



---

**Universidad de Valladolid**

PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA

TESIS DOCTORAL:

**SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE COMPUESTOS CON  
POTENCIAL EFECTO INHIBIDOR EN LA CORROSIÓN  
DE ACERO**

Presentada por Alberto Cherubin para optar al grado de  
Doctor por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:

Francisco Jose Pulido Pelaz y Francisco Javier Guerra Navarro





# Glosario

1	Introducción .....	7
2	Antecedentes bibliográficos .....	9
2.1	Efecto de la corrosión.....	9
2.2	Métodos para la inhibición de la corrosión.....	12
2.3	Dendrímeros y dendrones.....	15
2.4	Síntesis de glicosaminas.....	26
2.5	Azúcares y aminoazúcares como inhibidores de la corrosión.....	33
3	Objetivo e hipótesis de trabajo.....	36
3.1	Plan de trabajo.....	37
4	Discusión de resultados .....	43
4.1	Síntesis de dendrímero y dendrones PPV-PAMAM.....	43
4.1.1	Síntesis del dendrón de una rama.....	43
4.1.2	Síntesis del dendrón de dos ramas.....	45
4.1.3	Síntesis del dendrímero de tres ramas.....	51
4.2	Síntesis de moléculas poseedoras de grupos amino/alcohol.....	54
4.2.1	Síntesis de hexamilen-1,6- <i>bis</i> ( <i>N</i> -D-glucopiranosilamina).....	54
4.2.2	Síntesis de etilen-1,2- <i>bis</i> ( <i>N</i> -D-glucopiranosilamina).....	55
4.2.3	Síntesis de 1,6-hexilen- <i>bis</i> -isatinimina.....	55
4.2.4	Síntesis de <i>N</i> -bencil- <i>N,N</i> -bis[(3,5-dimetil-1H-pirazol-1-il)metil]amina (BBPA).....	56
4.2.5	Síntesis de metilarbutina.....	57
4.3	Pruebas de corrosión: Método general.....	59
4.3.1	Pruebas de corrosión: Dendrímero 13 y dendrón 1 de la familia PPV-PAMAM.....	60
4.3.2	Pruebas de corrosión: otros compuestos sintetizados con conocidas propiedades de inhibición de la corrosión.....	62
4.3.3	Pruebas de corrosión de compuestos comerciales.....	63
4.3.4	Pruebas de corrosión empleando lías del vino.....	66
4.4	Microscopía electrónica de barrido.....	67
4.5	Microscopía de fuerza atómica.....	70
4.6	Electroquímica.....	74

4.7 Pruebas de corrosión al aire libre.....	80
4.8 Pruebas de fundencia.....	83
4.9 Calorimetría diferencial de barrido.....	84
5 Conclusiones .....	87
6 Métodos experimentales .....	88
6.1 Métodos generales.....	88
6.1.1. Cromatografía en capa fina (CCF).....	88
6.1.2. Cromatografía flash en columna.....	88
6.1.3. Caracterización de melazas y lías.....	88
6.1.4. Estudios de morfología superficial.....	89
6.1.5. Medidas electroquímicas.....	89
6.1.6. Mediciones de la capacidad de fusión.....	89
6.1.7. Experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	90
6.1.8. Resonancia magnética nuclear (RMN).....	90
6.1.9. Espectrometría de masas (MS).....	91
6.1.10. Espectroscopía infrarroja (IR).....	91
6.2 Síntesis del dendrón de polifenilenvinileno-poli-amidoamina de 1 rama (1).....	91
6.2.1 Generación del intermedio (2). Adición de EDA al núcleo monoprottegido.....	91
6.2.2 Generación del triéster (4). Reacción de adición de Michael.....	92
6.2.3 Generación del dendrón (1). Reacción de adición de EDA.....	93
6.3 Síntesis del dendrón de polifenilenvinileno-poli-amidoamina de 2 ramas (5).....	94
6.3.1 Generación de (1,3-fenilenbis(metilen))bis(fosfonato de etilo) (6). Reacción de Arbuzov.....	94
6.3.2 Generación del dialdehído (7). Reacción de Horner-Wardsworth- Emmons.....	94
6.3.3 Generación de (2-aminoethyl)carbamato de terc-butilo (9). Protección de EDA con un grupo Boc.....	95
6.3.4 Generación de 3,3'-((2-((terc- butoxicarbonil)amino)etil)azanedil)dipropionato de metilo (10). Adición de Michael a la amina monoprottegida.....	96
6.3.5 Generación de 3,3'-((2-aminoetil)azanedil)dipropionato de metilo (11). Desprotección del grupo Boc.....	97
6.4 Síntesis del dendrímero de polifenilenvinileno-poli-amidoamina de 3 ramas.....	97
6.5 Síntesis de moléculas poseedoras de grupos amino/alcohol.....	97

7 Caracterización .....	99
7.1 Caracterización espectroscópica.....	99
7.2 Análisis cromatográficos de melaza y lías.....	129
7.3 SEM.....	131
7.4 AFM.....	135
8 Relación de abreviaturas.....	138
9 Bibliografía.....	139
10 Divulgación de resultados.....	143

### 1 Introducción

En este trabajo de tesis experimental, se aborda el problema de la corrosión que afecta a las carreteras ocasionado por el tratamiento invernal de las mismas.

El desarrollo de nuevos fundentes para viabilidad invernal cuyo impacto medioambiental sea más respetuoso con el ecosistema que el producido por los fundentes tradicionales, basados fundamentalmente en el uso preventivo o curativo de sal sólida o salmuera, es un tema de candente actualidad.

El exceso de sal debido a las prácticas convencionales produce daños, a veces irreversibles, en la vegetación, envenena los cursos freáticos y puede tener consecuencias sanitarias negativas tanto para el ecosistema animal como humano.

Por otro lado, la elevada corrosión que la salmuera y sales derivadas producen tanto en la calzada, como en los metales de la estructura viaria y en el propio parque móvil es un motivo adicional de búsqueda de soluciones.

Recientemente COLLOSA, empresa líder en el sector, consciente de esta problemática, inició una línea de investigación encaminada al desarrollo de nuevos fundentes más sostenibles, basados en la síntesis de un recubrimiento de composición orgánica procedente de corrientes residuales de la industria azucarera.

Estos retentatos están compuestos de mezclas complejas de carbohidratos (azúcares), taninos, polifenoles, sales minerales, un apreciable porcentaje de compuestos nitrogenados en forma de sales de amonio y la sal no eliminada en el proceso de nanofiltración.

Como se comenta arriba, el elevado poder corrosivo de la salmuera es un inconveniente añadido al uso de fundentes tradicionales. Dentro de la misma línea de investigación, ensayos posteriores llevados a cabo con distintas melazas procedentes del concentrado final de la remolacha, muestran, además de una elevada capacidad fundente, una notable disminución del efecto de corrosión. Este efecto está relacionado con la cantidad y proporción de compuestos nitrogenados presentes en la muestra de melaza.

Otra mezcla de compuestos con propiedades similares a la melaza son las lías que derivan de la fermentación del vino. El auge de la industria vinatera en la región de Castilla y León es un hecho bien conocido. El aumento de la producción vitivinícola de las denominaciones de origen, junto a la aparición nuevas bodegas cada temporada da una idea de la creciente pujanza del sector. Como consecuencia de ello, en los últimos años han ido apareciendo nuevas metodologías de preparación de caldos fruto de la inventiva e innovación de los bodegueros. A la maduración tradicional de vinos, se ha añadido en épocas recientes la denominada crianza sobre lías o borras.

La crianza sobre lías es un proceso que proporciona al vino ciertas propiedades organolépticas y una mejoría de su estabilidad físico-química. Las lías son sustancias sólidas procedentes de la uva y microorganismos, principalmente levaduras, encargadas de realizar la fermentación alcohólica, y en menor grado bacterias que, al terminar su actividad, mueren y se van descomponiendo, proceso que conduce a un sedimento compuesto por residuos orgánicos, proteínas, sales minerales y otros productos resultantes de la fermentación. En este proceso se consigue mejorar las características del vino, adquiriendo éste estructura,

## 1 Introducción

redondez y sedosidad. Las lías citadas se obtienen de cada trasiego del vino. De este residuo se extraen dos fracciones, una líquida y otra seca.

El diseño de fundentes procedentes de la industria vinatera está mucho menos desarrollado y los ejemplos conocidos son escasos y dispersos. Sin embargo, el alto contenido en alcohol de los residuos vitivinícolas les hace, a priori, buenos candidatos debido a la alta capacidad fundente de los alcoholes. Además, el contenido orgánico de las lías les confiere un potencial efecto de inhibición de la corrosión de la salmuera.

Consecuentemente, en esta tesis, se estudia la influencia que aditivos nitrogenados pueden tener, en combinación con las melazas y las lías, sobre el efecto de corrosión de la salmuera.

### 2 Antecedentes bibliográficos

En este capítulo se recogen algunos antecedentes bibliográficos, que han sido utilizados para llevar a cabo el presente trabajo. Se trata de trabajos sobre el proceso de corrosión y de su posible mecanismo de inhibición de algunos compuestos interesantes para nuestro objetivo.

#### 2.1 Efecto de la corrosión

El término corrosión indica un proceso natural e irreversible de consumo lento y continuo de un material, que tiene como resultado el deterioro de las características o propiedades físicas del mismo. La interacción químico-física del material, la mayoría de las veces metálico, con el medio que lo rodea, determina el fenómeno de la corrosión.<sup>1</sup>

Muchos tipos de materiales pueden estar involucrados en este fenómeno, aunque el término "corrosión" se asocia comúnmente con materiales metálicos (es decir, metales y sus aleaciones). La corrosión de los metales se puede definir como un proceso de degradación y recomposición con otros elementos presentes en el medio: cuando estos metales reaccionan químicamente con su entorno con el paso del tiempo se corroen, perdiendo sus propiedades físicas y químicas y llegando a sus formas más estables: óxido y/o hidróxido. El ejemplo más común de corrosión es el óxido. Además de los metales, todos los tipos de materiales sufren degradación, incluidos los materiales poliméricos (aislantes en el cableado).<sup>2</sup>

La corrosión puede presentarse de diferentes formas.<sup>3</sup> Estas pueden ser clasificadas como corrosión química o electroquímica. La corrosión química, ocurre cuando dos compuestos o elementos reaccionan químicamente. La corrosión electroquímica implica dos reacciones en sendas semiceldas; una reacción de oxidación en el ánodo y una reducción en el cátodo.<sup>4</sup> La corrosión electroquímica se basa en la aparición de las formas básicas de corrosión. Estas formas básicas pueden ser uniformes o localizadas. Por tanto, tenemos la corrosión general, corrosión uniforme, corrosión galvánica, corrosión por picaduras, corrosión por grietas, corrosión por erosión, corrosión por cavitación, corrosión por fatiga y corrosión por tensión.

Implícitamente todas las reacciones de corrosión son de naturaleza electroquímica en el que se generan diminutas pilas galvánicas en la superficie del metal. En los sitios anódicos en la superficie el metal se disuelve como iones ferrosos, constituyendo así la reacción anódica. A medida que los metales se oxidan a iones, se liberan electrones que se dispersan rápidamente en el metal, evitando una mayor reacción anódica o corrosión. Por lo tanto, esta reacción solo continuará si los electrones liberados pueden pasar a un sitio en la superficie del metal donde sea posible una reacción catódica. En un sitio catódico, los electrones reaccionan con algún componente reducible del electrolito y se separan del metal. El resultado final será la aparición de picaduras en la superficie del hierro, pero la herrumbre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) se deposita en zonas alejada de las picaduras.

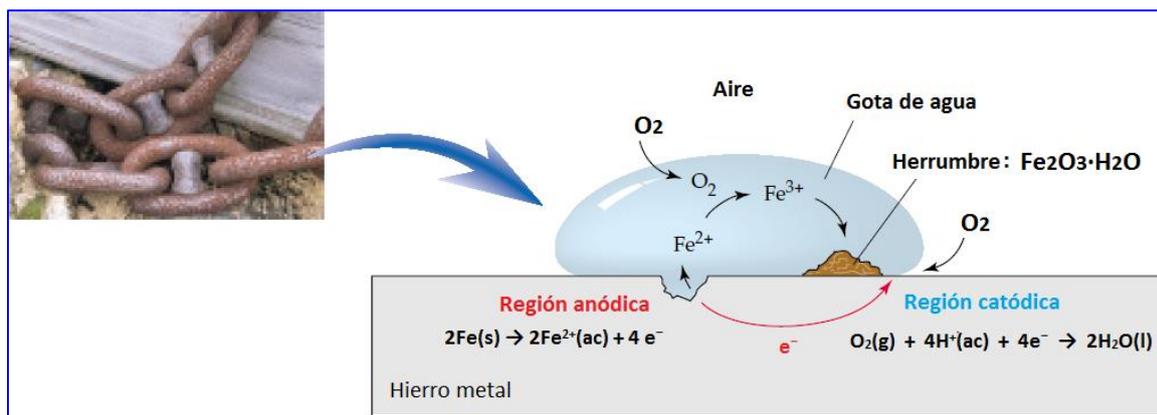
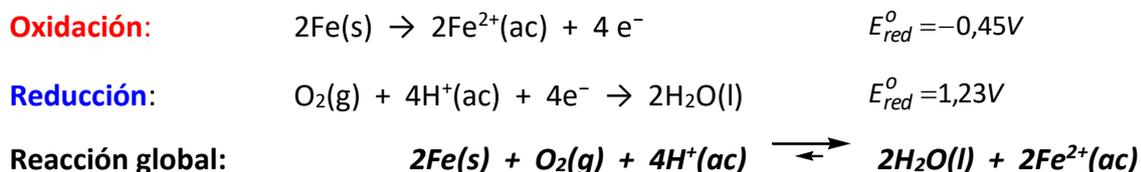


Figura 1

Los procesos redox responsables de la formación de herrumbre son:



Esquema 1

Como anteriormente se ha comentado, el metal y una gota de agua forman una diminuta pila galvánica en la que: (i) el Fe se oxida a  $\text{Fe}^{2+}$  en un extremo (región anódica) y (ii) en el otro extremo, el oxígeno atmosférico se reduce (región catódica).

Los electrones fluyen del ánodo al cátodo a través del metal, mientras que los iones se mueven a través de la gota de agua que actúa como electrolito. El  $\text{Fe}^{2+}$  que se forma en el ánodo se reoxida, por la acción del  $\text{O}_2$  disuelto, a  $\text{Fe}^{3+}$  que se deposita como herrumbre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) que es un sólido poroso de color marrón rojizo.



Las velocidades de las reacciones anódica y catódica deben ser equivalente según las Leyes de Faraday, siendo determinada por el flujo total de electrones desde los ánodos hacia los cátodos lo que se denomina "corriente de corrosión". La misma está representada en la Ecuación 1, donde  $w$  = peso del metal (g) corroído o electrodepositado en una solución acuosa en un  $t$  = tiempo (segundos),  $i$  = densidad de corriente A/cm<sup>2</sup>,  $A$  = área en cm<sup>2</sup>,  $M$  = masa atómica del metal (g/mol),  $n$  = número de electrones/átomo producido o consumido en el proceso y  $F$  es la constante de Faraday, 96500 C/mol o 96500 A·s/mol.

$$w = \frac{i A t M}{n F}$$

Ecuación 1

## 2 Antecedentes bibliográficos

Dado que la corriente de corrosión también debe fluir a través del electrolito por conducción iónica, la conductividad del electrolito influirá en la forma en que operan las celdas de corrosión. La pieza de metal corroída se describe como un "electrodo mixto" ya que simultáneamente las reacciones anódicas y catódicas están procediendo en su superficie. El electrodo mixto es una celda electroquímica completa sobre la superficie metálica.

Pueden ocurrir más reacciones de hidratación y oxidación y, el hidróxido de hierro (III) que finalmente se forma, es una mezcla compleja cuya constitución exacta dependerá de otros oligoelementos que estén presentes. El óxido precipita como resultado de reacciones secundarias, siendo este poroso, absorbente y tiende a ser dañino. Esto fomenta una mayor corrosión. Si se producen productos sólidos de la oxidación anódica directamente sobre la superficie, estos pueden proporcionar una película superficial altamente protectora que retarda la corrosión adicional, entonces se dice que la superficie es "pasivada". Un ejemplo de tal proceso sería la producción de una película de óxido sobre el hierro en agua (Esquema 2), una reacción que es favorecida por condiciones oxidantes o temperaturas elevadas.



**Esquema 2**

Para evitar el problema de la oxidación, desde la antigüedad, se ha buscado mezclar el hierro con varios componentes (aleaciones), o se buscaba pasivar su superficie.<sup>5</sup>

La pasivación, proceso ya descrito anteriormente, ha sido siempre mejorado, para formar metales más resistentes a la corrosión. Actualmente, los metales como el hierro o el acero, para hacerlos más duraderos, se cubren con películas de elementos como cinc o cromo, que tienen un potencial de oxidación inferior, y se oxidan antes denominándose como ánodos de sacrificio. El hierro galvanizado se produce recubriendo el hierro con una capa delgada de cinc. El cinc protege al hierro incluso cuando la capa superficial se ha roto:

- El *cinc* se oxida con más facilidad que el *hierro*, luego se formará una pila en la que el *cinc actúa de ánodo* y el *hierro de cátodo* (en el cátodo tiene lugar la reducción del oxígeno del aire).

$$E_{ox}^o (\text{Zn} / \text{Zn}^{+2}) = 0,76\text{V} > E_{ox}^o (\text{Fe} / \text{Fe}^{+2}) = 0,45\text{V}$$

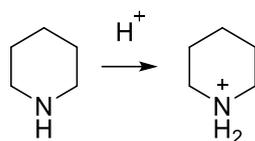
- La lámina de cinc, una vez oxidada parcialmente, sigue protegiendo al hierro aunque este quede al descubierto.

## 2.2 Métodos para la inhibición de la corrosión

Desde el principio del siglo XX, se empezó a investigar metodologías para inhibir o bajar la corrosión, utilizando el fenómeno de la pasivación o añadiendo en la disolución compuestos diferentes.

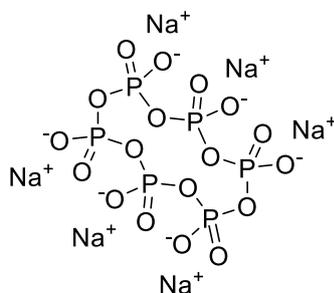
Ya en 1936, se descubrió que las aminas protegen los metales contra la corrosión ácida por formación de una película (*film*), que se adhiere gracias al átomo de nitrógeno.<sup>6</sup>

Se investigó utilizando una disolución ácida para favorecer la corrosión, las aminas empleadas se protonaban (como en el ejemplo en Esquema 3), y de esa forma se adherían sobre la superficie negativa del metal.



Esquema 3

Un ejemplo similar a las sales de las aminas, son las sales de fosforo.<sup>7-8</sup> En 1940, varios estudios afirmaban que el hexametáfosfato de sodio (Esquema 4) podía ralentizar la corrosión de la superficie del metal.



Esquema 4

Se determinó que la aplicación de hexametáfosfato de sodio, en concentraciones de 0,5 a 10,0 ppm, genera una acción inhibitoria contra la corrosión, que se debe a la formación de una película, o algún complejo, sobre el metal.

Más adelante, se descubrió que los compuestos nitrogenados, generan un efecto inhibitorio frente a la corrosión, dependiendo del pH de la disolución. Por ejemplo, sobre una superficie de cinc, se pueden emplear derivados de triazoles, donde el pH influye mucho sobre su poder anticorrosivo.<sup>9</sup> En este aspecto, K. Wippermann *et al.*, investigaron algunos derivados de triazoles (Figura 2), e interpretaron un modelo tridimensional esquemático de la interfase cinc/electrolito (Figura 3), en ausencia y en presencia del inhibidor. A pH ácido, el zinc se corroe y pasa a la disolución con la formación de hidrógeno gaseoso. A pH alcalino, la

## 2 Antecedentes bibliográficos

corrosión del metal (Figura 3) da lugar al proceso de pasivación. En este estudio, se ha trabajado con valores de pH de: 0,4, 4, 9 y 12,5.

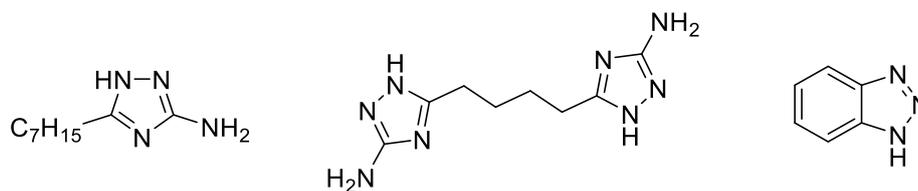


Figura 2

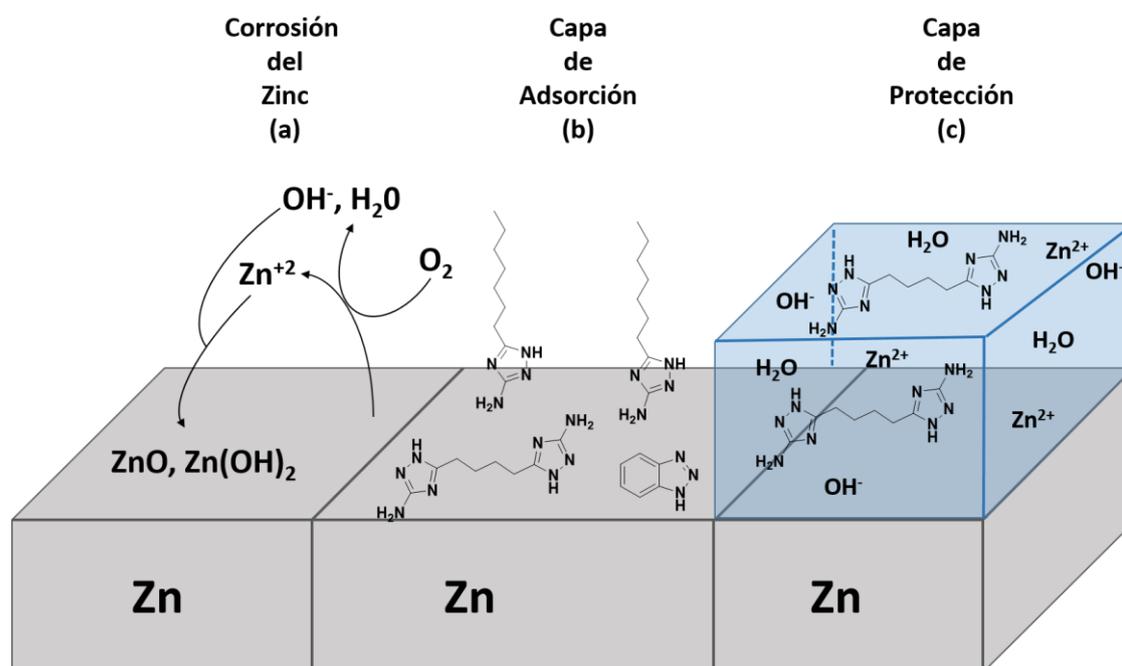


Figura 3. a) ausencia de moléculas orgánicas; (b) capa de adsorción (sistema reversible); c) capa de protección (irreversible).

En la Figura 3, se muestran tres diferentes superficies del zinc, una en ausencia de derivados de triazol y dos en presencia de estas películas de moléculas de naturaleza orgánica. Mientras en el proceso de corrosión se verifica la pasivación, en la capa de adsorción (sistema reversible) las moléculas se orientan en diferentes formas: los grupos nitrogenados y aromáticos se disponen planamente (con concentraciones  $\leq 10^{-3}$  M), y los grupos alquílicos principalmente en posición perpendicular, cubriendo una menor superficie.

En cambio, la capa de protección que es un proceso irreversible, está formada por complejos de triazoles y cinc, formando una o más capas, donde es posible la incorporación de cationes o aniones.

