micrografía **27b**.

3.7.- Tratamiento de las placas de acero al manganeso con una disolución “estándar” de FeCl_3 y ácido tánico, seguida de una inmersión en una alquilamina.

Por su parte el tratamiento posterior con octilamina y TMDA sigue siendo ineficaz frente a la oxidación del acero en agua (Figura 28)

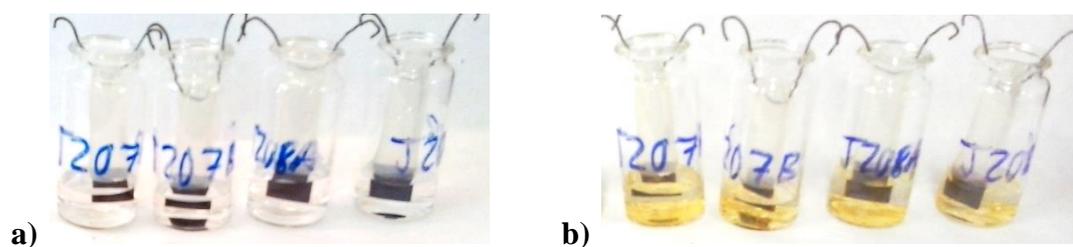


Figura 28. a) Placas de acero al manganeso recubiertas mediante 5 ciclos de inmersión de 1 minuto en una disolución de ácido tánico ($0,6 \text{ mg/ml}$) y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,05 \text{ mg/ml}$) y posterior inmersión de 10 minutos en octilamina: **J207A, J207B**, o TMDA: **J208A, J208B**, seguidas de secado con aire a presión; recién inmersión en agua mQ. b) las placas anteriores después de 24 horas de inmersión en agua mQ.

Por su parte, la acción de la oleilamina hace que la película formada impida la oxidación de la placa tras 5 semanas en agua como se observa en la Figura 29.

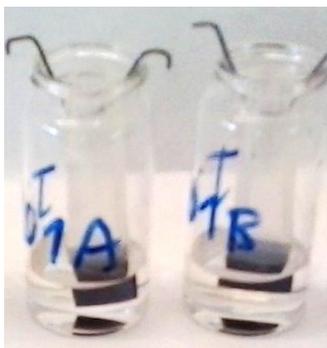


Figura 29. Placas de acero al manganeso recubiertas mediante 5 ciclos de inmersión de 1 minuto en una disolución de ácido tánico ($0,6 \text{ mg/ml}$) y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,05 \text{ mg/ml}$), y posterior inmersión de 10 minutos en oleilamina seguida de secado con aire a presión: después de 5 semanas de inmersión en agua mQ.

Las micrografías de las placas de acero al manganeso recubiertas sucesivamente con AT + Fe⁺³ y octilamina (Figura 30) indican que el recubrimiento es mejor que en el caso del acero comercial.

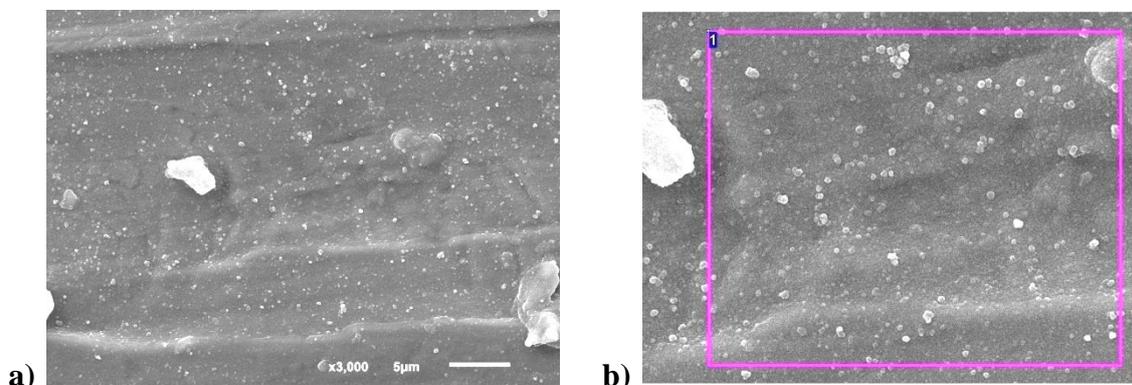


Figura 30. Micrografías de una placa de acero recubierta tras 5 ciclos (1 min/ciclo) y posterior inmersión en octilamina (10 min); **a)** x3000, **b)** x7000 (Microanálisis).