Sin embargo, no solamente es importante el pH, sino también los iones que están disueltos en la disolución. Los cationes, como los sulfatos, son inertes frente al proceso electroquímico sobre la superficie del metal.<sup>10</sup> No obstante, se sabe que los haluros, sobre todo los cloruros, tiene un efecto de depasivación del metal a pH neutro, porque pueden difundir a través de la

## 2 Antecedentes bibliográficos

capa protectora de óxido y acelerar el proceso de disolución.<sup>11</sup> La adsorción específica sobre la superficie metálica de los aniones haluros cambia al variar del pH y dependiendo del tipo de haluro, así a pH ácidos tienen propiedades inhibitorias frente a la corrosión, siguiendo el orden: yoduro (I<sup>-</sup>) > bromuro (Br<sup>-</sup>) > cloruro Cl<sup>-</sup> > fluoruro (F<sup>-</sup>). Se ha demostrado experimentalmente que, a pH ácidos, combinar los efectos inhibitorios de los haluros y los compuestos orgánicos nitrogenados, disminuye mucho el proceso de corrosión del hierro en un efecto sinérgico, en un grado muy superior a la suma de los efectos inhibitorios individuales.<sup>12</sup>

Si la disolución se encuentra a pH ácido, los aniones cloruros van a recubrir la superficie del metal, y a la vez, favorecen la adsorción de los compuestos orgánicos protonados, formando una capa de protección.<sup>13</sup>

Por ejemplo, como muestra la Figura 4, donde se representa una amina primaria con cadena alquílica lineal, si la disolución es a pH ácido (pH ~1), la misma se dispone con la carga positiva adyacente a la superficie metálica, y las cadenas alquílicas (colas) hacia fuera.<sup>11, 14</sup>

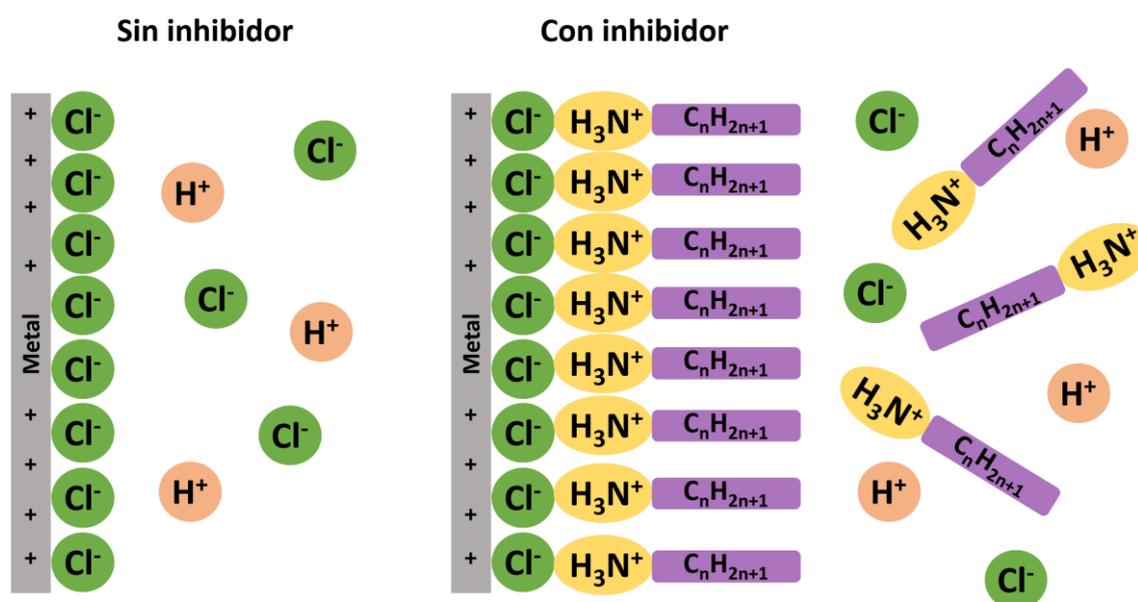


Figura 4

Si se estudia el efecto de corrosión a pH neutro, se ha visto que las aminas terciarias son buenos inhibidores de la corrosión, y son menos tóxicas que los inhibidores inorgánicos (como cromatos o nitritos). El nitrógeno es considerado como el centro activo de la amina. Puede intercambiar electrones liberados por el metal durante el proceso de disolución anódica, formando una capa de precipitado (complejos) sobre la superficie del acero, disminuyendo la cinética de corrosión.<sup>15-16</sup>

Sin embargo, las aminas terciarias son más básicas, y aumentan el pH de la solución. Para ajustar el pH, se pueden utilizar ácidos carboxílicos, que además reaccionan con las aminas no adsorbidas en la superficie del metal, aumentando el espesor de la capa de protección.<sup>16-17</sup>

Empleando esta combinación de compuestos, se puede regular el proceso de corrosión también en función de la temperatura.<sup>18</sup> Para temperaturas elevadas (80 °C) con respecto a la temperatura ambiental, hay que utilizar una mayor cantidad de inhibidores (5% ).

## 2 Antecedentes bibliográficos

Contrariamente, a temperaturas iguales o inferiores de 40 °C, la capa de protección se conserva, siendo suficiente la décima parte (0.5% m/V) de inhibidores para el efecto de protección.

Como se ha visto en este apartado, el uso de compuestos con grupos donadores de densidad electrónica (como nitrógeno, oxígeno o fósforo), minimiza el proceso de corrosión que ocurre sobre la superficie de los metales. Con estos datos, en este trabajo de tesis, se ha buscado utilizar moléculas con estos grupos donadores, también formando parte de compuestos macromoleculares llamados dendrímeros y dendrones. El uso de estas moléculas, en este contexto, puede dar lugar a un doble efecto: los grupos donadores anclan la molécula sobre la superficie del metal y, además, moléculas con área relativamente grande, pueden proteger una zona más amplia, empleando una cantidad molar menor.

### 2.3 Dendrímeros y dendrones

Los polímeros son ampliamente usados en diversos campos como en ciencia de los materiales o medicina. Los polímeros son macromoléculas que pueden presentar estructuras tanto lineales como ramificadas. En el siglo XX, se descubrió que las propiedades de las macromoléculas altamente ramificadas pueden ser muy diferentes a los polímeros lineales convencionales, diferenciándose así en su desempeño en las distintas aplicaciones siendo superior en numerosas ocasiones el desempeño de los polímeros ramificados respecto a los lineales. Entre las aplicaciones varias, existe la capacidad por parte de algunos polímeros, entre los cuales están las poliaminas, de tener carácter inhibitor frente a la corrosión.<sup>19</sup> Esta aplicación es muy interesante desde un punto de vista industrial. También algunos dendrímeros tienen esta propiedad. Por ejemplo, los dendrímeros de poliamidoamina (PAMAM) pueden disminuir el efecto de la corrosión del ácido clorhídrico frente al acero.<sup>20</sup>

El estudio de los dendrímeros, empezó en el 1978, con los grupos de Fritz Vögtle y Donald Tomalia, donde sintetizaron macromoléculas altamente ramificadas que tienen baja polidispersidad. Estos autores los denominaron “dendrones”, árboles en griego. También, George R. Newkome sintetizó macromoléculas similares y las llamó “arbores”, del latín árbol. Estas macromoléculas son una importante clase dentro de los polímeros ramificados.<sup>21-22</sup>

Los dendrímeros son macromoléculas altamente ramificadas, homogéneas y monodispersas del orden de los nanómetros y normalmente con forma globular. Una de las principales características es la posibilidad de controlar la forma, tamaño, flexibilidad y masa molar durante su preparación. Muchas de las propiedades de estos compuestos como su solubilidad, hidrofilia o lipofilia se deben a los grupos terminales que tienen en la periferia. Estos grupos pueden ser fácilmente modificados ya que su estructura está bien definida.<sup>23</sup>

Las moléculas dendríticas se clasifican en cuatro tipologías (Figura 5), según su grado de ordenación: dendrón, dendrímero, dendrigraft y polímero hiperramificado.<sup>24-25</sup>

## 2 Antecedentes bibliográficos

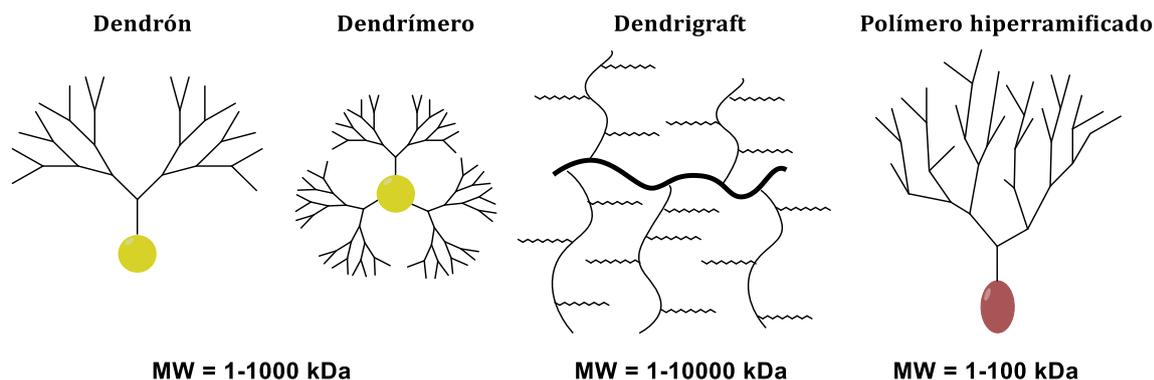


Figura 5

Viendo las estructuras en la Figura 5, se denotan dos tipologías principales: dendrímeros y dendrones, y dependen del punto de origen (*core* o núcleo) y de su crecimiento. El núcleo es el átomo o molécula desde donde parten las primeras ramas. Con el núcleo se puede definir: tamaño, forma, direccionalidad y multiplicidad de las unidades de ramificación.

Las unidades de ramificación, que parten desde el *core*, son unidades que se repiten, formando el esqueleto del dendrímero. Desde ellas, pueden formarse nuevas ramas o enlazarse los grupos terminales. Cada capa de ramas nuevas que va a formar el compuesto, se denomina como generación del dendrímero. Por cada capa que se forma, se pueden generar huecos (dependiendo del tipo de ramificación), que pueden encapsular átomos o moléculas.

En la parte superficial de la última capa, se enlazan grupos terminales, que pueden tener variadas reactividades y formas. De esa manera, los grupos terminales pueden: plegarse hacia el interior, polimerizarse o modificarse (posteriormente), dando al dendrímero sus características químicas y físicas.

Estas tres regiones, *core* o núcleo, interior y superficie (Figura 6), que conforman el dendrímero determinan las propiedades fisicoquímicas, la forma, tamaño, reactividad y flexibilidad.

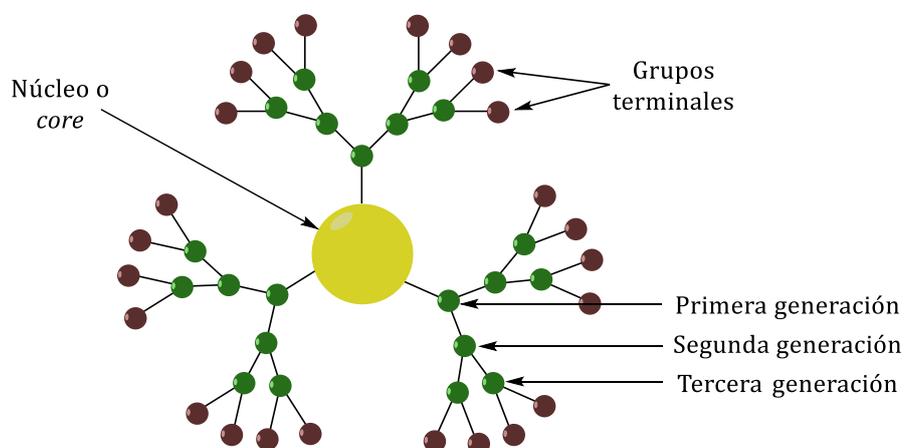


Figura 6

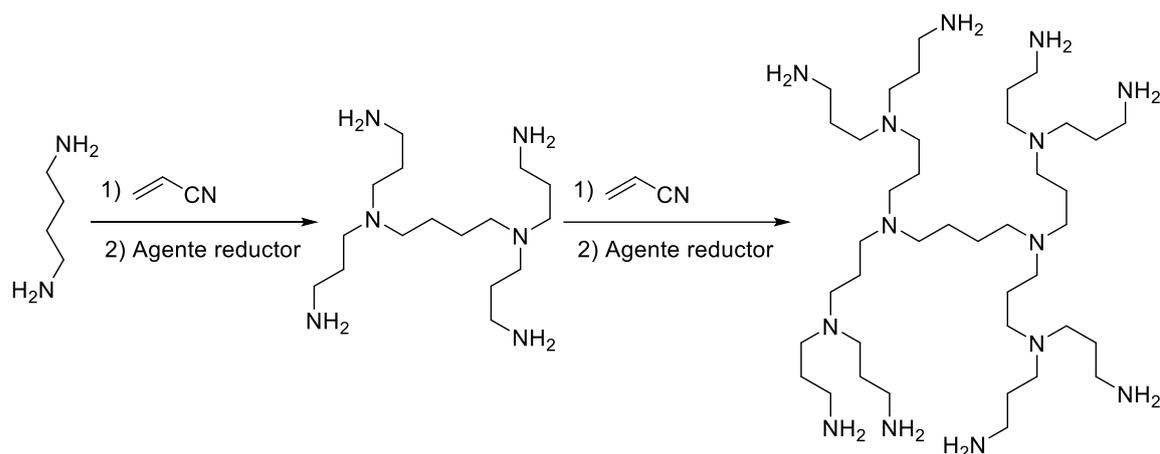
## 2 Antecedentes bibliográficos

El diámetro del dendrímero, crece de forma lineal, mientras los grupos funcionales de forma exponencial, según se añaden generaciones. Sin embargo, un dendrímero tiene un límite a su crecimiento, debido al impedimento estérico. Este fenómeno se conoce como “*starburst effect*”.<sup>26</sup>

Los dendrímeros de primera o segunda generación suelen tener estructuras abiertas y flexibles. Por el contrario (a generaciones más elevadas), debido al efecto *starburst*, la estructura se hace más robusta, con un menor grado de libertad, dando lugar a formas esféricas o cilíndricas en función de la multiplicidad del núcleo.<sup>27</sup>

Desde hace más de 40 años se están sintetizando estructuras dendríticas, llegando hasta ahora a tener más de 100 estructuras diferentes.

En 1978, Vögtle y colaboradores sintetizaron una de las primeras estructuras dendríticas. Repitiendo la reacción de Michael, sobre una amina primaria con acrilonitrilo y posterior reducción de los grupos nitrilo a amina primaria con un agente reductor (se han descrito varios como Ni-Raney,  $\text{LiAlH}_4$ , complejos Co (II)-borohidruro, etc), se llega a la formación de dendrímeros de polipropilenimina (PPI) (Figura 7).<sup>28-29</sup>



**Figura 7**

El crecimiento de la molécula puede seguir hasta la quinta generación.<sup>30</sup> No se puede continuar mediante esta síntesis divergente debido a que la repulsión estérica aumenta siempre más en cada generación entre los grupos amino (*starburst effect*).

También a mediados de la década de 1980, Newkome *et al.* desarrollaron la estrategia sintética que condujo a dendrímeros que llamaron “arboroles”.<sup>21</sup> Se sintetizaron a través de la sustitución nucleófila de 1-bromopentano por sal sódica del 2-(etoxicarbonil)malonato de dietilo, y la posterior reducción de los grupos éster a trioles activados como grupo tosilo (Figura 8). Estas moléculas, como poseen grupos polares a las extremidades, forman estructuras tridimensionales de tipo micela.

## 2 Antecedentes bibliográficos

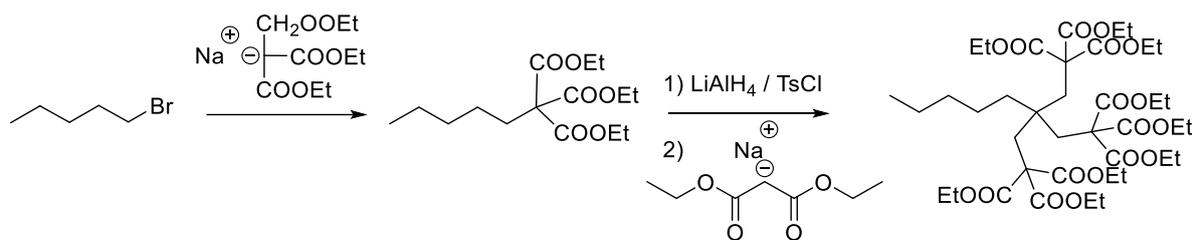
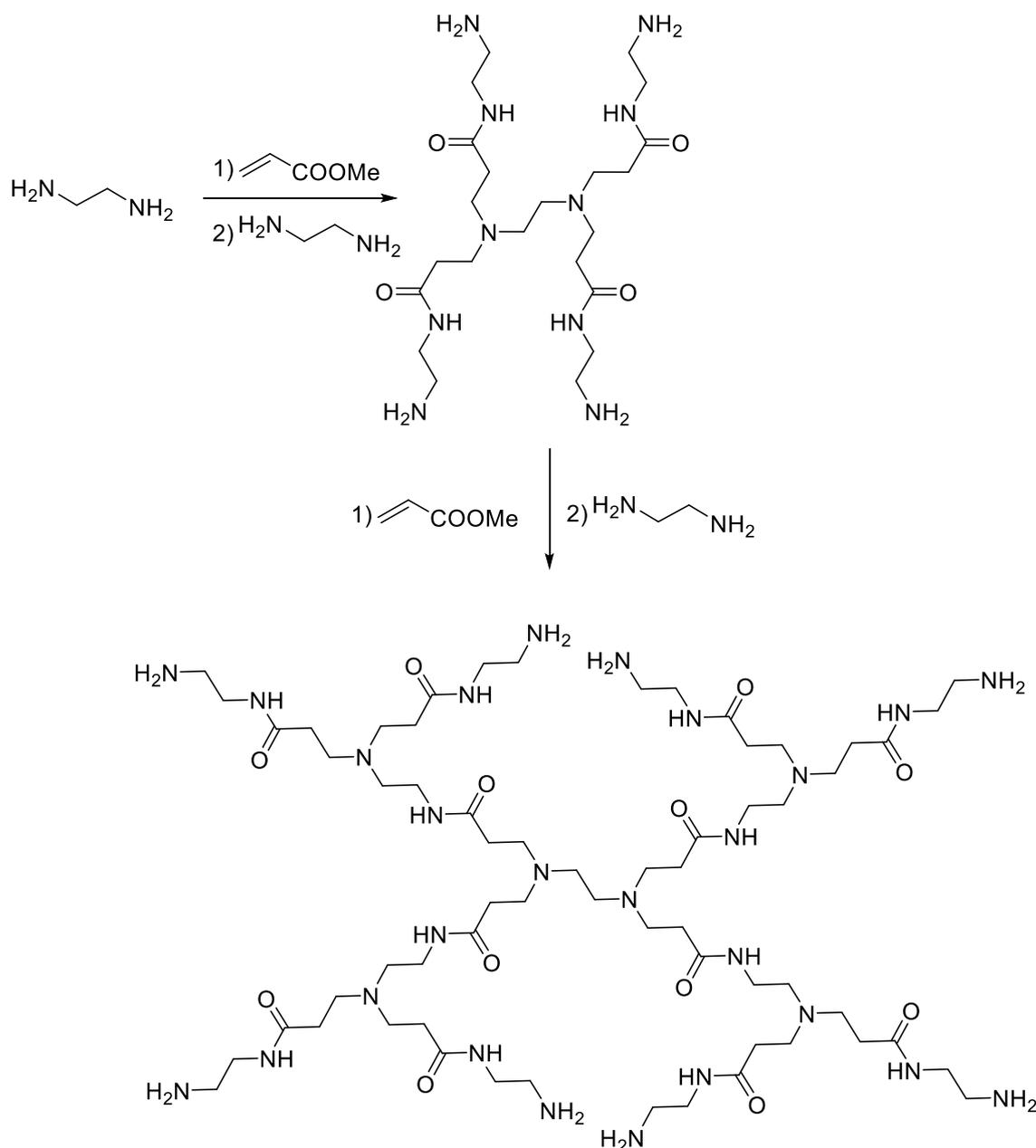


Figura 8

Durante la misma década de los años 80, Tomalia publicó la primera síntesis del dendrímero poliamidoamina (PAMAM) basado en el núcleo de etilendiamina.<sup>31</sup> La estrategia sintética divergente, en este caso, se basó en una secuencia de dos pasos: una adición tipo Michael de aminas a acrilato de metilo y posterior ataque de etilendiamina (EDA, en exceso), al grupo éster, formando grupos amida (Figura 9).

## 2 Antecedentes bibliográficos



**Figura 9. Dendrímoro de PAMAM de segunda generación.**

Los dendrímeros PAMAM son probablemente las arquitecturas dendríticas más estudiadas, llegando hasta a moléculas de 10<sup>a</sup> generación; a partir de esta generación, el *starburst effect* es demasiado elevado, es decir el empaquetamiento de grupos funcionales en la periferia del dendrímoro es excesivo y continuar el crecimiento divergente de la molécula conllevaría la presencia de numerosos defectos. Además, hay una gran variedad de sistemas PAMAM, con diferentes núcleos y grupos terminales y algunos están disponibles comercialmente.

En 1990, Hawker y Fréchet sintetizaron, usando como monómero el alcohol 3,5-dihidroxibencílico, dendrímeros de poliariléter (Figura 10).<sup>32-33</sup> En presencia de carbonato potásico y el éter cíclico 18-corona-6, los dos grupos fenólicos del monómero se enlazan con el bromuro de bencilo (G1), produciendo dos nuevos enlaces éter, generando la segunda generación.<sup>32-33</sup> El hidroxilo del dendrón de la segunda generación, se convierte en bromuro

## 2 Antecedentes bibliográficos

por efecto del tetrabromuro de carbono, y se le hace reaccionar otra vez con el alcohol 3,5-dihidroxibencílico, produciendo la tercera generación (G3).

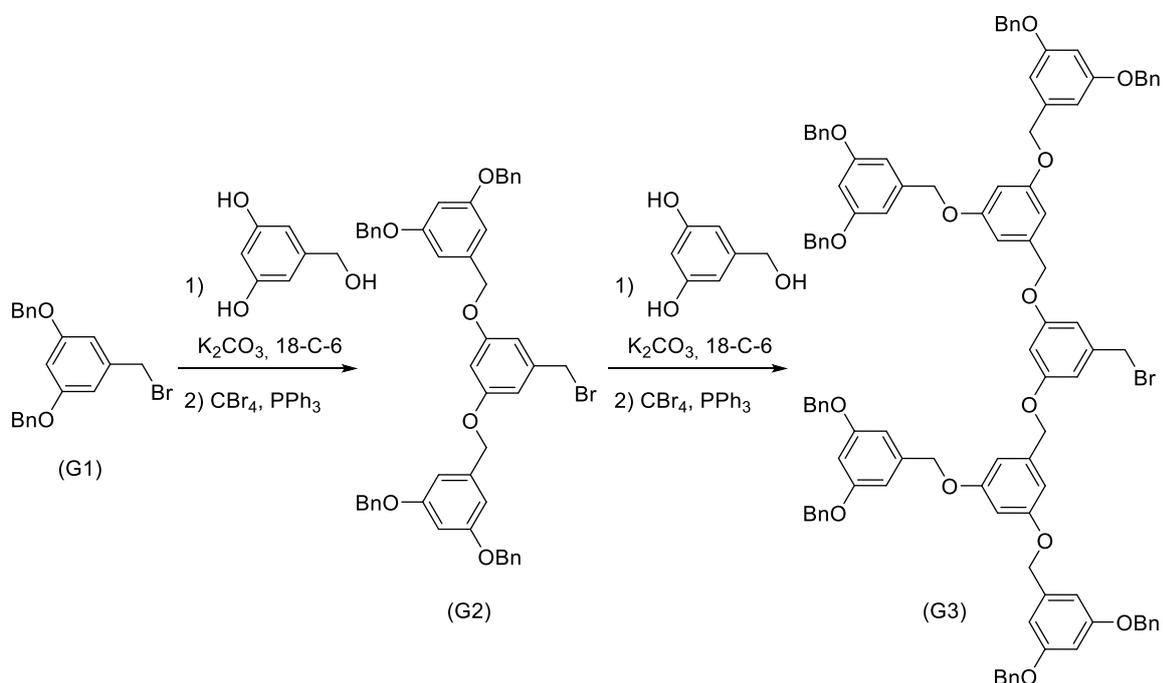


Figura 10

La síntesis ortogonal es una ruta sintética en la que dos o más reacciones selectivas, coexisten en el medio de reacción, para crecer la estructura del dendrímero. La primera síntesis ortogonal fue descrita por Yu y colaboradores.<sup>33-34</sup> Repitieron la reacción de Horner-Wadsworth-Emmons y la reacción de acoplamiento carbono-carbono Mizoroki-Heck, hasta sintetizar dendrones de cuarta generación (Figura 11).

## 2 Antecedentes bibliográficos

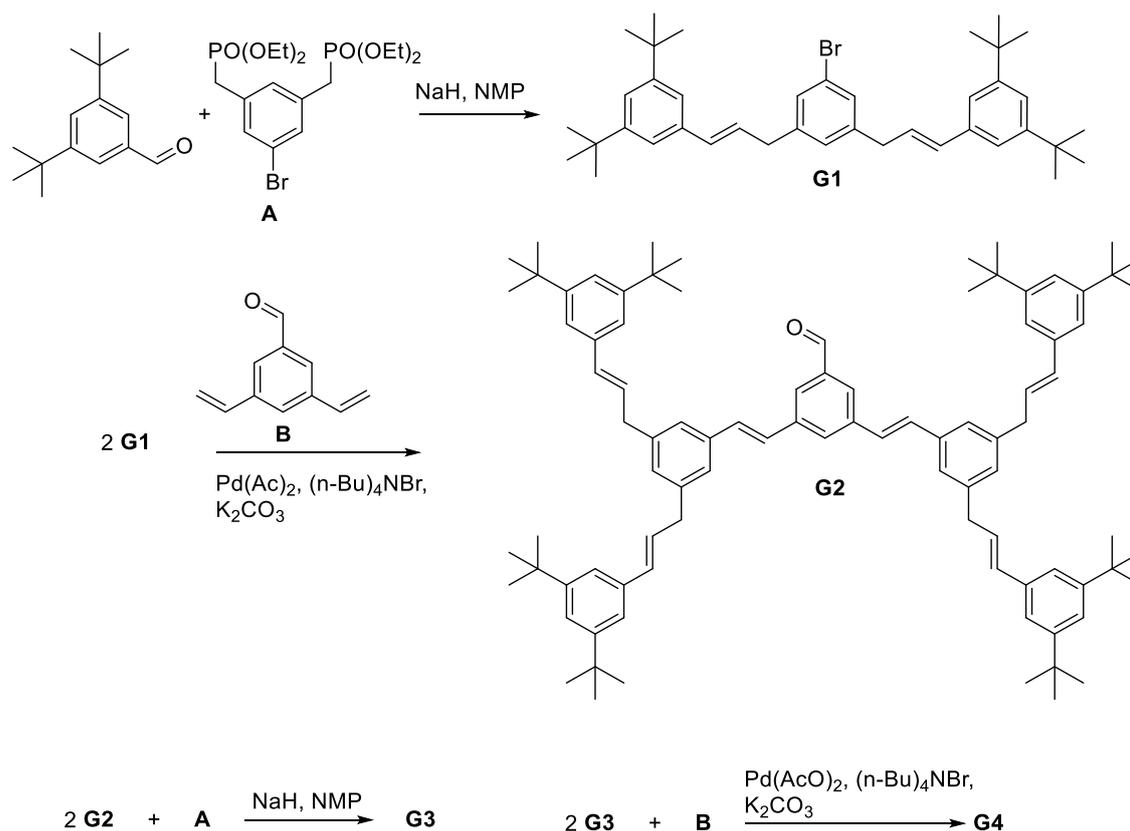


Figura 11

Dentro del campo de la aplicación de protección frente a la corrosión, el uso de dendrímeros es relativamente reciente. En 1997, Liu *et al.* describieron una nueva forma de preparar películas finas, utilizando dendrímeros funcionalizados enlazados covalentemente a un copolímero, sobre una superficie de sílica.<sup>35</sup> Estas capas se sintetizaron a partir de un proceso de deposición del polímero Gantrez (poli(anhídrido maleico)-*c*-poli(metilviniléter) usando como *cross-link* 1% de etilendiamina). Después, se enlaza covalentemente con dendrímeros funcionalizados con aminas de PAMAM de primera generación formando multicapas. Este procedimiento se puede repetir para aumentar la capa depositada sobre la superficie. Esta técnica da lugar a películas finas densamente funcionalizadas, semi-organizadas y de fácil modificación, que pueden enlazar incluso con otros compuestos (nano/mesoscópicos o ensamblajes moleculares polifuncionales).

Más adelante, en el 2014, Khaled *et al.* estudiaron por primera vez la eficiencia de inhibición a la corrosión del dendrímero poliamidoamina (PAMAM) de primera generación decorado con unidades de 1,8-naftalimida en su periferia (Figura 12), sobre la superficie de acero bajo el efecto de una disolución acuosa de HCl 1 M.<sup>36</sup>

## 2 Antecedentes bibliográficos

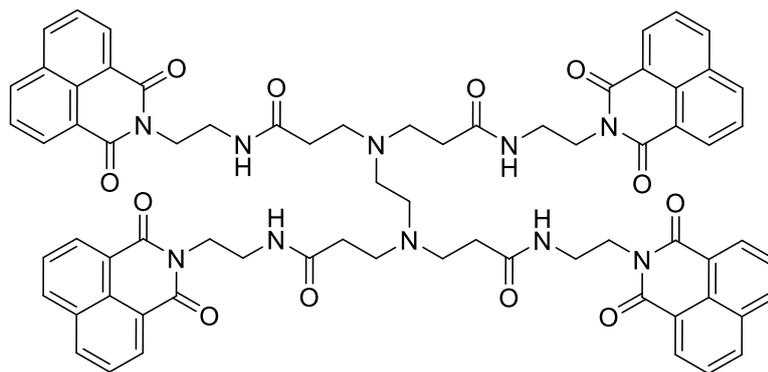


Figura 12

Empleando técnicas electroquímicas (curvas de polarización) y de análisis computacional, estos autores descubrieron que los dendrímeros PAMAM decorados con estos grupos aromáticos terminales actúan como inhibidores de tipo catódico. La simulación dinámica molecular muestra como estos dendrímeros se adsorben sobre la superficie metálica a través de los pares de electrones de los grupos nitrogenados y de los electrones  $p$  de los anillos aromáticos y de los grupos amidas.

Se emplearon concentraciones de 5, 10, 15, 20, 30, 50, 100 ppm, y la última resultó la que dio mejor resultados. Así, se observa como al aumentar la concentración de PAMAM, aumenta su inhibición frente a la corrosión.

El artículo publicado en 2015 de Yi He *et al.* estudia un compuesto denominado DDTI (Figura 13) como inhibidor de la corrosión del acero expuesto a la salmuera al 3% m/V saturada con  $\text{CO}_2$ .<sup>37</sup>

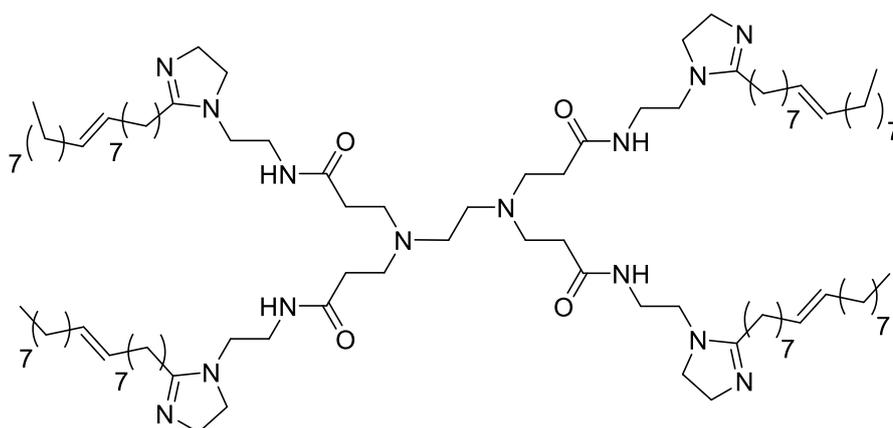
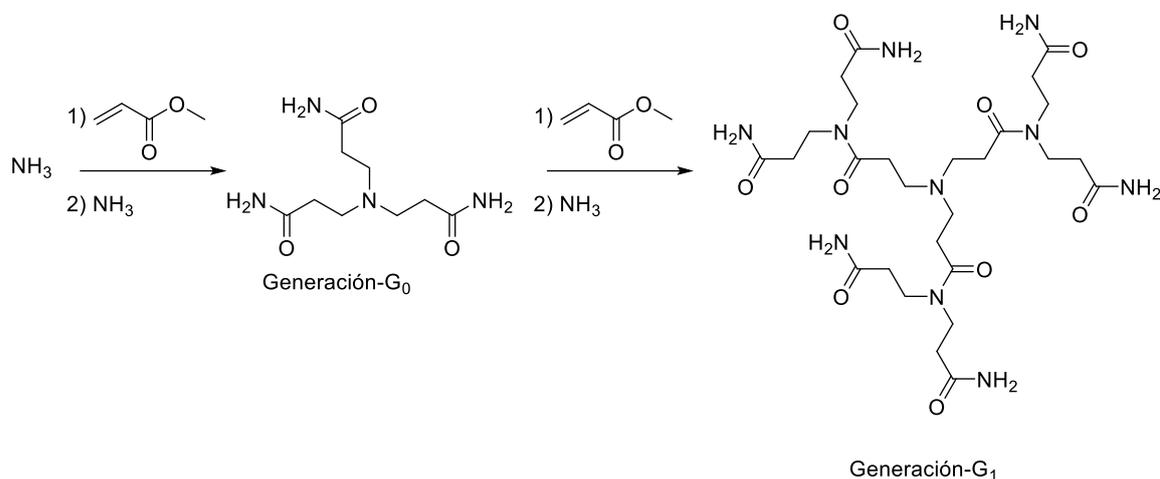


Figura 13

Este compuesto dio buenos resultados ya a concentraciones de 400 mg/L adsorbiéndose sobre la superficie del metal siguiendo la isoterma de adsorción de Langmuir. El modelo sugiere que los átomos de nitrógeno interaccionan con los átomos de hierro, mientras las cuatro colas alquílicas aseguran un entorno hidrofóbico, alejando la disolución acuosa del metal y consecuentemente protegiéndolo de la corrosión.

## 2 Antecedentes bibliográficos

Un año después, en el 2016, se estudiaron otros tipos de dendrímeros PAMAM, en una disolución de agua y ácido clorhídrico 1 M.<sup>20</sup> Estos dendrímeros se forman a partir de un núcleo de amoníaco, y su tamaño va aumentando conforme se crece en generaciones mediante reacciones iterativas donde se emplea sucesivamente acrilato de metilo y amoníaco (Esquema 5).



Esquema 5

La eficiencia de corrosión frente al acero de los dendrímeros, de generación 0 y 1, sube al aumentar de la concentración, hasta llegar a un *plateau* a 50 ppm.

En el artículo, además de medidas gravimétricas, electroquímicas, de superficie y de cálculo mecanocuántico, se formula también un mecanismo de inhibición: la disolución del hierro en la disolución ácida, puede ocurrir por disolución anódica del acero y por formación de hidrógeno por reducción catódica. En la disolución anódica del acero se forman aniones cloruro y cationes de hierro, los primeros se adsorben sobre la superficie, y, por atracción electrostática, atraen a los heteroátomos de los inhibidores. Por otro lado, los inhibidores, una vez adsorbidos sobre la superficie del acero, reducen la tasa de evolución de hidrógeno.

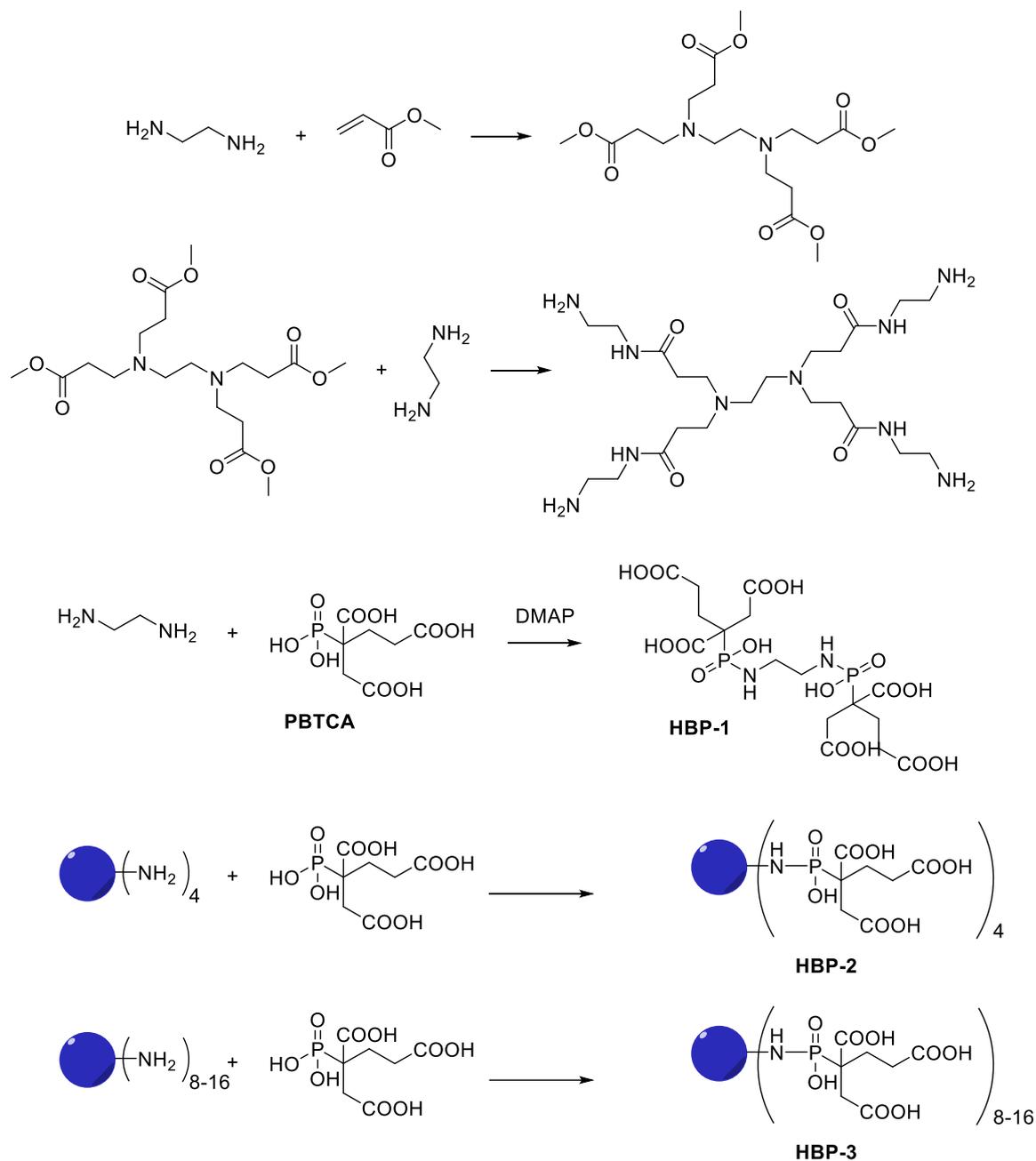
Resumiendo, un dendrímero, como otros inhibidores orgánicos, pueden adsorberse sobre el acero por: atracción electrostática entre el inhibidor y la superficie, interacción de los pares de electrones de los heteroátomos con los orbitales vacantes *d* de los átomos de hierro, interacción de los electrones *d* del hierro con los orbitales vacíos del inhibidor (retrodonación) o combinación de los procesos anteriores.

También en 2016, estos autores publicaron otro artículo similar, pero sintetizaron los compuestos a partir de etilendiamina tanto para el núcleo como para el crecimiento de las ramas en lugar de amoníaco, y llegaron a dendrímeros de generación G<sub>2</sub>.<sup>38</sup> También en este caso, llegaron a conclusiones similares, notando que todos los dendrímeros son buenos inhibidores de la corrosión del acero en disolución de HCl 1 M siguiendo el orden de eficiencia: generación G<sub>2</sub> > generación G<sub>1</sub> > generación G<sub>0</sub>. Además, se observó una eficiencia máxima de inhibición cuando la concentración es de 25 ppm.

En 2017, Huang *et al.*, sintetizaron y caracterizaron unos dendrímeros hiperramificados que denominaron HBP (*hyper-branched polymers*), similares a los dendrímeros de PAMAM, pero

## 2 Antecedentes bibliográficos

con grupos amino fosfatos terminales, a través de la adición de Michael y la reacción de amidación (Esquema 6).<sup>39</sup>

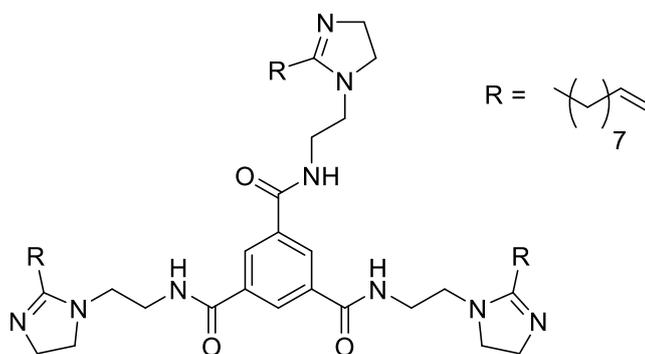


Los HBP tienen carácter inhibitor más fuerte que el PBTCA (Ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico) frente a la corrosión del acero al carbono. La eficiencia de inhibición de la corrosión de la salmuera al 3% (m/V), puede alcanzar hasta el 89,3% a 30 °C, como se evidencia en el experimento de pérdida de masa y mediciones electroquímicas.

## 2 Antecedentes bibliográficos

La termodinámica de adsorción y la cinética de reacción del proceso de corrosión prueba que sumergiendo el metal en la disolución de HBP, una densa película protectora de adsorción se forma en la superficie del acero al carbono, y esta película ayuda a prevenir la corrosión.

En 2018, Lan Ma *et al.*, publicaron un estudio sobre la eficacia de inhibición frente a la corrosión del acero al carbono en HCl 1 M, de otra clase de dendrímero llamado BTA-IM.<sup>40</sup> En este caso, BTA-IM, tiene un núcleo que contiene un anillo aromático (Figura 14).



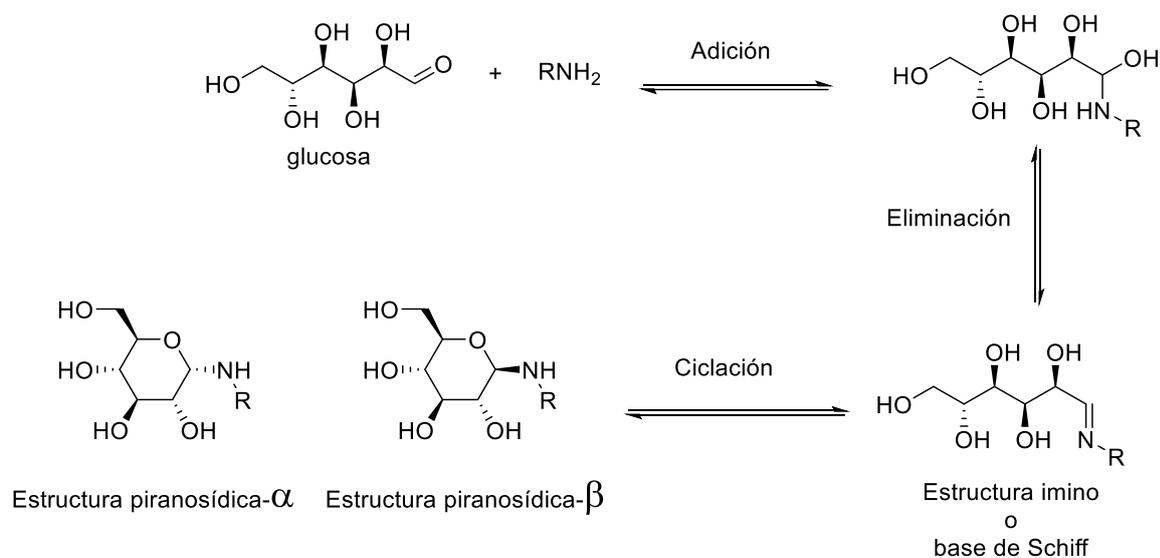
**Figura 14**

Entre las varias técnicas usadas para estudiar su eficacia en la inhibición, el estudio morfológico sobre la superficie, revela que este dendrímero se auto-compacta de manera regular sobre el metal, a través de los enlaces a hidrógeno de los grupos amida, formando multicapas (*multi-layers*). El espesor de las capas aumenta al aumentar de la concentración del inhibidor, hasta 100/200 nm, dando lugar a una inversión en la hidrofilia/hidrofobia de la superficie pasando de superficie hidrofílica a hidrofóbica, protegiendo físicamente la superficie y, por lo tanto, disminuyendo el efecto de corrosión.

Como se ha visto en el anterior apartado, la presencia de grupos donadores de densidad electrónica (grupos funcionales ricos en electrones y que contienen heteroátomos como nitrógeno, oxígeno o fósforo) en macromoléculas tales como dendrímeros y dendrones consigue minimizar el proceso de corrosión que ocurre sobre la superficie de los metales. En esta tesis doctoral, se postulan los azúcares y glicosaminas como moléculas de origen natural con un número elevado de grupos funcionales capaces de donar densidad electrónica. La evidencia científica se basa en el uso comercial de residuos de remolacha ricos en azúcares (Safecote®) como producto coadyuvante en formulaciones de salmuera y que han demostrado inhibir la corrosión en aproximadamente un 40% respecto a una disolución de salmuera (23% m/V de NaCl en agua).<sup>41</sup> En el siguiente apartado se explicarán los métodos de obtención de glicosaminas según la literatura. Las glicosaminas son moléculas con una elevada polaridad lo que las hace solubles en medios acuosos. La presencia de numerosos grupos donadores de densidad electrónica los hace candidatos óptimos para interactuar con la superficie del metal adsorbiéndose en la misma y por tanto presentando potencial como inhibidores de la corrosión.