Por su parte, el EDS indica, como era de esperar, que el porcentaje de carbono sube apreciablemente respecto al recubrimiento con solo ácido tánico y hierro. (Véase Tabla 7).

Espectro	%C	%O	%Al	%S	%Fe	%Total
1	14.65	4.46	0.18	0.10	80.61	100.00

Tabla 7. Análisis elemental de la micrografía **30b**.

De otro lado, la micrografía de las placas de acero al manganeso recubiertas con AT + Fe⁺³ y luego oleilamina (Figura 31), muestran una topografía característica que coincide con las que tenían las placas de acero comercial recubiertas con la misma amina (hayan sido tratadas previamente con derivado del AT o no).

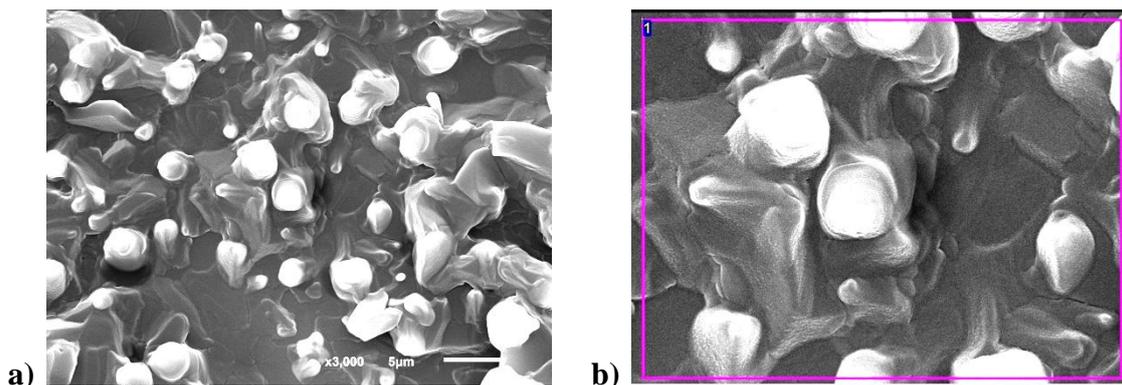


Figura 31. Micrografías de una placa de acero recubierta tras 5 ciclos (1 min/ciclo) y posterior inmersión en oleilamina (10 min); **a)** x3000, **b)** x7000 (Microanálisis).

Sorprende en cambio el porcentaje relativamente bajo de carbono que muestra su EDS (Tabla 8), lo que sugiere que la película es ahora más delgada.

Espectro	%C	%O	%Al	%Si	%S	%Fe	%Total
1	60.71	1.68	0.16	0.24	0.03	37.17	100.00

Tabla 8. Análisis elemental de la micrografía **31b**.

3.8.- Tratamiento de las placas de acero al manganeso con oleilamina.

Finalmente, como último elemento comparativo se recubrió el acero al manganeso con oleilamina

Los resultados son semejantes. El recubrimiento es eficaz contra la corrosión en agua mQ durante 5 semanas. (Véase Figura 32)



Figura 32. Placas de acero al manganeso recubiertas mediante una inmersión de 10 minutos en oleilamina seguida de secado con aire a presión: después de semanas de inmersión en agua mQ.

Las topografías de las películas mostradas por micrografías SEM (Figura 33) son similares tanto a las observadas con el recubrimiento del acero comercial con oleilamina como con las obtenidas tras el tratamiento con AT /Fe⁺³ seguido de oleilamina en el acero al manganeso.