## 2.4 Síntesis de glicosaminas

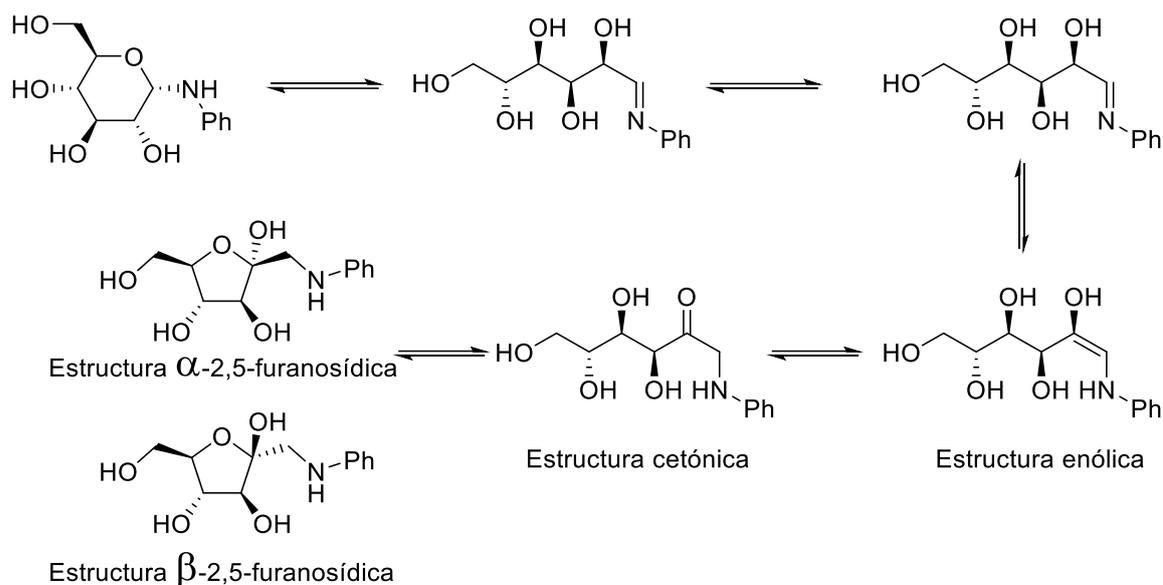
Los aminoazúcares, son compuestos estudiados desde el principio del siglo XX. Estos compuestos de origen natural comparten el esqueleto carbonado de los sacáridos donde un grupo hidroxilo ha sido sustituido por un grupo amino. Una clase de aminoazúcares bastante importante en la química sintética es la que representa la glucosamina. Esta sustancia, deriva esencialmente de la glucosa por adición y eliminación posterior con un compuesto nitrogenado.<sup>42</sup> La estructura conteniendo un grupo funcional imino cicla rápidamente dando lugar al esqueleto piranosídico, como muestra el Esquema 7.



Esquema 7

Sin embargo, puede ocurrir un reordenamiento de las estructuras si el nitrógeno está enlazado a un grupo arílico. En este caso, calentando en presencia de un ácido de Brønsted, se obtiene un equilibrio con formación consecuente de una estructura cetónica que mediante ciclación origina un esqueleto 2,5-furanosídico (Esquema 8). Este mecanismo ha sido postulado por Amadori, de quien tomó su nombre esta reorganización, y ha sido mejorado por Kuhn y Wejand.<sup>43</sup>

## 2 Antecedentes bibliográficos



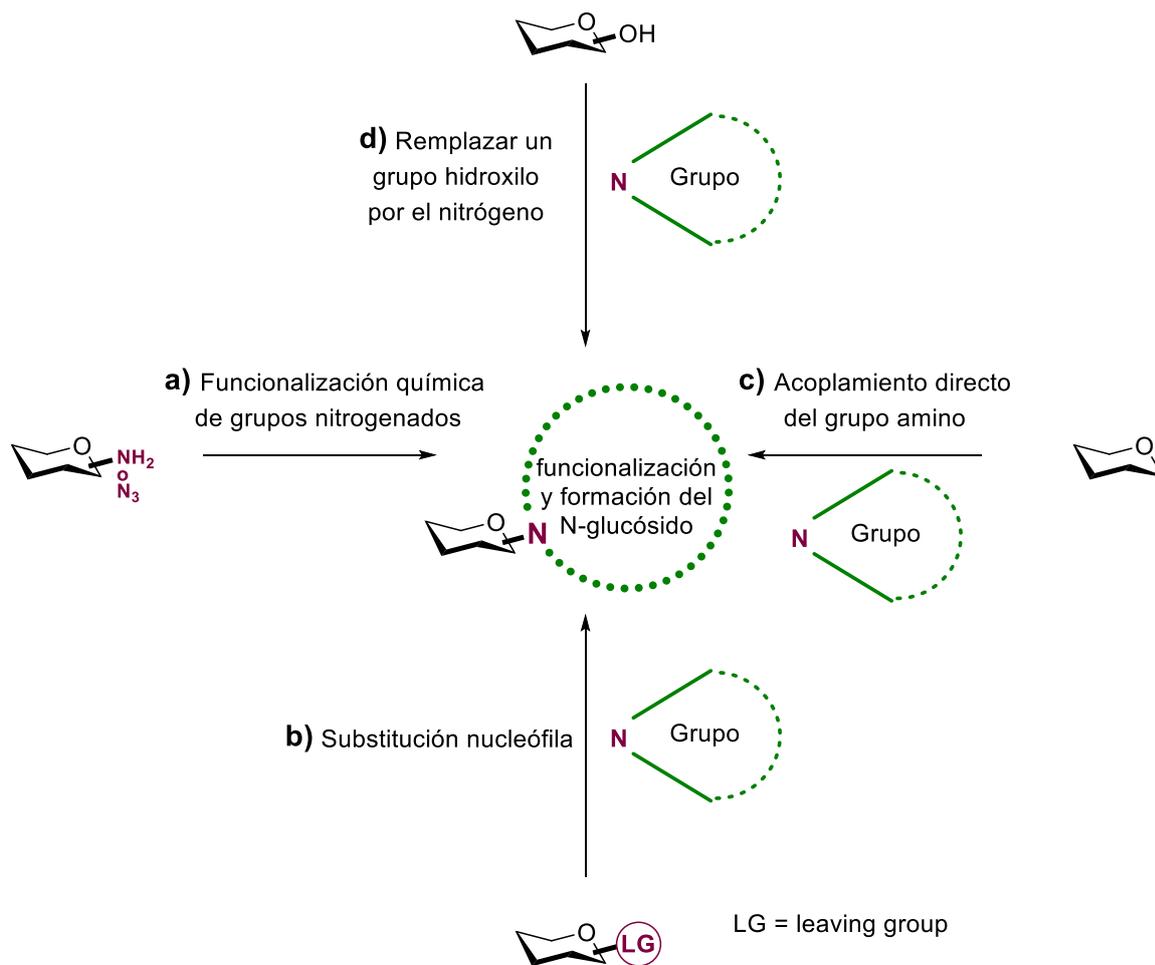
**Esquema 8**

Este reordenamiento, depende sobre todo de la electronegatividad relativa de la amina (que depende del grupo al que está enlazado) y de la estabilidad del glucósido frente a la hidrólisis.

Resumiendo, se puede afirmar que es importante saber cómo funcionalizar un glucósido, para sintetizar el aminoazúcar que tendrá propiedades diferentes según el tipo de sacárido y el grupo al que está enlazado el nitrógeno.

Para la *N*-funcionalización química de aminoazúcares y formación de derivados de *N*-glucósidos, generalmente existen cuatro posibilidades principales (Esquema 9) : a) la funcionalización de grupos que contienen ya el nitrógeno unido al azúcar es uno de los métodos fundamentales para la formación de derivados de *N*-glucósidos; b) una sustitución nucleófila que depende principalmente del tipo de grupo saliente; c) mediante el acoplamiento directo del grupo amino con el azúcar; y d) reemplazar un grupo hidroxilo de azúcar por el nitrógeno.<sup>44</sup>

## 2 Antecedentes bibliográficos

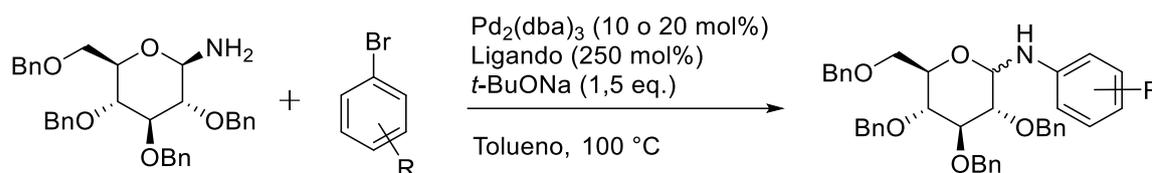


Esquema 9

La funcionalización química de los grupos nitrogenados (a), es la modificación más frecuente especialmente cuando se trata de aminoazúcares. Se han realizado muchos trabajos para funcionalizar el grupo amino del azúcar que tiene múltiples grupos hidroxilo. El grupo nitrogenado de la D-glucosamina o D-galactosamina puede alterarse químicamente principalmente mediante *N*-acilación,<sup>45-49</sup> formación de bases de Schiff,<sup>50-51</sup> azidación,<sup>52-53</sup> así como alquilación.<sup>54</sup>

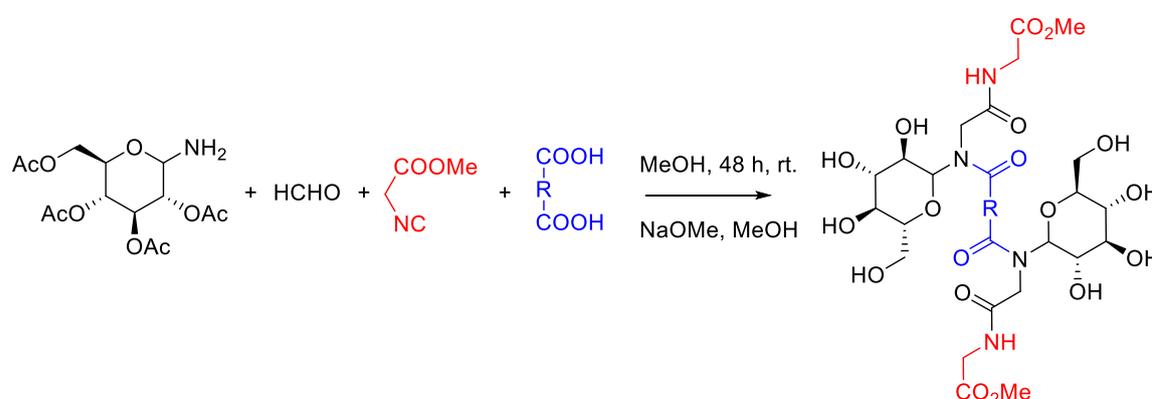
Por ejemplo, en 2008, Chida *et al.*, investigaron la producción por primera vez de *N*-glicósidos de arilo y heteroarilo, mediante la reacción de *N*-arilación de Buchwald-Hartwig, que implicaba el acoplamiento de la amina D-glucopiranosil perbenzilada con bromoarenos activados (Esquema 10).<sup>55</sup> Esta metodología se aplicó con éxito a las primeras síntesis totales de SPM VIII y dapiramicina B, antibióticos nucleósidos que contienen estructuras exocíclicas aril *N*-glicósidas únicas.

## 2 Antecedentes bibliográficos



Esquema 10

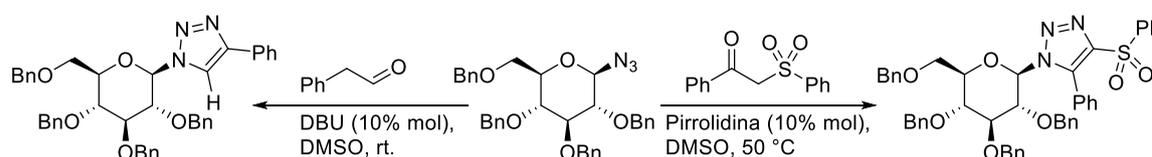
También, se pueden sintetizar glicosilamidas a partir de glicosilaminas. Murphy *et al.* por ejemplo, desarrollaron un método para aumentar la diversidad de la síntesis de azúcares, a través de la reacción multicomponente de Ugi, empleando el derivado nitrogenado del carbohidrato, isocianoacetato de metilo, formaldehído y un diácido (Esquema 11).<sup>56</sup>



Esquema 11

Se obtuvieron dos confórmeros (83:17), siendo el *anti* el producto mayoritario.

También las moléculas de azúcar con grupo azida son una entidad útil en la química orgánica y medicinal. Por ejemplo, se pueden sintetizar triazoles, empleando una estrategia de cicloadición organocatalizada, entre β-ceto sulfonas/fenil cetonas sustituidas y glicosilazidas para la formación de diversos compuestos sustituidos de 1,2,3-triazolil glicoconjugados (Esquema 12).<sup>57</sup>

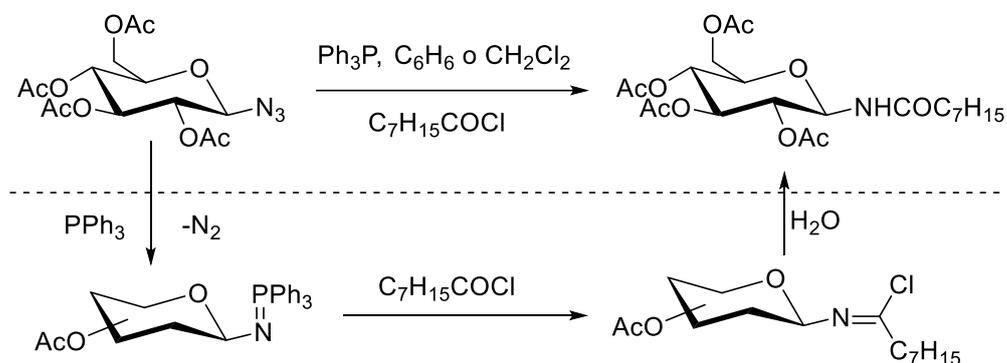


Esquema 12

Las glicosilazidas son compuestos versátiles y se pueden convertir a glicosilamidas. En este aspecto, Lafont *et al.* usaron una reacción de Staudinger modificada, empleando un cloruro de acilo en vez de un ácido carboxílico, el cual reacciona con la glicosilazida formando un cloruro

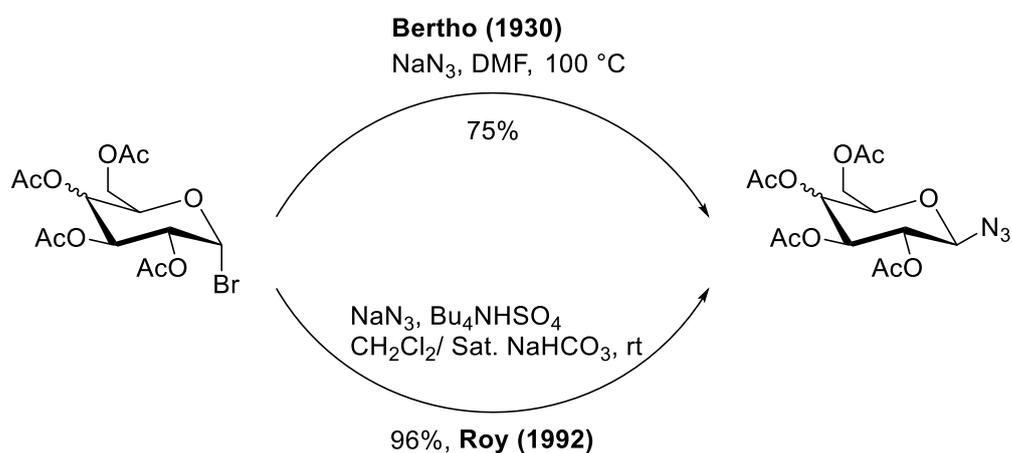
## 2 Antecedentes bibliográficos

de imidoilo, y en el momento de la hidrólisis, se convierte en la amida correspondiente (Esquema 13).<sup>58</sup>



Esquema 13

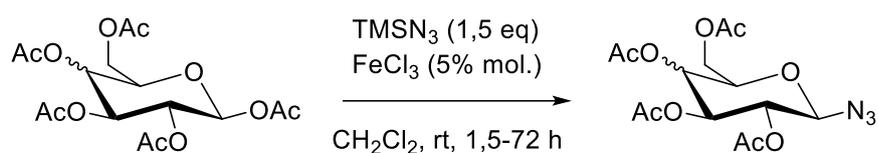
La funcionalización de azúcares puede ocurrir también a través de una sustitución nucleófila (Esquema 9, **b**). Anteriormente, se ha hablado sobre la versatilidad que tienen las glicosilazidas para la formación de compuestos glicosídicos complejos. Ya en 1930, Bertho trabajó sobre la síntesis de glicosilazidas a partir de bromuros de glicósidos protegidos con grupos acetales por tratamiento con azida sódica (Esquema 14).<sup>59</sup> Este es el método más comúnmente utilizado que implica reacciones homogéneas monofásicas en DMF a temperaturas elevadas. Sin embargo, en 1992, Roy *et al.*, consiguieron un método por catálisis de transferencia de fase para una reacción en condiciones más suaves y con mayor rendimiento (Esquema 14).<sup>60</sup>



Esquema 14

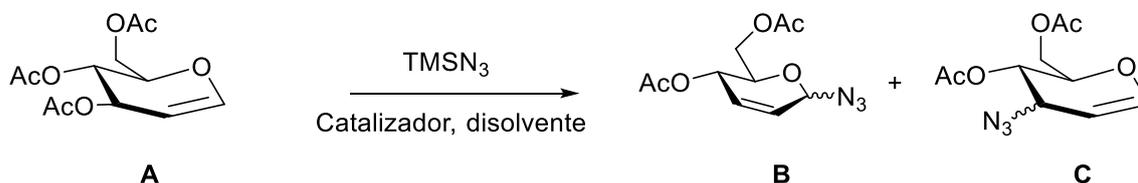
Adicionalmente se han descubierto varias maneras para la síntesis de glicosilazidas. Chen *et al.* describieron por primera vez un método con condiciones suaves y muy exitoso empleando  $\text{TMSN}_3$  desde  $\beta$ -glicósidos (protegidos con grupos acetatos) en presencia de  $\text{FeCl}_3$  como catalizador (Esquema 15).<sup>61</sup>

## 2 Antecedentes bibliográficos



**Esquema 15**

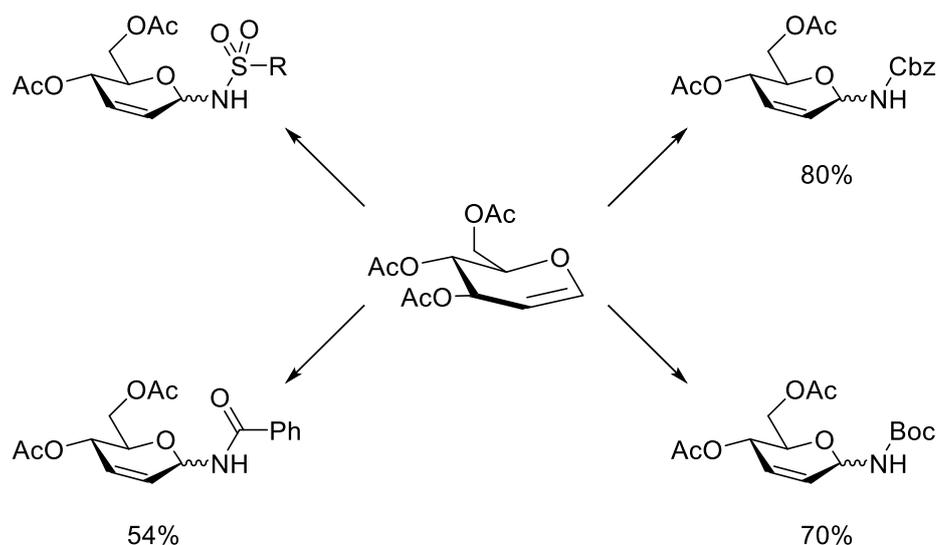
Para la síntesis de azidas, también se puede proceder a través de un acoplamiento directo de un grupo nitrogenado (Esquema 9, **c**), a partir de los glicales, que son todos aquellos derivados de enol y éter de azúcares cíclicos que presentan un doble enlace entre los átomos de carbono 1 y 2 del anillo. En este contexto, el grupo de Hayashi fue el primero en explicar la utilidad del  $\text{TMSN}_3$  como nucleófilo en reacciones de reordenamiento de Ferrier.<sup>62</sup> La reacción del 3,4,6-tri-O-acetil-D-glucal (**A**) con trimetilsililazida, utilizando una cantidad catalítica de TMSOTf en acetonitrilo, forma 2,3-glicosilazida insaturada (**B**, 28%) y 3-azido-3-deoxiazúcar (**C**, 62%), dando el isómero  $\alpha$  como producto mayoritario (Esquema 16). Para mejorar la estereoselectividad, el grupo de Yadav utilizó yodo como catalizador para realizar la glicosidación de glicales con trimetilsililazida en diclorometano a temperatura ambiente para dar solamente **B** con un rendimiento del 87%.<sup>63</sup> Sin embargo, en el 2010, Liu *et al.*, consiguieron a través de una catálisis heterogénea con  $\text{ZnCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , en diclorometano en 20 minutos, sintetizar **B**, con rendimientos mayores (92%) y una  $\alpha$ -selectividad (86:14) aún mejor.<sup>64</sup>



**Esquema 16**

Siempre en el mismo artículo, Liu *et al.* consiguieron la síntesis de varias sulfonamidas, carbamatos y amidas, a partir del 3,4,6-tri-O-acetil-D-glucal, empleando el catalizador heterogéneo  $\text{ZnCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en diclorometano y a temperatura ambiente, obteniendo buenos rendimientos (Esquema 17).<sup>64</sup>

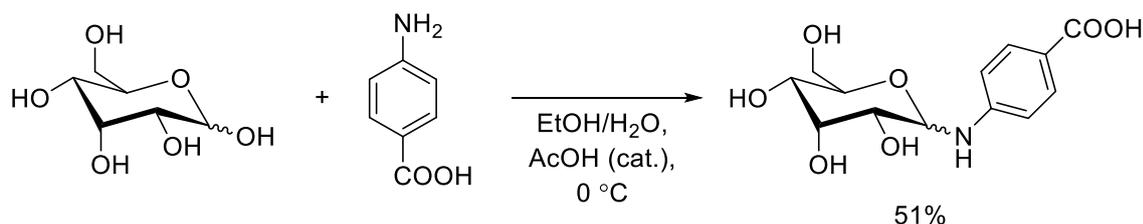
## 2 Antecedentes bibliográficos



Esquema 17

Por último, se puede también reemplazar directamente un grupo hidroxilo por un compuesto nitrogenado (Esquema 9, **d**). Los carbohidratos reductores (con grupo hemiacetal cíclico) se pueden tratar con compuestos que contienen grupos NH<sub>2</sub> como hidroxilamina, derivados de anilina, fenilhidrazinas o hidrazidas, formando derivados tipo base de Schiff (forma acíclica) o derivados del tipo glucosilamina (forma cíclica). Anteriormente los científicos no estaban seguros de cuál era la forma real en el estado sólido, lo que provocó un gran interés hacia estas reacciones en particular. Sin embargo, más tarde se descubrió que los derivados de tipo glucosilamina eran la forma correcta.

Sorokin, en 1888, fue el primero que intentó sintetizar *N*-arilglucosaminas, tratando derivados de anilina con azúcares, usando un disolvente prótico y una cantidad catalítica de ácido.<sup>65</sup> Wang *et al.*, describieron la reacción usando como disolvente una mezcla de agua y etanol a 0 °C, usando ácido acético como catalizador (Esquema 18).<sup>66</sup>

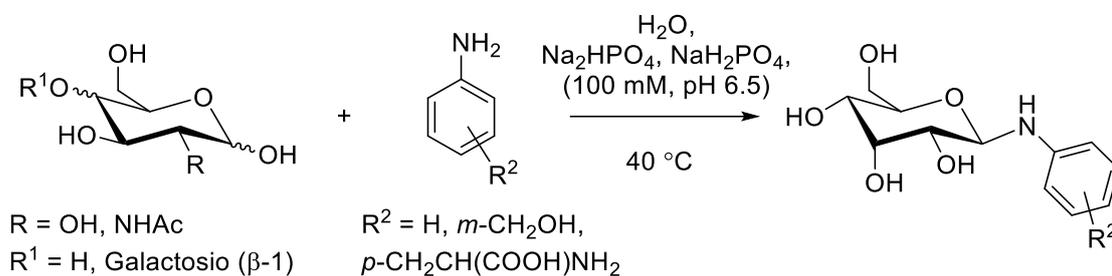


Esquema 18

Más adelante, Bridiau y colaboradores idearon una glucosilación de aminas primarias aromáticas con azúcares desprotegidos para la síntesis estereoselectiva de β-*N*-arilglucósidos (Esquema 19).<sup>67</sup> Los azúcares desprotegidos, reaccionan con varios derivados de anilina en medio acuoso manteniendo pH 6,5 (con tampón Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) a temperatura <50 °C. Se forman sólo glucosilaminas, no se forma el subproducto de Amadori, que se suele formar en condiciones alcalinas. La principal ventaja de esta reacción es que se produce

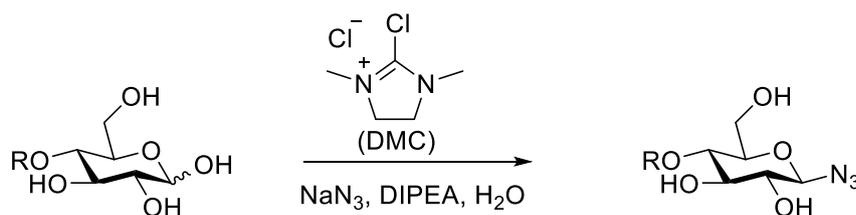
## 2 Antecedentes bibliográficos

exclusivamente el anómero  $\beta$ , ya que la sustitución se produce preferentemente en la posición menos impedida (posición  $\beta$ ), y es útil para la formación de *building-blocks* como precursores sintéticos de antígenos azucarados que se asocian a los tumores.



Esquema 19

En el 2009, Shoda *et al.*, descubrieron un valioso método *one-step* para sintetizar  $\beta$ -glicosilazidas en agua, a través del ataque nucleófilo del anión azido al carbono anomérico del azúcar, en presencia del cloruro de 2-cloro-1,3-dimetilimidazolinio (DMC) (Esquema 20).<sup>68</sup> DMC es un agente activante de los grupos hidroxilos anoméricos de los azúcares.



Esquema 20

### 2.5 Azúcares y aminoazúcares como inhibidores de la corrosión

Para inhibir el proceso de corrosión, se pueden usar muchos tipos de compuestos según, el medio (si es ácido o básico) o según el metal. Entre todas las tipologías de compuestos, en esta sección hablaré sobre algunos derivados de azúcares.<sup>69-71</sup>

Los azúcares y sus derivados, son compuestos interesantes como inhibidores de la corrosión, porque son bastante solubles en disoluciones acuosas y tienen varios grupos donadores que interaccionan con la superficie del metal, protegiéndola frente a los agentes que provocan la corrosión. Además, sus síntesis son relativamente simples, y ya que son de origen natural y abundante, son económicos. Este aspecto es bastante interesante por el hecho de que se podrían usar a gran escala, por ejemplo, sobre una carretera para proteger sus infraestructuras.

Hay algunas tipologías de compuestos que además de ser utilizados como medicamento, se han estudiado sus propiedades inhibitoras frente a la corrosión.<sup>72-74</sup>

## 2 Antecedentes bibliográficos

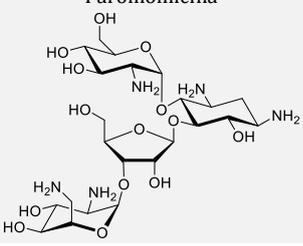
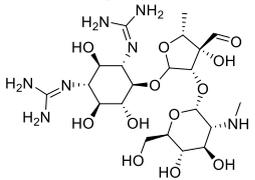
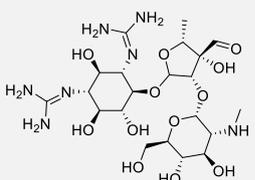
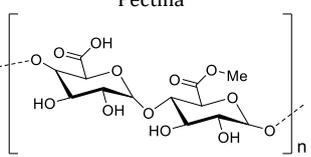
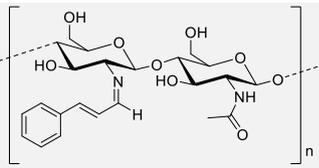
Abdallah *et al.*, en el 2016, publicaron un artículo sobre el efecto inhibitor de unos medicamentos, como la Paromomicina y la Estreptomicina (Tabla 1, fila 1 y 2).<sup>72</sup> Estos medicamentos, con estructura de naturaleza glicosídica demostraron, a través de varias técnicas analíticas y electroquímicas, una protección eficaz del cinc frente a la corrosión de una disolución de HCl 1 M, hasta del 91,9%. Resultados similares lograron Shukla *et al.* empleando la Estreptomicina como inhibidor de la corrosión del acero, siempre en una disolución de HCl 1 M (Tabla 1, fila 3).<sup>73</sup>

Es interesante destacar como hay también polisacáridos que tienen un efecto inhibitor fuerte frente a la corrosión.<sup>70</sup> Un ejemplo es la pectina (Tabla 1, fila 4), la cual es particularmente eficaz para proteger el acero X60 del HCl 0,5 M, llegando a una inhibición del 90%.<sup>75</sup>

También el quitosano y sus derivados sintéticos tienen excelentes propiedades anticorrosivas.<sup>76-78</sup> Un ejemplo es la base de Schiff del cinamaldehído-quitosano (Tabla 1, fila 5), la cual tiene un buen efecto inhibitor ante la corrosión del acero al carbono, bajo una disolución de HCl al 15%, que es particularmente más concentrada con respecto a muchos otros estudios que emplean HCl 1 M.<sup>76</sup> Su máximo efecto inhibitor es del 85,2% a una concentración de 400 mg/L. Para mejorar aún más la eficacia de inhibición de la corrosión, se incorporó yoduro potásico (KI) a la disolución corrosiva, lo que aumentó aún más la capacidad de inhibición hasta un 92,5% a una concentración de 10 mM.

## 2 Antecedentes bibliográficos

**Tabla 1**

	NOMBRE Y ESTRUCTURA	METAL	AGENTE CORROSIVO	METODOLOGIAS USADAS	EFICIENCIA DE INHIBICIÓN	REF.
1	<p>Paromomicina</p> 	Zinc	HCl	Estudios de pérdida de peso, polarización potenciodinámica, espectroscopia de impedancia electroquímica	91,9%	72
2	<p>Estreptomina</p> 	Zinc	HCl	Estudios de pérdida de peso, polarización potenciodinámica, espectroscopia de impedancia electroquímica	90,7%	72
3	<p>Estreptomina</p> 	Acero	HCl	Estudios de pérdida de peso, resistencia a la polarización, polarización de Tafel, espectroscopia de impedancia electroquímica	88,5%	73
4	<p>Pectina</p> 	Acero X60	HCl	Estudios de pérdida de peso, polarización potenciodinámica, espectroscopia de impedancia electroquímica, espectroscopia SEM	90,0%	75
5		Acero al carbono	HCl	Estudios de pérdida de peso, espectroscopia de impedancia electroquímica, polarización potenciodinámica, espectroscopia SEM, Mecanismo de adsorción	85,2%	76

Resumiendo, las glicosaminas son compuestos con buenas propiedades anticorrosivas. Pueden ser usadas en forma de oligosacáridos con grupos nitrogenados o en forma de polímeros de síntesis o naturales.

La abundancia en natura de estos compuestos, o de sus precursores, y la baja toxicidad, proporciona un alto interés por sus propiedades anticorrosivas.

## 3 Objetivo e hipótesis de trabajo

El objetivo de este trabajo es poner a punto mezclas de salmuera y compuestos orgánicos de origen natural o sintético, que comparadas con la salmuera convencional posean un alto efecto de inhibición frente a la corrosión, sin modificar, o incluso mejorando, el efecto fundente sobre el hielo.

Durante la temporada invernal, en los sitios en que es necesario, se extiende sobre la carretera cloruro de sodio en disolución acuosa (~23% m/V, llamada salmuera) sobre la calzada y elementos adyacentes de la misma. El cloruro de sodio (NaCl), siendo de bajo coste y fácil utilización, es el componente principal en este tratamiento. Esta sal, o salmuera, reduce la formación de hielo y nieve en las superficies durante la época invernal ya que provoca un descenso crioscópico en el punto de fusión del agua.<sup>79</sup>

Sin embargo, el uso de cloruro de sodio produce daños, a veces irreversibles, en la vegetación, en los suelos, envenena los cursos freáticos y puede tener consecuencias sanitarias negativas tanto para el ecosistema animal como humano.<sup>80</sup>

El exceso de sal debido a las prácticas convencionales, y su efecto corrosivo consecuente, consume una gran cantidad de recursos cada año, ya que, por ser la corrosión un proceso inevitable, ocasiona gastos en reposición de elementos deteriorados y en sistemas de protección (puentes, guardarraíles, conductos, etc). Se estima que el coste directo e indirecto atribuidos a la corrosión en países industrializados está entre un 3 y un 5% de su PIB (producto interior bruto).<sup>81</sup>

El desarrollo de nuevos fundentes para viabilidad invernal cuyo impacto medioambiental sea más respetuoso con el ecosistema que el producido por los fundentes tradicionales, basados fundamentalmente en el uso preventivo o curativo de sal sólida o salmuera, es un tema de candente actualidad. Sin embargo, estos nuevos fundentes tienen que seguir manteniendo las propiedades anticongelantes y descongelantes en combinación con la salmuera.

La pulverización a gran escala de la vía o carretera a tratar se lleva a cabo con máquinas quitanieves tipo “spray” de alta capacidad, que tapizan la superficie de la carretera de salmuera aditivada de modo homogéneo. La naturaleza del aditivo, es decir, el compuesto orgánico añadido es determinante en las propiedades de la mezcla, condicionando tanto el efecto anticorrosivo como el carácter fundente de la muestra.

La melaza derivada de la remolacha y las lías de vino, son sustancias ricas en carbohidratos que surgen como subproducto en la industria alimentaria y pueden ser considerados como un residuo inteligente en la economía circular.<sup>82</sup>

En la preparación de las salmueras aditivadas se ha intentado, además de utilizar moléculas comerciales lo menos tóxicas posible que sean también relativamente económicas. La mezcla de salmuera, una vez utilizada sobre la carretera se pierde, por lo que el precio de los aditivos es un parámetro clave crucial para que el procedimiento sea rentable.

El producto comercial *Safecote* se basa en el uso de la melaza de la remolacha mezclada con la salmuera que consigue disminuir hasta un 40% el efecto de la corrosión comparado con el uso de salmuera sin melaza, sin alterar sus propiedades descongelantes.<sup>41</sup>

COLLOSA (Construcciones y obras Llorente, S.A.), empresa líder en el sector, inició una línea de investigación encaminada al desarrollo de nuevos fundentes más sostenibles, al principio,

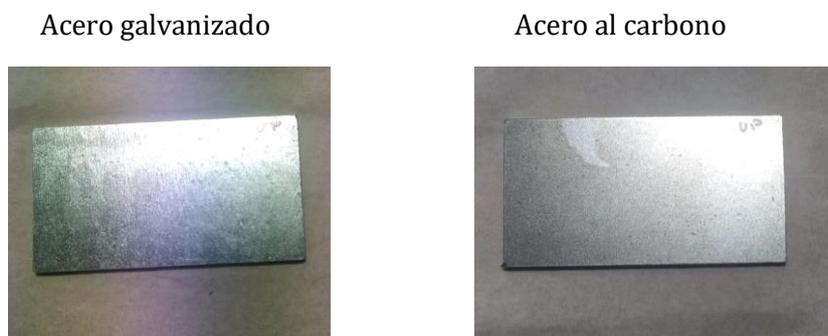
### 3 Objetivo e hipótesis de trabajo

utilizando solo la melaza y una pequeña proporción de compuestos que poseen grupos nitrogenados. La propuesta de esta tesis consiste en la mejora de la protección anticorrosión de estos fundentes sostenibles mediante la incorporación de aditivos que contengan aminas como grupos funcionales, así como caracterizar las películas resultantes que se depositan sobre el acero mediante distintas técnicas que se exponen en la sección de discusión de resultados.

Los aceros que se van a emplear para estudiar el efecto anticorrosivo de las muestras serán: acero galvanizado y acero al carbono, ya que estos son los metales que mayoritariamente se suelen utilizar en la vialidad urbana.

#### 3.1 Plan de trabajo

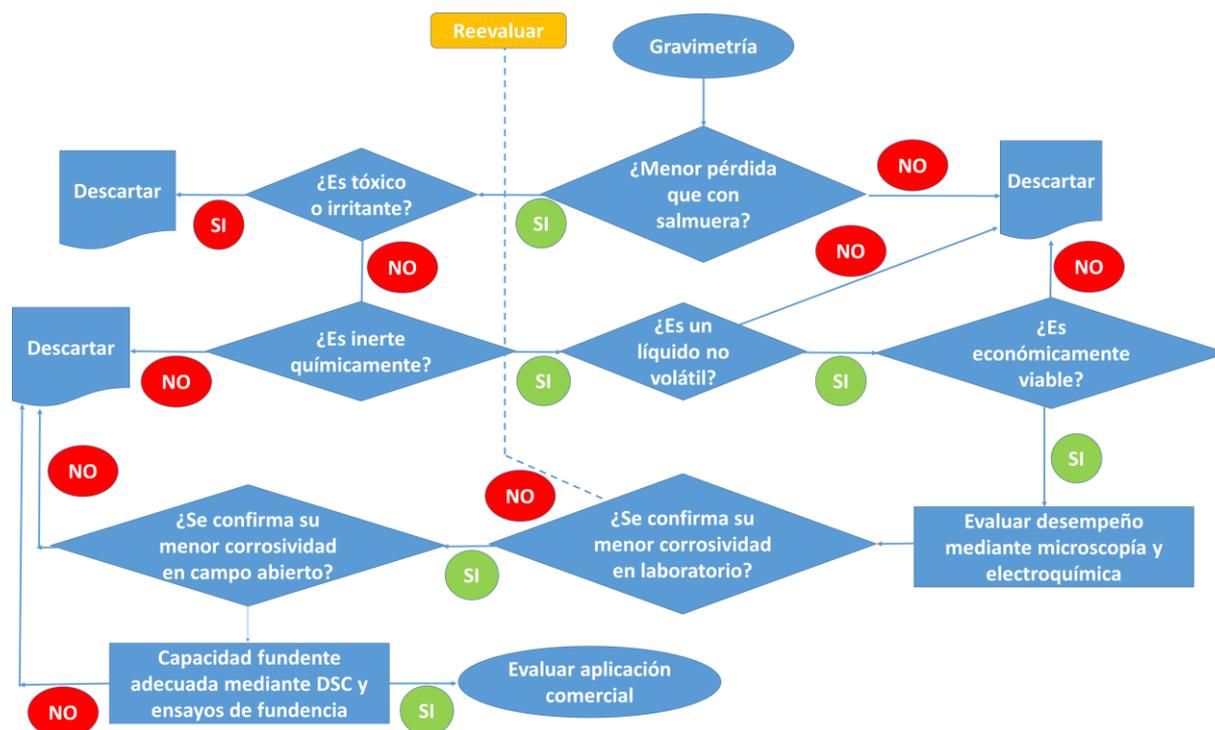
Como se ha puesto de manifiesto en los objetivos, en este trabajo se estudiará el efecto anticorrosivo que produce en aceros al carbono y en aceros galvanizados (Figura 15), la presencia de diferentes disoluciones o mezclas objeto de ensayo.



**Figura 15**

El flujo de trabajo que se desarrolla en la presente Tesis Doctoral consiste en la realización de ensayos de gravimetría donde se compara la pérdida de peso provocada por la corrosión de la disolución inicial de salmuera (23% m/V) con aquellas salmueras aditivadas objeto de estudio. Tras estos ensayos se obtienen una serie de salmueras aditivadas candidatas para ser objeto de posteriores estudios de caracterización y electroquímicos. La elección de la salmuera aditivada se realiza cualitativamente en función de propiedades tales como su estado de agregación a temperatura ambiente, su toxicidad o su coste entre otras. Una vez seleccionada la salmuera aditivada se aplica sobre las aleaciones y se ejecuta ensayos de caracterización del daño provocado por la corrosión mediante técnicas de microscopía, así como ensayos electroquímicos para estudiar la inhibición del proceso de corrosión. Por último, se estudia la capacidad fundente de la salmuera aditivada elegida.

### 3 Objetivo e hipótesis de trabajo



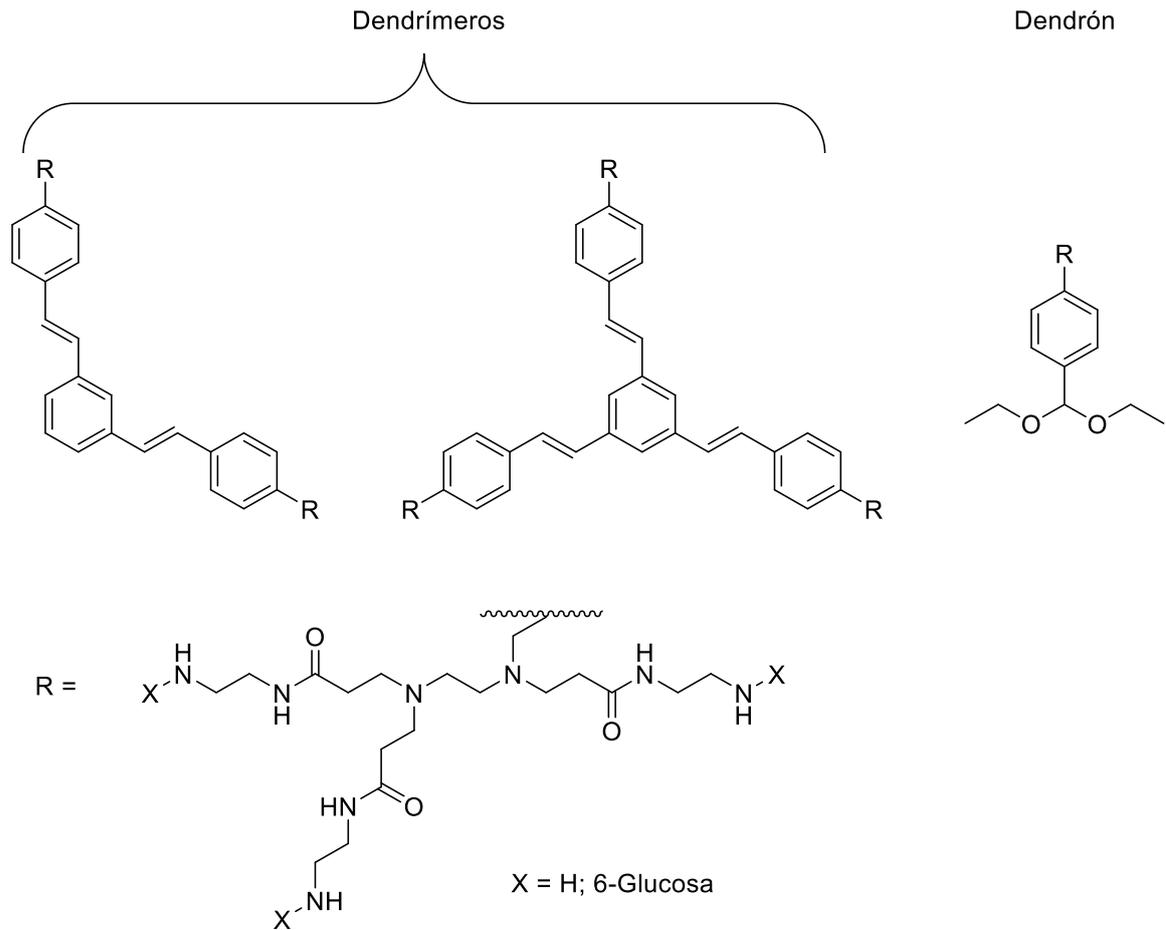
**Figura 16: Diagrama de flujo según plan de trabajo expuesto**

Las aleaciones que se usan como muestras de ensayo, se presentan en placas de acero de dimensiones de 5,5 x 3,0 x 0,2 cm. A continuación, se describen los ensayos gravimétricos que consisten en los siguientes pasos: (a) Previamente, las placas se limpian frotando con una bayeta suave con agua destilada y etanol al 95% para eliminar posibles impurezas que pueden derivar del proceso de torneado; (b) secado; (c) pesaje de las placas por triplicado; (d) inmersión de la placa en la disolución de ensayo; (e) incubación durante 96 horas a temperatura ambiente; (f) extracción y limpieza de las placas mediante el uso de agua destilada y etanol al 95%; (g) secado y (h) pesaje por triplicado.

Para la preparación de las disoluciones, se mezcla la salmuera convencional (agua con el 23% m/V de NaCl disuelto) con melaza de remolachas o con lías de vino y un compuesto orgánico objeto de análisis. Obviamente, las disoluciones con mejor resultado anti-corrosivo serán aquellas en las que el peso de la placa de acero sea más similar antes y después del ensayo.

Algunos compuestos ensayados son comerciales, mientras que otros se sintetizaron. Se planteó sintetizar dos dendrímeros y un dendrón como se muestra en la Figura 17 basados en unidades de polifenilenvinileno y poliamidoamina donde los sustituyentes R son fragmentos donde se alternan los grupos funcionales amido y amina.

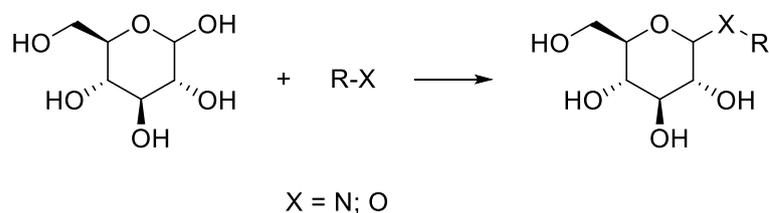
### 3 Objetivo e hipótesis de trabajo



**Figura 17**

Otros compuestos se sintetizaron a partir la glucosa, ya que es conocido que los azúcares como la sacarosa y otros derivados procedentes de la melaza son buenos inhibidores de la corrosión.

En el Esquema 21, se muestra la reacción general para la formación de derivados de la glucosa.



**Esquema 21**

En cuanto a los compuestos orgánicos comerciales que se añaden a la salmuera para completar la mezcla final anticorrosiva, se busca utilizar aquellos con átomos de nitrógeno u oxígeno, o con anillos aromáticos, como, por ejemplo: la citosina o el imidazol, por su capacidad de coordinación bien por la presencia de pares de electrones solitarios de los heterociclos o mediante interacciones con la nube electrónica aromática.

### 3 Objetivo e hipótesis de trabajo

Los compuestos que proporcionen los mejores resultados, con base a las pruebas de corrosión y a sus características físico-químicas, por ejemplo, estabilidad, toxicidad, precio, estado físico (líquido o sólido), etc., se seleccionaron para hacer nuevos ensayos, esta vez por microscopía electrónica de barrido o por sus siglas en inglés SEM (*scanning electron microscopy*) (Figura 18).<sup>83</sup> Estos ensayos se realizan directamente sobre las placas del metal. Así, las placas de acero, después del ensayo de corrosión, se escanean al microscopio electrónico (SEM) para analizar la superficie del metal. De esa manera, se pueden observar de manera visible los daños sobre la superficie del metal y compararlos con los de la salmuera convencional.