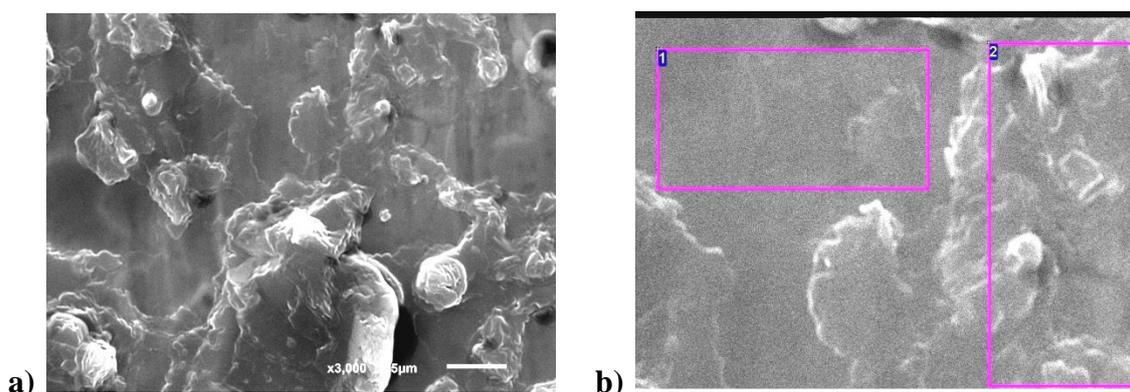


Figura 33. Micrografías de una placa de acero recubierta tras una inmersión en oleilamina (10 min); a) x3000, b) x7000 (Microanálisis).

Por su parte, los análisis EDS (Véase Tabla 9) muestran que el revestimiento contiene un porcentaje de carbono (47-53%) ligeramente menor al obtenido en el caso de las otras placas de acero al manganeso tratadas con AT /Fe⁺³ y luego con oleilamina (61%).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Espectro	%C	%O	%Al	%Si	%S	%Fe	%Total
1	46.99	3.99		0.10	0.29	48.62	100.00
2	53.01	3.64	0.09	0.04		43.22	100.00

Tabla 9. Análisis elemental de la micrografía 33b.

Tal como ocurría con el otro acero, la placa tratada solamente con oleilamina parece tener un recubrimiento menos homogéneo y más irregular que la correspondiente a la pieza de acero revestida con oleilamina sobre ácido tánico y hierro (III). (Véase Figura 34)

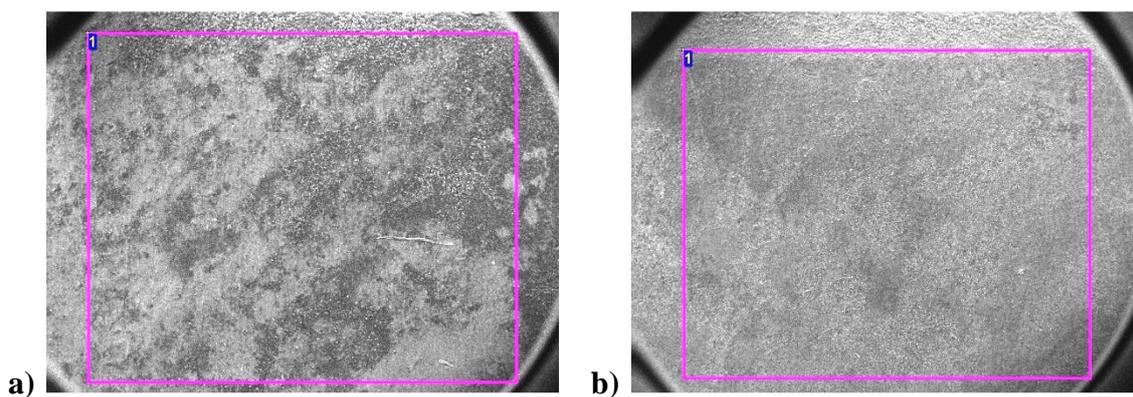


Figura 34. a) Micrografía de una placa de acero recubierta tras una inmersión en oleilamina (10 min); x30 (Microanálisis). b) Micrografía de una placa de acero recubierta tras 5 ciclos (1 min/ciclo) y posterior inmersión en oleilamina (10 min); x30 (Microanálisis).