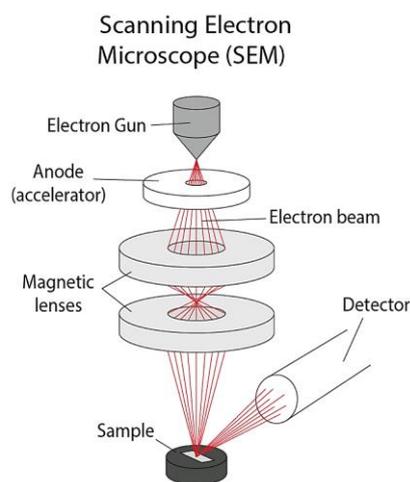


Figura 18

De la misma forma, se utilizó también un microscopio de fuerza atómica (*atomic force microscopy, AFM*) (Figura 19), que además de dar resultados comparables con el SEM, nos dejará ver la profundidad de los surcos sobre las placas, debidos a la corrosión.<sup>84</sup>

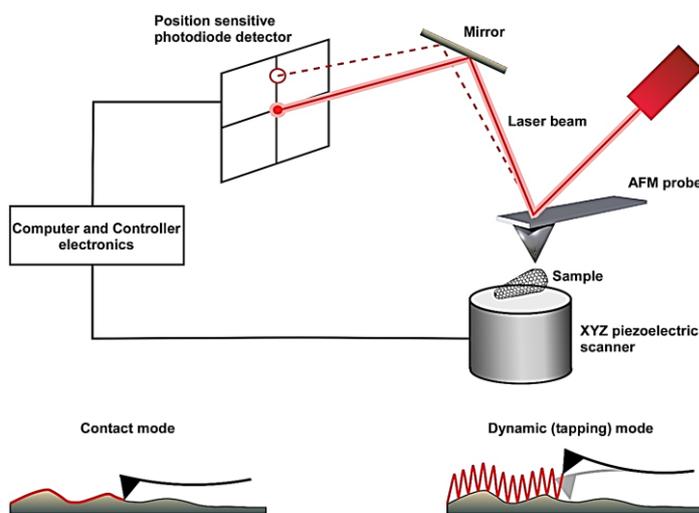


Figura 19

### 3 Objetivo e hipótesis de trabajo

También se llevaron a cabo ensayos electroquímicos con disoluciones de salmuera aditivada con melazas de azúcar o lías de vinos y el compuesto orgánico que proporciona los mejores resultados en las pruebas de corrosión. De esta forma, se puede analizar el proceso de oxidación-reducción directamente mientras la placa esté sumergida. Los resultados, se ponen en una gráfica de Tafel para compararlos con la salmuera convencional (Figura 20).

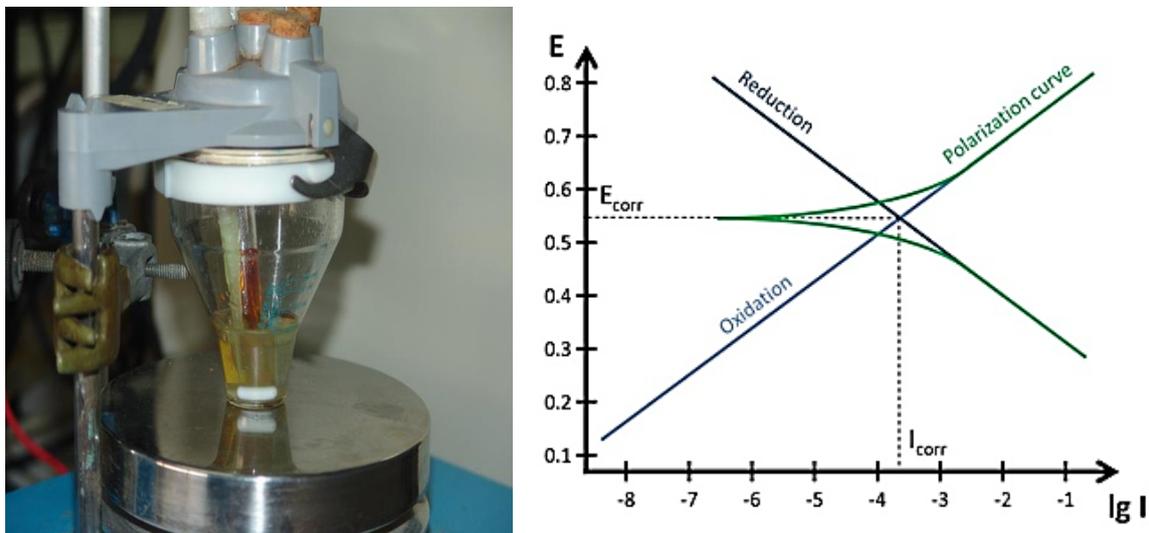


Figura 20: (izda) montaje experimental para análisis electroquímico; (dcha) gráfica de Tafel.

Después, se estudió si esta disolución mantiene o mejora el efecto anticongelante respecto a la salmuera convencional. Para ello, se utilizó un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) para comprobar a qué determinada temperatura se observa una diferencia de entalpía resultado de un cambio de estado.

A continuación, se empleó una cámara climática refrigerada (Figura 21), especial para ensayos de fundencia, que permite medir intervalos de temperatura de 0,5 °C. Con este instrumento, se pudo verificar a qué temperatura se congela la disolución y si es igual o mejor que la de la salmuera convencional.

### 3 Objetivo e hipótesis de trabajo



**Figura 21**

Por último, se hicieron ensayos de campo de corrosión en el exterior (Figura 22), al aire libre, parecidos a los ensayos gravimétricos anteriores, pero dejando las placas de acero a la intemperie, y en cada preciso momento, se pulverizó encima la disolución objeto de ensayo y la salmuera convencional. Luego se volvieron a pesar para comprobar la eficacia en el medio ambiente.



**Figura 22**

## 4 Discusión de resultados

En este capítulo, se describen brevemente los procedimientos experimentales llevados a cabo y se analizan los resultados obtenidos de los mismos. El capítulo comprende una serie de apartados que describen los procesos sintéticos de aquellos compuestos no comerciales estudiados y su caracterización estructural así como las pruebas de corrosión sobre placas de acero al carbono y acero galvanizado junto con la descripción de la composición de las salmueras empleadas. Las pruebas de corrosión de las placas se integran con un análisis mediante microscopía de la morfología de las placas tras el proceso de corrosión complementándose con pruebas de corrosión en condiciones ambientales en campo abierto. La capacidad anticorrosiva de los analitos propuestos se determina mediante estudio de su comportamiento electroquímico. Finalmente, se comprueba si la presencia de estos analitos modifica la capacidad de fundencia de las salmueras empleadas.

### 4.1 Síntesis de dendrímero y dendrones PPV-PAMAM.

Una de las propuestas de esta tesis era conocer la influencia en la corrosión metálica por salmuera según el diseño de macromoléculas que interaccionasen con la superficie metálica mediante dos modos de acción: (a) la interacción proveniente de los pares de electrones solitarios de los nitrógenos de las aminas primarias, secundarias y terciarias con los orbitales *d* de los átomos metálicos de la superficie y (b) la interacción que tiene como origen la nube electrónica  $\pi$  de los anillos aromáticos con los mismos orbitales *d* de los átomos metálicos de la superficie.

#### 4.1.1. Síntesis del dendrón de polifenilenvinilino-poliamidoamina de 1 rama (1)

La primera síntesis de los compuestos ramificados es la síntesis del dendrón **1** (Figura 23).

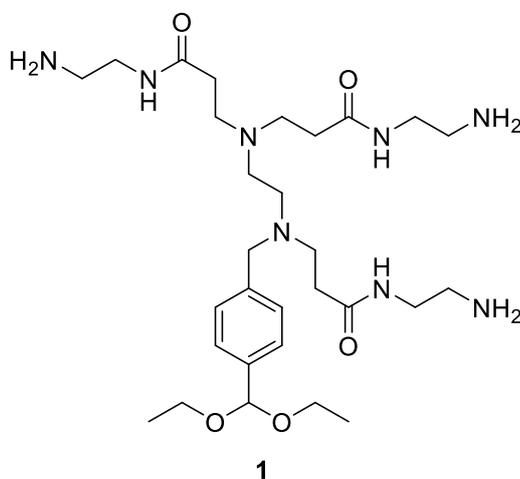
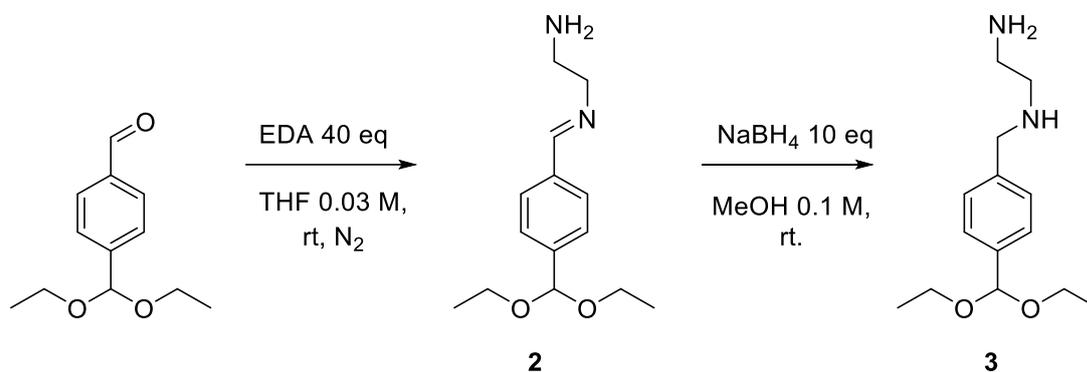


Figura 23

#### 4 Discusión de Resultados

Para la síntesis de **1**, se utiliza una metodología divergente, partiendo de la reacción de condensación de la tereftaldehído mono(dietilacetal) con una molécula de etilendiamina (EDA), llevando a **2**, en Esquema 22. Esta reacción, que tarda tres horas, ocurre en un sistema anhidro, con THF seco, y se utilizan tamices moleculares para atrapar el agua que se desprende en la reacción. La cantidad de EDA tiene que ser por lo menos 10 veces superior con respecto al aldehído, para evitar reacciones de condensación en ambas aminas de una misma molécula.

Una vez acabada la reacción de condensación, se procede con la reducción de la imina a amina. Se lleva a sequedad el matraz para cambiar de disolvente de THF a MeOH para mejorar la disolución sea de la misma imina, sea del borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) que se añade, y dejando agitar 24 horas la reacción lleva a **3**, con un rendimiento del 90%.

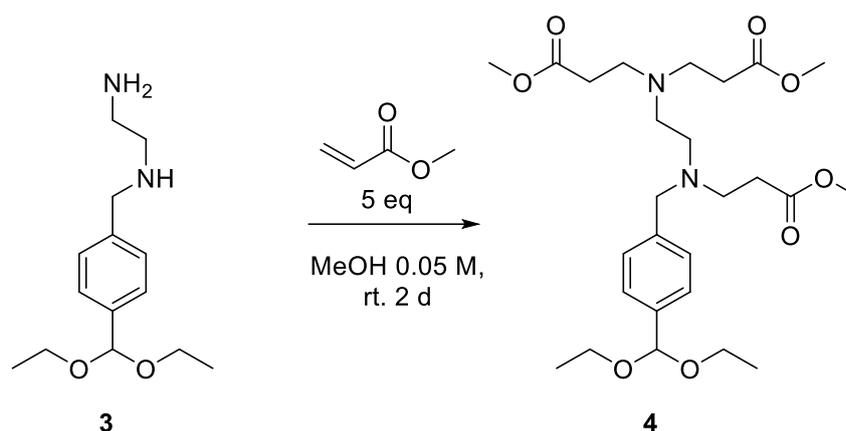


**Esquema 22**

Para confirmar que la síntesis de **2** es completa se utiliza la resonancia magnética nuclear, comprobando que a 8,3 ppm, haya una señal, testigo de la presencia del protón de la imina, y al mismo tiempo la desaparición de la señal a 10,0 ppm del aldehído. De la misma manera se procede para **3**, mirando que desaparezca la señal a 8,3 ppm de la imina.

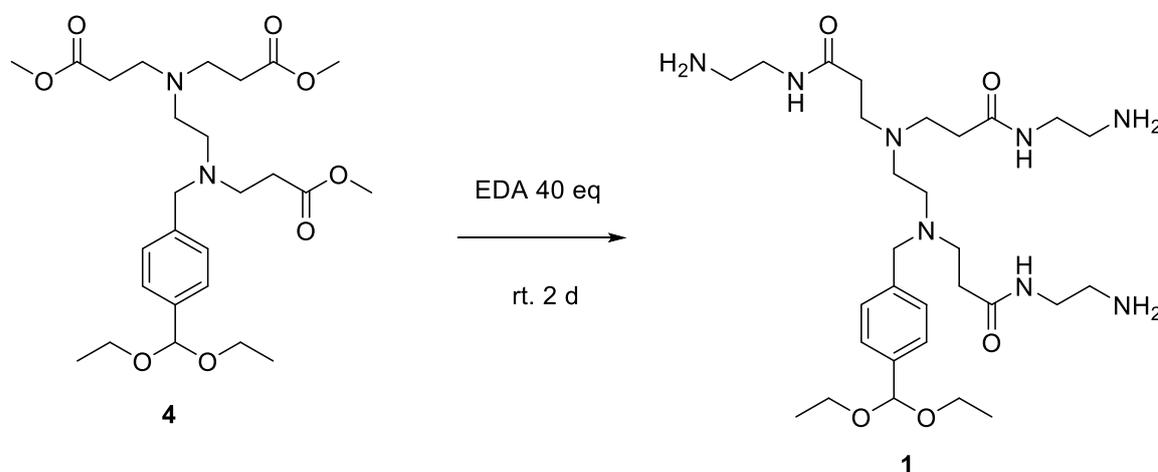
Posteriormente, se hace reaccionar la amina **3** con acrilato de metilo (5 eq) en metanol a temperatura ambiente durante dos días para obtener **4** (Esquema 23). La reacción es cuantitativa, y no necesita purificación, simplemente se aísla el producto deseado eliminando el disolvente a presión reducida, así como el exceso de reactivo.

## 4 Discusión de Resultados



Esquema 23

En la reacción se observa la desaparición mediante  $^1\text{H-RMN}$  del sistema ABX que sale entre 5,8 ppm y 6,4 ppm propio del acrilato de metilo. Después, se sintetiza el compuesto final **1**, añadiendo a **4** EDA en fuerte exceso, para evitar reacciones de dimerización o polimerización. La reacción (Esquema 24) acaba en dos días a temperatura ambiente en rendimientos cuantitativos. También en esta etapa, se obtiene el producto sin necesidad de purificación, en cuanto la EDA en exceso, y el metanol que se forma como subproducto, se eliminan a presión reducida.



Esquema 24

### 4.1.2 Síntesis del dendrón de polifenilenvinileno-poli-amidoamina de 2 ramas (**5**)

El primer método que se planteó para la preparación del dendrón de dos ramas **5** (Figura 24) fue una aproximación divergente.

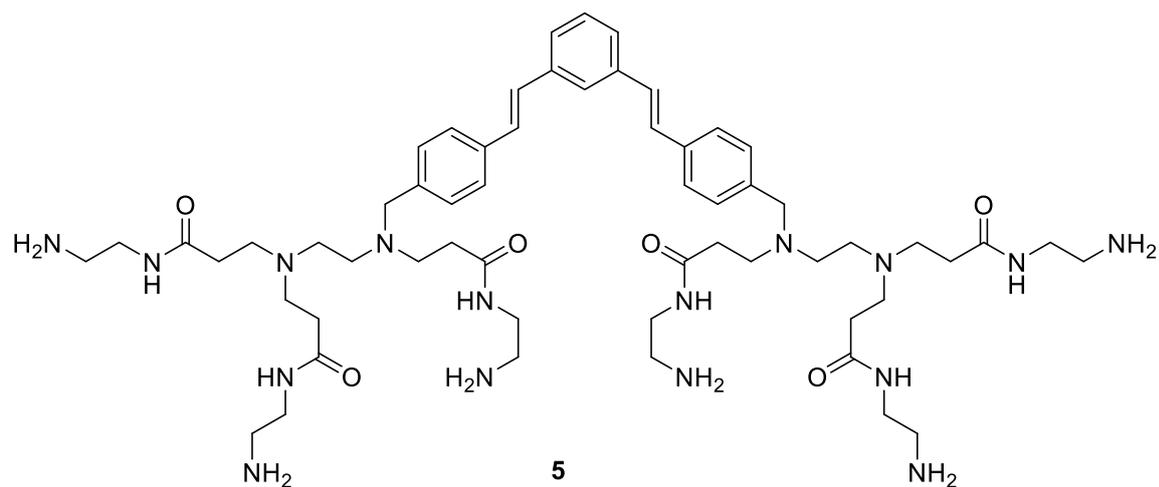
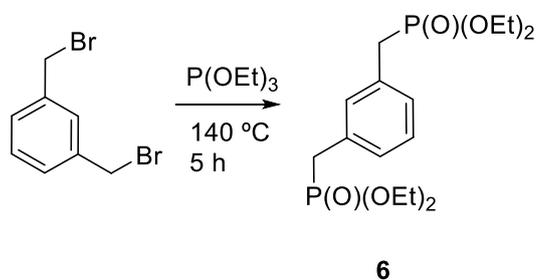


Figura 24

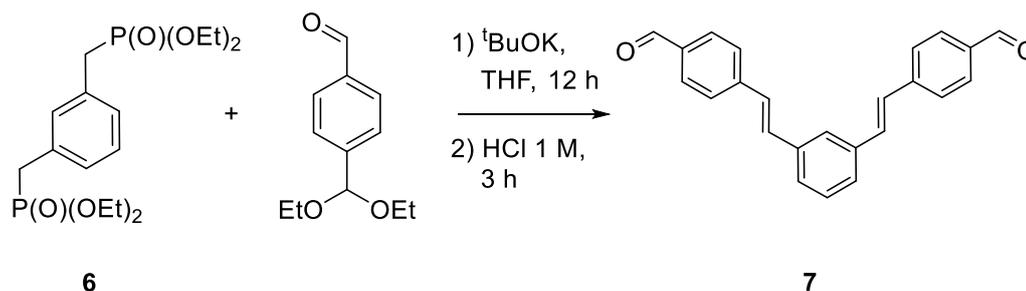
El primer paso en la síntesis es la construcción del núcleo de polifenilenvinileno (PPV), y que se realizó mediante una primera reacción de Arbuzov entre 1,3-bis(bromometil)benceno con fosfito de trietilo, como en el Esquema 25. La reacción se calienta a 140 °C a reflujo 5 horas, con el condensador abierto para eliminar el bromuro de etilo que se forma como subproducto de reacción. De esa forma, la cinética de reacción se ve desplazada hacia la formación de productos. La reacción de Arbuzov se realizó usando el fosfito de trietilo tanto como reactivo como disolvente, eliminando el exceso en horno de bolas a presión reducida, obteniendo **6** con rendimientos cuantitativos.



Esquema 25

Una vez se obtuvo el difosfonato **6**, se hace reaccionar este con 2,6 eq de 4-(dietoximetil)benzaldehído mediante una reacción de Horner-Wadsworth-Emmons (HWE), dando como resultado el núcleo de PPV, tras la hidrólisis en medio ácido del grupo acetal (Esquema 26). El seguimiento de este proceso se realiza tanto mediante cromatografía en capa fina (CCF), así como mediante RMN siguiendo la desaparición del doblete de los protones bencílicos (3,2 ppm,  $J = 21,8$  Hz) y observando la aparición de señales correspondientes a los dobles enlaces (7,21 y 7,30 ppm).

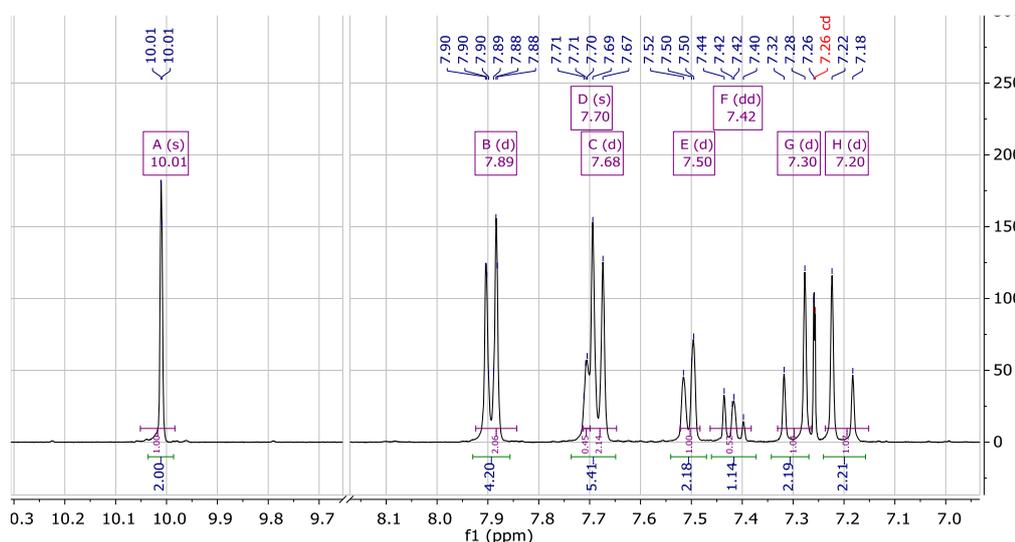
#### 4 Discusión de Resultados



**Esquema 26**

La reacción de HWE para la formación de **7**, es estereoselectiva ya que de los dos posibles diastereoisómeros (*E* o *Z*) que se podrían obtener se obtiene únicamente el isómero *E*. Se utiliza el  $^1\text{H}$ -RMN para verificar la presencia de los isómeros mediante el valor de las constantes de acoplamiento, *J*, correspondiente a las señales de los protones olefínicos, que tienen un desplazamiento de 7,30 y 7,21 ppm y su multiplicidad es doblete (Figura 25). Su constante de acoplamiento (*J*) es de 16,3 Hz, lo que corresponde a acoplamiento *trans* entre los protones olefínicos.

También en  $^1\text{H}$ -RMN se observa el sistema AA'BB' de los anillos aromáticos que componen el núcleo. El sistema (dos dobletes a 7,89 y 7,68 ppm) corresponde a los anillos bencénicos terminales que contiene el grupo aldehído. La señal característica correspondiente al grupo aldehído (10,01 ppm) integra para dos protones corroborando la estructura obtenida del producto **7**.

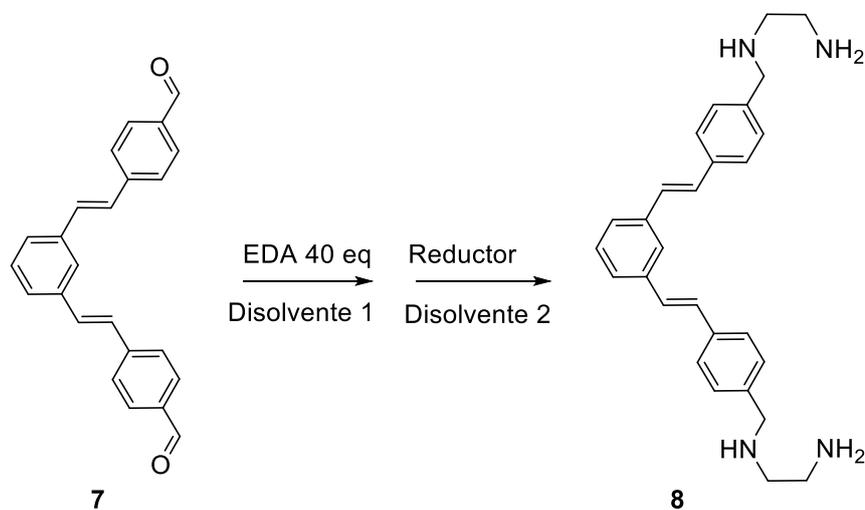


**Figura 25**

El dialdehído **7** se sigue creciendo hasta el dendrón de dos ramas **5**, repitiendo la adición de EDA y la reacción de Michael con acrilato de metilo. Sin embargo, esta ruta sintética se descarta, por problemas de solubilidad de los reactivos. La imina, formada entre el aldehído

## 4 Discusión de Resultados

**7** y la EDA es un sólido insoluble en el medio de reacción para llevar a cabo su reducción para dar la amina **8** (Esquema 27), aun probando diferentes disolventes y agentes reductores (Tabla 2).



Esquema 27

Tabla 2

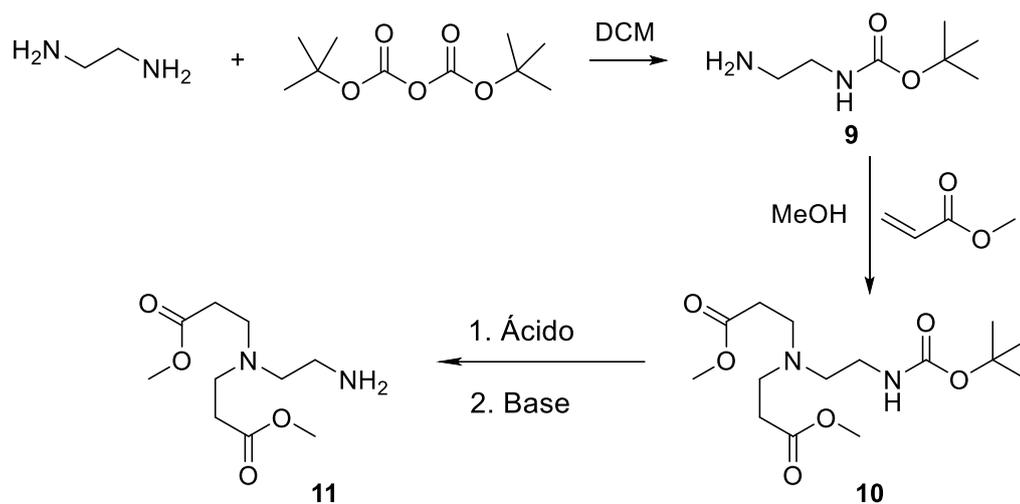
ENTRADA	DISOLVENTE 1	DISOLVENTE 2	REDUCTOR	TIEMPO	CONVERSIÓN(%)
1	THF seco (0,03M)	THF seco	LiAlH <sub>4</sub> (5eq)	2 días	< 10
2	THF seco (0,03M)	THF seco/MeOH	NaBH <sub>4</sub> (5eq)	8 días	20
3	THF seco (0,03M)	THF seco/MeOH	NaBH <sub>4</sub> (5eq)	1 día	0
4	THF (0,03M)	MeOH (0,02M)	NaBH <sub>4</sub> (5eq)	7 días	< 10
5	DCM (0,03M)	MeOH (0,03M)	NaBH <sub>4</sub> (5eq)	3 días	< 61

La mejor condición de reacción, como indica la Tabla 2 entrada 5, es la que emplea DCM como disolvente en la primera etapa, sin embargo, el espectro <sup>1</sup>H-RMN indica que el crudo de reacción es bastante impuro, debido a la mala solubilidad tanto del aldehído **7** como de la imina siguiente.

A pesar de ser un crudo bastante impuro, se prosigue con la reacción de adición de Michael 1,4 con acrilato de metilo, y posterior purificación por columna, consiguiendo solo una pequeña cantidad de producto impuro.

Se pasa entonces a una ruta alternativa, similar a una síntesis convergente de doble etapa. El núcleo de PPV (dialdehído **7**) se sintetizó tal y como se ha descrito anteriormente, mientras las ramas se sintetizan por separado como se describe en el Esquema 28.

#### 4 Discusión de Resultados



**Esquema 28**

La EDA protegida con el grupo *tert*-butoxicarbonilo (Boc) **9**, se obtiene con buenos rendimientos, si la reacción es muy diluida ya que puede ocurrir la doble protección. El subproducto doblemente protegido se elimina precipitándolo en agua y filtrando.

Después, se procede con la adición de Michael para obtener **10**. La reacción da buenos rendimientos con altas concentraciones de acrilato de metilo, y su exceso, se elimina posteriormente a presión reducida.

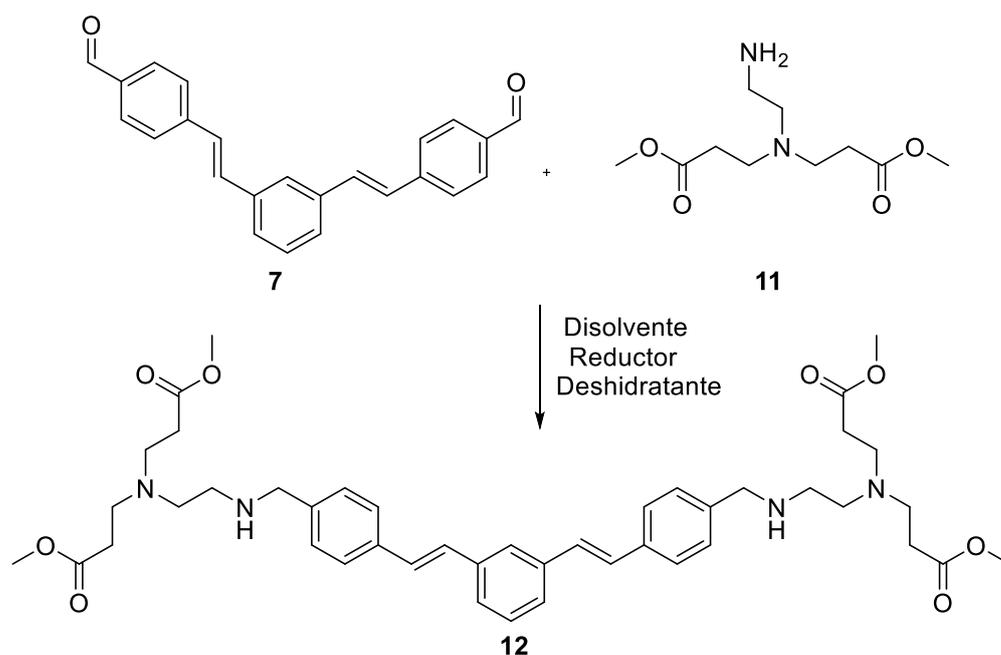
Luego, se procede a desproteger el grupo Boc la amida **10** mediante tratamiento ácido, y posteriormente se trata la mezcla con una base para desprotonar la amina **11** que se forma (Tabla 3).

**Tabla 3**

ENTRADA	ÁCIDO	BASE	RENDIMIENTO (%)
1	HCl 1M	NaOH 1M	Desprotección incompleta
2	HCl 2M	NaOH 1M	Desprotección incompleta
3	HCl 2M 60 °C	NaOH 1M	Hidrolisis ésteres
4	DCM/TFA 2eq	NaOH 1M	Desprotección incompleta
5	TFA 5eq	NaOH 1M	Desprotección incompleta
6	TFA 5eq 50 °C	NaOH 1M	Ruptura del compuesto
7	THF/TFA 8 eq	NaOH 1M	<10
8	TFA 10 eq	MeOH 0,5M/ <i>t</i> BuOK 10eq	> 99%. Contiene disolventes
9	TFA 10 eq	MeOH 0,5M/DIPA 10eq	> 99%. Contiene disolventes

La caracterización espectroscópica de la molécula **11** coincide con los datos publicados en la literatura.<sup>85</sup> El siguiente paso (Esquema 29) en la preparación del dendrímero de dos ramas es la unión entre el núcleo **7** y la amina **11**. La reacción tiene que proceder en condiciones anhidras ya que el agua produce la hidrólisis de la imina.

#### 4 Discusión de Resultados



**Tabla 4**

ENTRADA	DISOLVENTE	REDUCTOR	DESHIDRATANTE	RENDIMIENTO (%)
1	MeOH/DCM 1:1	NaBH <sub>4</sub>	Tamices	Incompleta
2	MeOH(mínimo)/DCM	NaBH <sub>4</sub>	Tamices	Incompleta
3	MeOH(mínimo)/DCM	NaBH <sub>4</sub>	Tamices +Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Incompleta

Como denota la Tabla 4, se usan distintas mezclas de metanol y DCM ya que el aldehído es insoluble en metanol y la amina lo es en DCM. En la síntesis, la amina, una vez en medio básico necesario para la desprotonación de la amina primaria, se concentra a vacío con rotavapor y un baño a aproximadamente a 40 °C. Este proceso tiene como objetivo la eliminación de disolventes y trazas de agua. Sin embargo, la amina **11**, en las condiciones de reacciones probadas, polimeriza reaccionando el éster con una molécula idéntica vecina. Testigo de esta afirmación es el <sup>1</sup>H-RMN, que, tras la evaporación, solo se observan solo las señales de los disolventes. De igual forma, al concentrar varias veces el mismo crudo de reacción de formación de la amina, el aceite inicial se torna en un sólido insoluble en distintos disolventes deuterados, lo que nos hace pensar en su carácter polimérico. Esta observación experimental justifica la razón por la que la reacción con el aldehído **7** no se produce siendo la formación de la amida por reacción intermolecular del aminodiéster **11** la transformación preferente respecto a la condensación. Se esgrime como hipótesis fundamental para este hecho la diferencia de solubilidades de las materias primas en el medio de reacción.

Otra explicación podría ser la presencia de agua en el medio de reacción, el cual produce un equilibrio entre la formación de la imina y el aldehído y por lo tanto la reacción no evoluciona aunque la presencia de agentes deshidratantes y el uso de disolventes anhidros minimizan esta posibilidad. También, los impedimentos estéricos que genera una molécula de amina **11**

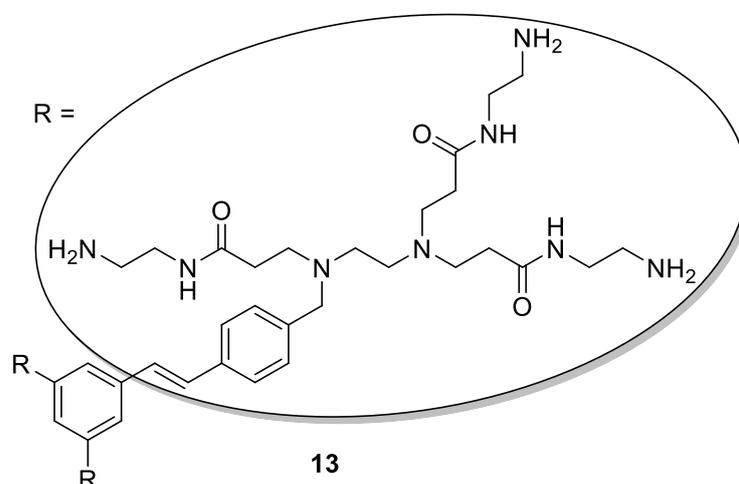
#### 4 Discusión de Resultados

que reacciona con el dialdehído **7** para la entrada del segundo equivalente de amina al segundo grupo aldehído daría lugar a que la reacción no evolucionase.

Debido a la falta de tiempo y a los imprevistos encontrados a la hora de realizar la síntesis en el laboratorio no se ha logrado obtener el dendrímero de dos ramas por el método propuesto.

#### 4.1.3 Síntesis del dendrímero de polifenilenvinileno-poli-amidoamina de tres ramas (**13**)

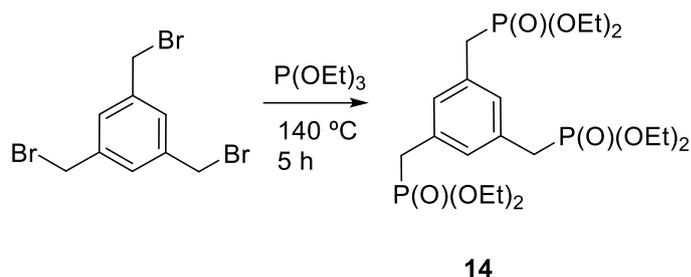
Para la síntesis del dendrímero de tres ramas **13** (Figura 26) basado en unidades de polifenilenvinileno y poliamidoamina, se siguió la ruta descrita en el trabajo de A.C. Rodrigo *et al.*<sup>23</sup>



**Figura 26**

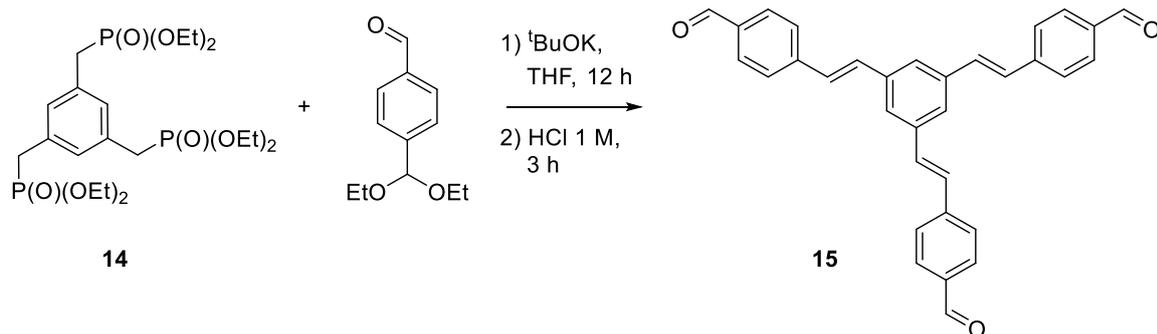
De forma similar a las anteriores estrategias sintéticas, el primer paso en la síntesis es la construcción del núcleo de polifenilenvinileno (PPV), y se realiza mediante una primera reacción de Arbuzov entre 1,3,5-tris(bromometil)benceno con fosfito de trietilo, como se describe en el Esquema 30. La reacción se calienta a 140 °C a reflujo 5 horas, con el condensador abierto para eliminar el bromuro de etilo que se forma como subproducto de reacción. De esa forma, la cinética de reacción se ve desplazada hacia la formación de productos. La reacción de Arbuzov se realiza usando el fosfito de trietilo tanto como reactivo como disolvente, eliminando el exceso en horno de bolas a presión reducida, obteniendo **14** con rendimientos cuantitativos.

#### 4 Discusión de Resultados



**Esquema 30**

Una vez obtenido el trifosfonato **14**, se hace reaccionar este con 3,9 eq de 4-(dietoximetil) benzaldehído mediante una reacción de Horner-Wadsworth-Emmons (HWE), dando como resultado el núcleo de PPV, tras la hidrólisis en medio ácido del grupo acetal (Esquema 31). El seguimiento de este proceso se realiza tanto mediante cromatografía en capa fina (CCF), así como mediante RMN siguiendo la desaparición del doblete de los protones bencílicos (3,2 ppm,  $J = 21,8$  Hz) y observando la aparición de señales correspondientes a los dobles enlaces (7,21 y 7,30 ppm).

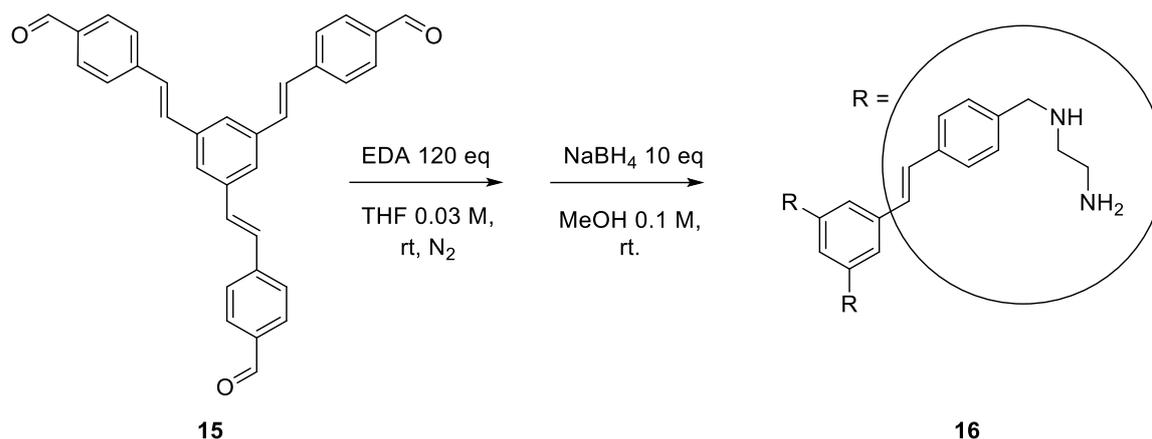


**Esquema 31**

Una vez obtenido el trialdehído **15**, se procede con la condensación de una molécula de etilendiamina (EDA), conduciendo al compuesto **16**, en el Esquema 32. Esta reacción al igual que con el dendrón de una rama, tarda tres horas, ocurre en un sistema anhidro, con THF seco, y se utilizan tamices moleculares para atrapar el agua que se desprende en la reacción. La cantidad de EDA tiene que ser por lo menos 120 veces superior con respecto al aldehído, para evitar una condensación en ambos nitrógenos de una misma molécula lo que conllevaría a la generación de impurezas.

Una vez acabada la reacción de condensación, observando por  $^1\text{H}$ -RMN la desaparición del singlete a 10,0 ppm del aldehído y la aparición de la señal a 8,3 ppm de la imina, se procede con la reducción de esta última a amina. Se lleva a sequedad el matraz para cambiar de disolvente de THF a MeOH para disolver el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ). Se deja agitar 24 horas, y después de observar por  $^1\text{H}$ -RMN la desaparición del singlete de la imina a 8,3 ppm, se obtiene **16**, con un rendimiento del 90%.

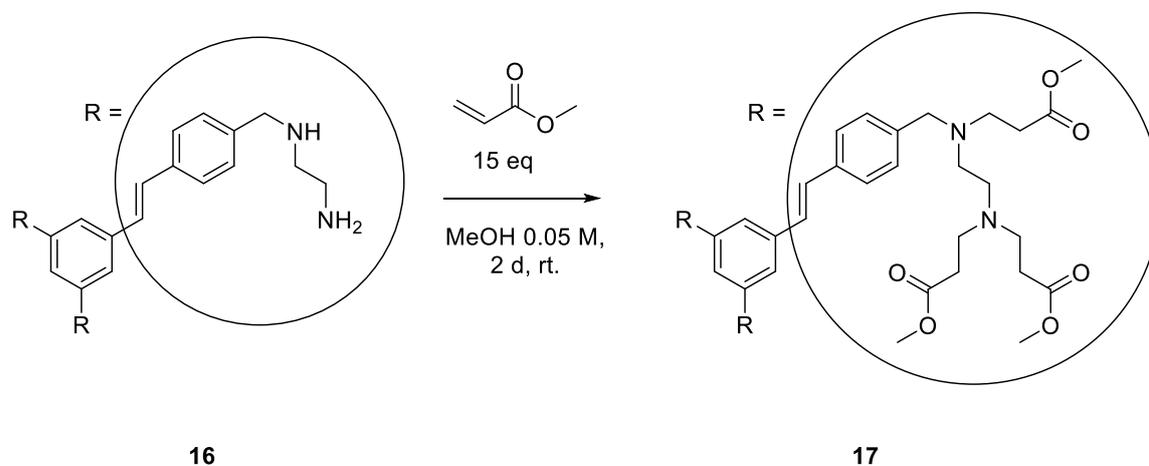
#### 4 Discusión de Resultados



Esquema 32

En este caso, una vez acabada la reacción, se concentra a presión reducida, se añade agua para facilitar la precipitación de **16**, y se filtra lavando con agua para eliminar las sales de boro. El sólido obtenido no es soluble en agua y su filtración resulta sencilla.

Posteriormente, se hace reaccionar la amina **16** con acrilato de metilo (15 eq) en metanol a temperatura ambiente durante dos días para obtener el nonaester **17** (Esquema 33). La reacción es cuantitativa, y no necesita purificación, simplemente se aísla el producto deseado eliminando el disolvente a presión reducida, así como el exceso de reactivo.

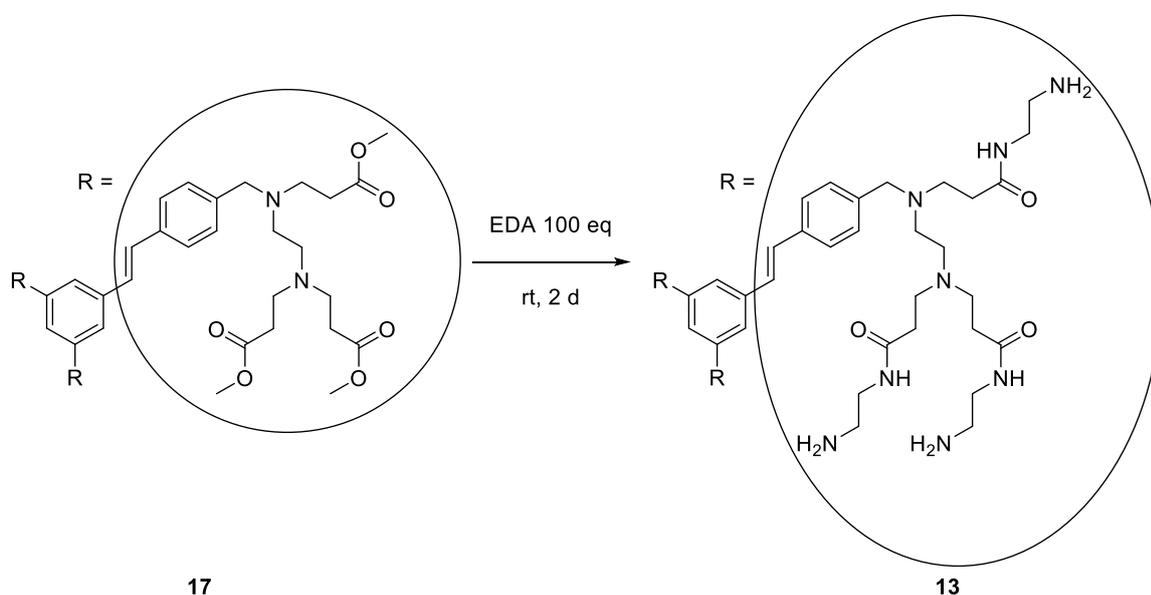


Esquema 33

Después, se sintetiza el compuesto final **13**, añadiendo a **17** EDA en fuerte exceso (100 eq) empleando la diamina directamente como disolvente, para evitar reacciones de dimerización o polimerización. La reacción (Esquema 34) acaba en dos días a temperatura ambiente con rendimientos cuantitativos. También en esta etapa, se obtiene el producto sin necesidad de purificación. En cuanto a la EDA en exceso, y el metanol que se forma como subproducto, se eliminan a presión reducida. Sin embargo, en este caso, debido a su naturaleza dendrímica, **13** muestra tendencia de contener moléculas de EDA aún bajo alto vacío. Para obtener el producto puro, en forma de sólido, eliminando toda la EDA, es conveniente utilizar una mezcla

## 4 Discusión de Resultados

azeotrópica de tolueno:metanol 9:1 (disolviendo el compuesto antes en metanol) y concentrar, repitiendo el proceso por lo menos tres veces.



Esquema 34

### 4.2. Síntesis de moléculas poseedoras de grupos amino/alcohol.

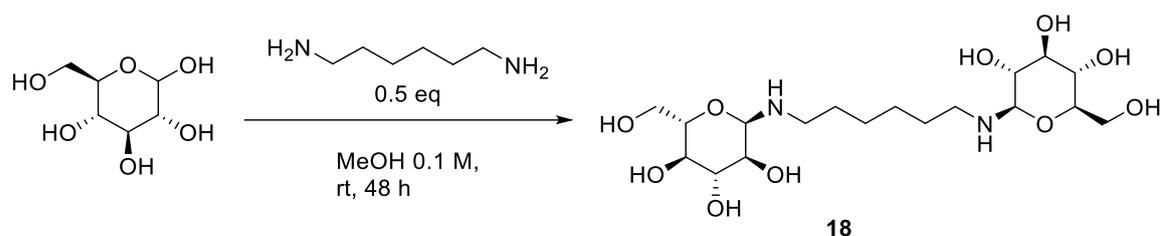
Siguiendo la hipótesis de trabajo según la cual la interacción entre grupos funcionales con pares de electrones solitarios con los orbitales *d* de los átomos metálicos de la superficie puede inhibir la corrosión, se sintetizaron diversos compuestos cuya actividad inhibidora de la corrosión había sido previamente demostrada en la literatura.

#### 4.2.1. Síntesis de hexameten-1,6-bis(*N*-D-glucopiranosilamina)

Se pensó sintetizar el hexameten-1,6-bis(*N*-D-glucopiranosilamina) (HGA) para su investigación en las pruebas de corrosión. Como se describió en el artículo de Onyeachu *et al.*, el empleo de este compuesto como inhibidor de corrosión para la industria del petróleo y del gas dio excelentes resultados.<sup>86</sup>

Para la síntesis de HGA (Esquema 35), se siguió otra receta distinta a la empleada en la literatura, y que consiste en una disolución de glucosa y 1,6-hexilendiamina (0,5 eq) en metanol.<sup>87</sup> Después 2 días, se filtra el sólido y se lava con etanol a 50 °C para obtener **18** puro con un rendimiento del 50%.