CONCLUSIONES

- I.** Con la inmersión posterior en aminas puras, el tratamiento del acero con AT/Fe⁺³ logra películas más homogéneas y sin apenas grietas.

- II.** La oleilamina, a diferencia de las otras alquilaminas empleadas en el presente trabajo permite formar películas que impiden la oxidación del acero en agua mQ durante semanas.

- III.** El revestimiento con oleilamina, utilizada directamente sobre el acero (sin ácido tánico), también consigue que las placas recubiertas aguanten en agua sin ser atacadas durante semanas. Sin embargo, el recubrimiento es más homogéneo y regular en el caso en el que se emplea oleilamina sobre la capa de ácido tánico y Fe⁺³. No hay precedentes de acero recubierto con oleilamina.

- IV.** Los revestimientos con acero al manganeso son más homogéneos y mejor distribuidos que con el acero comercial pero en general son más delgados.

BIBLIOGRAFÍA

1. Hirotaka Ejima, Joseph J. Richardson, Kang Liang, James P. Best, Martin P. van Koeverden, Georgina K. Such, Jiwei Cui, Frank Caruso. *Science*. **2013**, 341, 154-157.
2. Isabel Álvarez-Martos, M. Teresa Fernández-Abedul, Adela Anillo, José Luis G. Fierro, Francisco Javier García Alonso, Agustín Costa-García. *Anal. Chim. Acta*. **2012**, 724, 136-143.
3. F. Valdés-Bango, F. J. García Alonso, G. Rodríguez-Rodríguez, L. Morán Fernández, A. Anillo, L. Ruiz-Valdepeñas, E. Navarro, J. L. Vicent, M. Vélez, J. I. Martín, J. M. Alameda. *J. Appl. Phys.* **2012**, 112, 083914.
4. J. Carrasco Rodríguez. *Trabajo Fin de Máster: Recubrimiento de acero con polidopamina*. **2013**.
5. Md. Arifur Rahim, Hirotaka Ejima, Kwun Lun Cho, Kristian Kempe, Markus Müllner, James P. Best, Frank Caruso. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 1645-1653.
6. Luigi Petrone. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2013**, 195-196, 1-18.
7. Niels Holten-Andersen, Matthew J. Harrington, Henrik Birkedal, Bruce P. Lee, Phillip B. Messersmith, Ka Yee C. Lee, J. Herbert Waite. *PNAS*. **2011**, 108, 2651-2655.
8. M. J. Sever, J. J. Wilker. *Dalton Trans.* **2004**, 20, 1061-1072.

9. D. E. Fullenkamp, D.G. Barrett, D. R. Miller, J. W. Kurutz, P. Messersmith. *RSC. Adv.* **2014**, 4, 25127-25134
10. E. Mentasti, E. Pelizzetti, G. Saini. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2609-2614.
11. H. Powell, M. Taylor. *Aust. J. Chem.* **1982**, 35, 739-756.
12. T. K. Ross, R. A. Francis. *Corrosion Sci.* **1978**, 18, 351-361.
13. Tadas S. Sileika, Devin G. Barrett, Ran Zhang, King Hang Aaron Lau, Phillip B. Messersmith. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2013**, 52, 10766-10770.
14. F. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson. *Adv. Inorg. Chem.* **1988**, 5th Edition, 718.
15. Sophie Laurent, Delphine Forge, Marc Port, Alain Roch, Caroline Robic, Luce Vander Elst, Robert N. Muller. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2064-2110.
16. Yuan Yuan, Deniz Rende, Cem Levent Altan, Seyda Bucak, Rahmi Ozisik, Diana-Andra Borca-Tasciuc. *Langmuir.* **2012**, 28, 13051-13059.
17. Richard E. Palmer. *Nanobiotechnology: Inorganic Nanoparticles vs Organic Nanoparticles.* **2012**, 4, 54.

18. A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, Walter de Gruyter. *Inorganic Chemistry*. **1995**, 1438.

19. M. J. Sever, J. J. Wilker. *Dalton Trans.* **2006**, 21, 813-822.