## 4 Discusión de Resultados

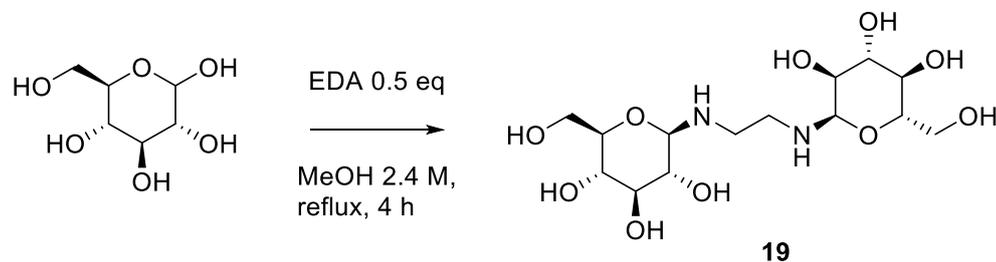


La caracterización de **18** se realizó mediante  $^1\text{H-NMR}$  y es coincidente con lo reportado en la literatura.<sup>87</sup>

### 4.2.2. Síntesis de etilen-1,2-*bis*(*N*-D-glucopiranosilamina)

Para la síntesis de etilen-1,2-*bis*(*N*-D-glucopiranosilamina) (EGA) se ha seguido la receta del artículo de Tabassum *et al.*<sup>88</sup>

Se mezcla la glucosa con EDA (0,5 eq) y se añade metanol. Se calienta a reflujo por 4 horas, se deja enfriar gradualmente hasta temperatura ambiente, y se deja una noche en la nevera (5 °C). El compuesto precipita como sólido blanco, y después de una filtración y posterior evaporación del disolvente a la bomba, se obtiene el producto **19** con rendimientos del 45%.



Se sintetizó **19** (EGA) para investigar su capacidad de inhibición frente a la corrosión y también para compararlo con su correspondiente HGA, con seis átomos de carbono. La caracterización de **19** se realizó mediante  $^1\text{H-NMR}$  y es coincidente con lo reportado en la literatura.<sup>88</sup>

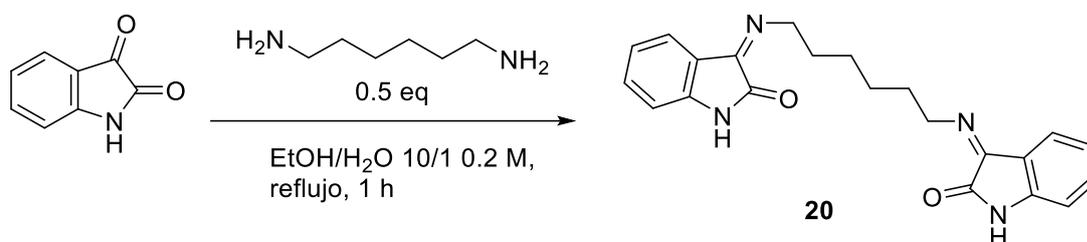
### 4.2.3. Síntesis de 1,6-hexilen-*bis*-isatinimina

Desde muchos años se conoce que la isatina tiene efectos inhibidores frente a la corrosión.<sup>89</sup> También sus bases de Schiff (o sus *bis*-bases de Schiff) tienen interesantes propiedades

## 4 Discusión de Resultados

anticorrosivas.<sup>90-93</sup> Por estas razones, se quiso investigar las propiedades de **20** en el medio de la salmuera.

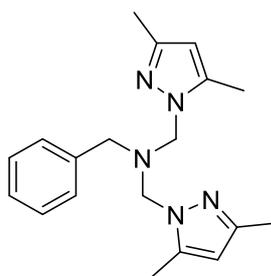
Para la síntesis de **20** (Esquema 37), se siguió el artículo de Panda *et al.*, sin embargo con ligeras modificaciones.<sup>94</sup> Se disuelve isatina y hexilendiamina (0,5 eq *versus* isatina) en etanol/agua 10/1, y se calienta a reflujo por una hora. El precipitado amarillo se filtra, se lava con etanol obteniendo **20** puro con un rendimiento del 30%.



La caracterización de **20** se realizó mediante <sup>1</sup>H-NMR y es coincidente con lo reportado en la literatura.<sup>94</sup>

### 4.2.4. Síntesis de *N*-bencil-*N*, *N*-bis[(3,5-dimetil-1*H*-pirazol-1-il)metil]amina (BBPA)

El compuesto BBPA, **21** (Figura 27), ya es conocido por sus propiedades anticorrosivas en medio ácido.<sup>95</sup>



**21**

**Figura 27**

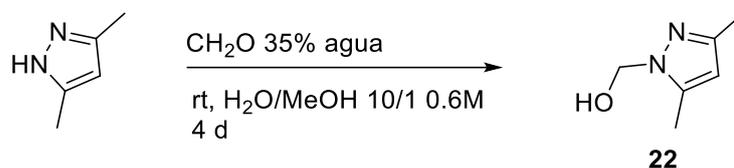
También otros compuestos similares tienen propiedades anticorrosivas. Esta característica proviene, como se ha explicado en los antecedentes bibliográficos, de la capacidad de estas moléculas de adsorberse sobre la superficie del metal, gracias a sus átomos de nitrógeno y los electrones de los enlaces  $\pi$  de los anillos aromáticos.<sup>96</sup>

A tal propósito, se quiso investigar la capacidad de inhibición frente a la corrosión de esta tipología de compuestos en el medio de la salmuera.

Para la síntesis de **21**, se empieza formando 3,5-dimetilpirazol-1-carbinol **22** (Esquema 38).<sup>97</sup>

## 4 Discusión de Resultados

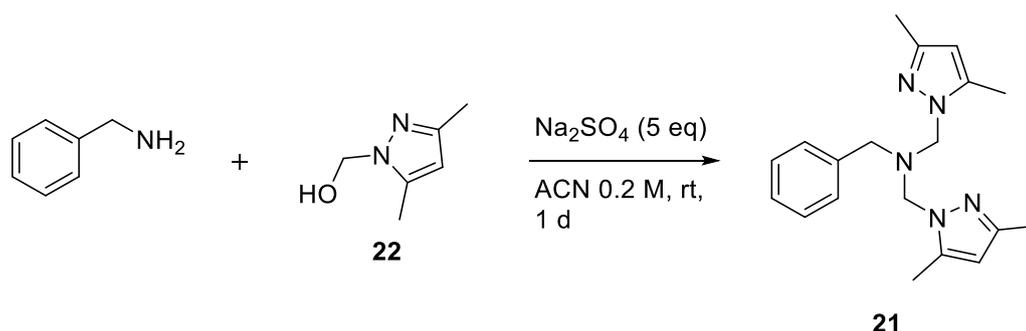
La reacción ocurre mezclando 3,5-dimetil-1*H*-pirazol con formaldehído (equimolar) al 35% en agua con un 10% de metanol. Después de 4 días se extrae con diclorometano para obtener el producto, en forma de sólido blanco con un rendimiento del 85%.



Esquema 38

Posteriormente, se condensan dos moléculas de **22** con una de bencilamina (Esquema 39), para obtener **21**.<sup>98</sup>

La reacción ocurre en acetonitrilo a temperatura ambiente por un día, se emplea Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 eq) para eliminar el agua que se forma, y desplazar el equilibrio hacia la derecha. La purificación del producto se hace por cristalización en éter etílico, llegando a rendimientos del 50%.



Esquema 39

La caracterización de **21** se realizó mediante <sup>1</sup>H-NMR y es coincidente con lo reportado en la literatura.<sup>98</sup>

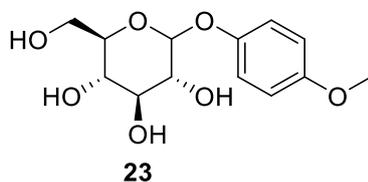
### 4.2.5. Síntesis de metilarbutina

Otra molécula interesante es la metilarbutina (**23**, Figura 28), derivado de la arbutina. Su estructura facilita la adsorción sobre la superficie del metal, debido a la presencia de varios átomos de oxígeno y el arilo. Nunca se usó directamente como inhibidor de corrosión, sin embargo, la arbutina, que es un compuesto natural, se ha visto que es un buen inhibidor de este proceso electroquímico.<sup>99</sup>

Además, la molécula **23** tiene la propiedad de ser un inhibidor de la cristalización del agua, lo que aporta una ventaja bastante útil en este estudio, donde el objetivo es disminuir la

#### 4 Discusión de Resultados

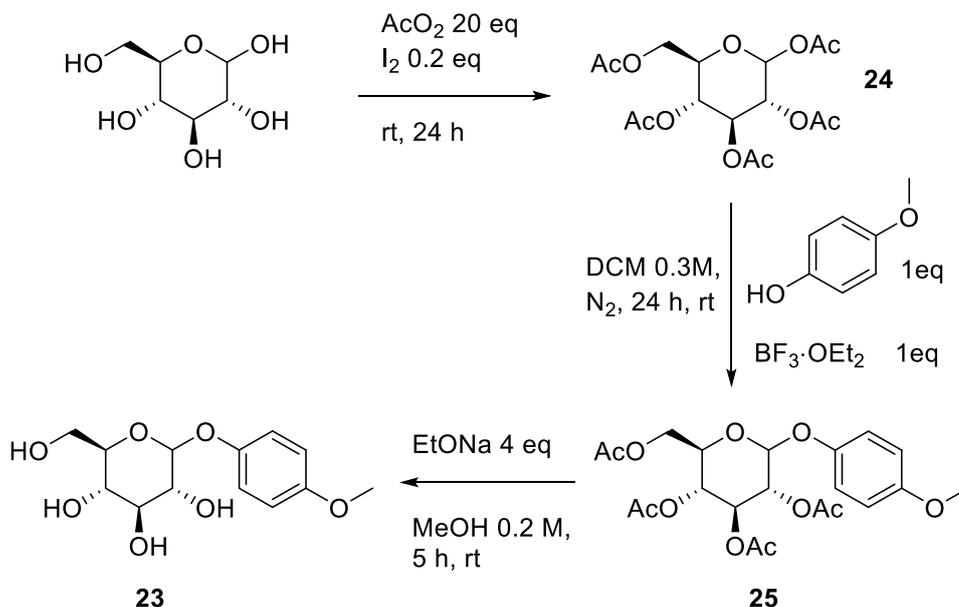
corrosión de la salmuera, sin que los compuestos que actúan como aditivos influyan en las propiedades anticongelantes de la salmuera aditivada o en todo caso que incluso las mejorasen.<sup>100</sup>



**Figura 28**

Para su síntesis, se empieza protegiendo los hidroxilos de la glucosa con acetilos, empleando anhídrido acético y yodo como catalizador, llegando a **24** con rendimientos cuantitativos (Esquema 40).<sup>101</sup>

Luego, se procede con el acoplamiento del 4-metoxianisol, usando  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  como catalizador, llegando a **25**.<sup>102</sup> Por último, se desprotege con  $\text{EtONa}$  en metanol obteniendo **23** con un rendimiento global del 27%.



La caracterización de **23** se realizó mediante  $^1\text{H-NMR}$  y es coincidente con lo reportado en la literatura.<sup>100</sup>

### 4.3 Pruebas de corrosión: Método general

Como se ha citado en el plan de trabajo, en esta tesis se estudiará el efecto anticorrosivo que produce, en aceros al carbono y en aceros galvanizados, la presencia de diferentes disoluciones o mezclas objeto de ensayo.

Estas aleaciones que se usan como muestras de ensayo, se presentan en placas de dimensiones de 5,5 x 3,0 x 0,2 cm. A continuación, se describen los ensayos gravimétricos a los que se sometieron las placas. En primer lugar, las placas se limpian frotando con una bayeta suave con agua destilada y etanol al 95% para eliminar las posibles impurezas que pueden derivar del proceso de torneado. Luego se secan con papel y se dejan una noche entre dos papeles secantes. Al día siguiente, se pesan tres veces, usando una balanza analítica de 4 decimales. Se posiciona cada placa metálica en una placa Petri (diámetro de 7 cm), se añade la disolución objeto de análisis (25 mL) y se cubre. Pasadas 96 horas, se saca la placa de acero de la placa Petri y se limpia con agua destilada y etanol al 95%, usando de nuevo una bayeta para eliminar las eventuales impurezas. Se seca con papel y se deja una noche entre dos papeles secantes. Al día siguiente, se hace una segunda pesada (cada placa tres veces). Por cada disolución objeto de ensayo se utilizan tres placas de cada tipología de acero (6 en total, 3 de acero al carbono y 3 de acero galvanizado). Finalmente se estiman las diferencias de pesada. Para eso, se calcula la media de las tres pesadas antes y después del ensayo y se verifica la pérdida de masa, restando a la masa inicial media, la masa después del ensayo media de la placa. Luego, se calcula la pérdida de masa porcentual, multiplicando por cien la masa perdida y dividiéndola por la masa inicial de la placa. Se hace una media de las tres masas porcentuales (como son tres placas por el acero al carbono y otras tres por el galvanizado). Una vez obtenida la media de las masas porcentuales que nos indica el porcentaje de masa perdida debido al proceso de corrosión causado por la disolución ensayada, se divide por el porcentaje de masa perdida en un ensayo similar donde las placas son expuestas a salmuera al 23% m/V que se utiliza como referencia. Este resultado final se reporta como porcentaje y representa en un histograma donde se relaciona visualmente con los resultados obtenidos con la salmuera sin aditivar, a la que se le da como valor 100%. De esta manera, se puede apreciar cuantitativamente el grado del efecto de protección frente a la corrosión de la disolución objeto de ensayo con respecto a la salmuera.

La metodología explicada se desarrolló mediante una hoja de cálculo en formato Excel que se puede resumir en la siguiente fórmula:

$$P.M.P = \frac{M_0 - M_f}{M_{0\text{ salmuera}} - M_{f\text{ salmuera}}} \times 100$$

Donde P.M.P es la pérdida de masa porcentual en comparación con la salmuera,  $M_0$  y  $M_f$  son, respectivamente, las medias de las masas de las placas de acero antes y después del ensayo de corrosión, y  $M_{0\text{-salmuera}}$  y  $M_{f\text{-salmuera}}$  son, respectivamente, las medias de las masas de las placas antes y después del tratamiento con salmuera convencional (23% m/V).

Para la preparación de las disoluciones, se mezcla la salmuera convencional (agua con el 23% m/V de NaCl disuelto) 91.5% V/V, melaza de remolachas (o con lías de vino) 7.5% V/V, y un compuesto orgánico nitrogenado objeto de análisis, por ejemplo, trietilamina 1% V/V. Se

## 4 Discusión de Resultados

eligió esta fórmula, basándonos en los resultados optimizados obtenidos en estudios previos.<sup>103</sup> Todos los experimentos se centran en reemplazar la trietilamina, con una cantidad equimolar de otras sustancias, y en posteriores ensayos sustituir la melaza con las lías. El objetivo de la experimentación en este apartado consiste en la determinación de la inhibición del proceso de corrosión medido como la pérdida de la menor masa posible de las placas de acero. Recordemos que el objetivo de esta tesis doctoral es poner a punto mezclas de salmuera y compuestos orgánicos de origen natural o sintético, que comparadas con la salmuera convencional posean un alto efecto de inhibición frente a la corrosión, sin modificar, o incluso mejorando, el efecto fundente del hielo.

### 4.3.1 Pruebas de corrosión: Dendrímero 13 y dendrón 1 de la familia PPV-PAMAM.

En este apartado se comentan los ensayos de corrosión usando como aditivos el dendrímero **13** y el dendrón **1**. Estas moléculas contienen grupos químicos que pueden interactuar con los orbitales *d* de los átomos metálicos de la superficie de las aleaciones. Por un lado las moléculas poseen anillos aromáticos cuyas nubes electrónicas  $\pi$  pueden interactuar con la superficie así como grupos amino primarios y terciarios que poseen pares de electrones solitarios capaces de la misma interacción donadora de densidad electrónica. Tal y como se ha explicado en el apartado anterior, las disoluciones estarán compuestas por mezcla de la salmuera convencional (agua con el 23% m/V de NaCl disuelto) 91.5% V/V, melaza de remolachas 7.5% V/V, y un compuesto orgánico nitrogenado objeto de análisis (cantidad equimolar respecto al 1% V/V de trietilamina) y que viene denotado en el eje de abscisas del histograma de la Figura 29.

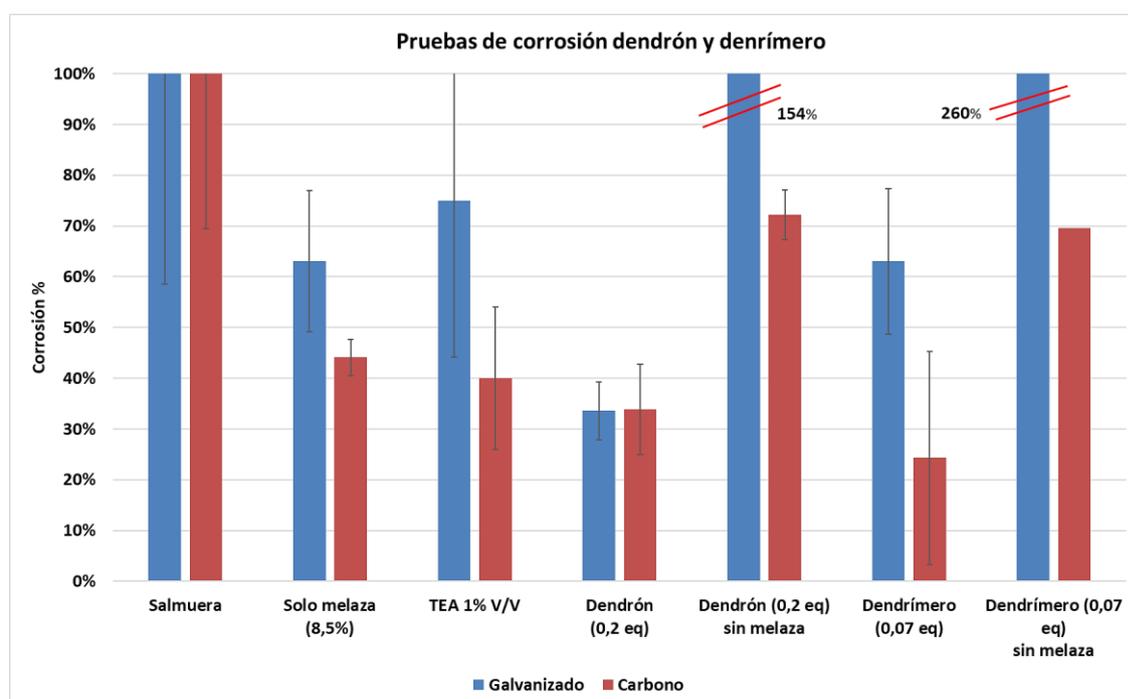


Figura 29

#### 4 Discusión de Resultados

En la Figura 29, se puede ver como son afectados los aceros expuestos a las disoluciones ensayadas que varían en el dendrímero/dendrán empleados, así como la presencia o ausencia de melaza. Se observa como empleando solo la melaza, utilizando un 8,5% V/V en vez del 7,5% V/V habitual, (experimento control usado como referencia donde no se incorpora el 1% V/V de trietilamina), la corrosión baja bastante en el acero al carbono, y en un grado aceptable para el acero galvanizado. Esto indica que solo la melaza, con su 80% de sacarosa y otros azúcares, infiere protección a la superficie del metal.

Un efecto llamativo que se observa en estos experimentos consiste en que el acero galvanizado es más sensible a la corrosión que el acero al carbono cuando se sumerge en una disolución aditivada, bien con melaza o bien con melaza y dendrán **1** o dendrímero **13**. Estos resultados se verán contrastados en posteriores ensayos donde el aditivo incorporado a las disoluciones consiste en diferentes compuestos orgánicos que presentan grupos funcionales amino. Este resultado inesperado tiene diversas causas: por un lado, se debe a un insuficiente espesor del recubrimiento de cinc, y por otro a las agresivas condiciones experimentales.<sup>104-106</sup> La disolución del recubrimiento de cinc aumentó la corrosión del metal subyacente. Tras el lavado de las placas de acero, se observó que en este y experimentos posteriores con distintos aditivos, la capa de galvanización se había eliminado por completo, y la chapa perdió su característico brillo metálico quedando el metal base (acero) totalmente expuesto a la acción del NaCl. Esto es especialmente relevante cuando se trabaja con aminas primarias con una estructura capaz de quelatar iones  $Zn^{2+}$ . La presencia de estas aminas puede inhibir la formación de simonkolleita ( $Zn_5Cl_2(OH)_8 \cdot H_2O$ ), producto formado por la corrosión del acero galvanizado en presencia de cloruros. Se cree que este compuesto insoluble es responsable de impedir la permeabilización y retención de oxígeno y agua.<sup>107-108</sup>

Con respecto al dendrán de una rama **1**, que se sintetizó y explicó en el capítulo anterior, se utilizaron 0,2 eq con respecto a la trietilamina (por tener 5 grupos amino libres frente a 1eq de la trietilamina y así usar una cantidad equimolar en lo respecta a concentración de grupos amino). Su efecto inhibitor es bastante marcado, bajando alrededor del 30% el efecto de corrosión con respecto a la salmuera, sea con el acero galvanizado y al carbono.

Aún menor corrosión ocurre en el acero al carbono utilizando el dendrímero **13**, llegando a un 25%, sin embargo, para el acero galvanizado, el porcentaje de corrosión es comparable al resultado usando solo la melaza. Se utilizaron 0.07 eq de este compuesto porque tiene 15 grupos amino, que se corresponde con los grupos amino presentes en 1 eq de trietilamina.

De la observación de la pérdida de masa en las placas de acero al carbono cuando los aditivos consisten en trietilamina, dendrán **1** y dendrímero **13**, se observa que es el dendrímero el que otorga una mayor protección frente a la corrosión. Esto indica que existe un posible efecto cooperativo en esta macromolécula donde por un lado tenemos un núcleo aromático conjugado plano y por otros 15 grupos amino que pueden anclarse en la superficie del metal. Esto puede indicar que el dendrímero tenga una disposición plana respecto a la superficie del acero. Este hallazgo no puede ser corroborado en el caso del acero galvanizado debido a la mayor sensibilidad de esta aleación a la presencia de aminas. De hecho, la disposición de las ramas del dendrímero recuerda mucho a moléculas quelatantes como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) siendo la corrosión mayor en presencia del dendrímero **13** que en presencia del dendrán **1**.

También se debe destacar, como se comprueba en la Figura 29, el efecto sinérgico de los compuestos nitrogenados (en este caso del dendrímero y del dendrán) con la melaza, testigo

## 4 Discusión de Resultados

de esto, son las pruebas efectuadas sin usar esta última. Como se puede observar, la ausencia de melaza, aunque afecta al acero al carbono, el galvanizado sufre un efecto corrosivo muy marcado. Así se observa una corrosión mayor de 2,5 veces cuando solo se aditiva con dendrímero **13** con respecto a la salmuera convencional. Como hemos comentado anteriormente, se especula con la hipótesis de que estos compuestos, en ausencia de melaza, puedan complejar el cinc en la superficie del acero galvanizado, deteriorando la capa protectora de cinc, y acelerando el proceso de corrosión del hierro.

### 4.3.2 Pruebas de corrosión: otros compuestos sintetizados con conocidas propiedades de inhibición de la corrosión

En la Figura 30, se presenta el histograma de las pruebas de corrosión empleando los compuestos sintetizados **18** (HGA), **19** (EGA), **20** (HII), **21** (BBPA) y **23** (MA), usados con melaza al 7,5% V/V.

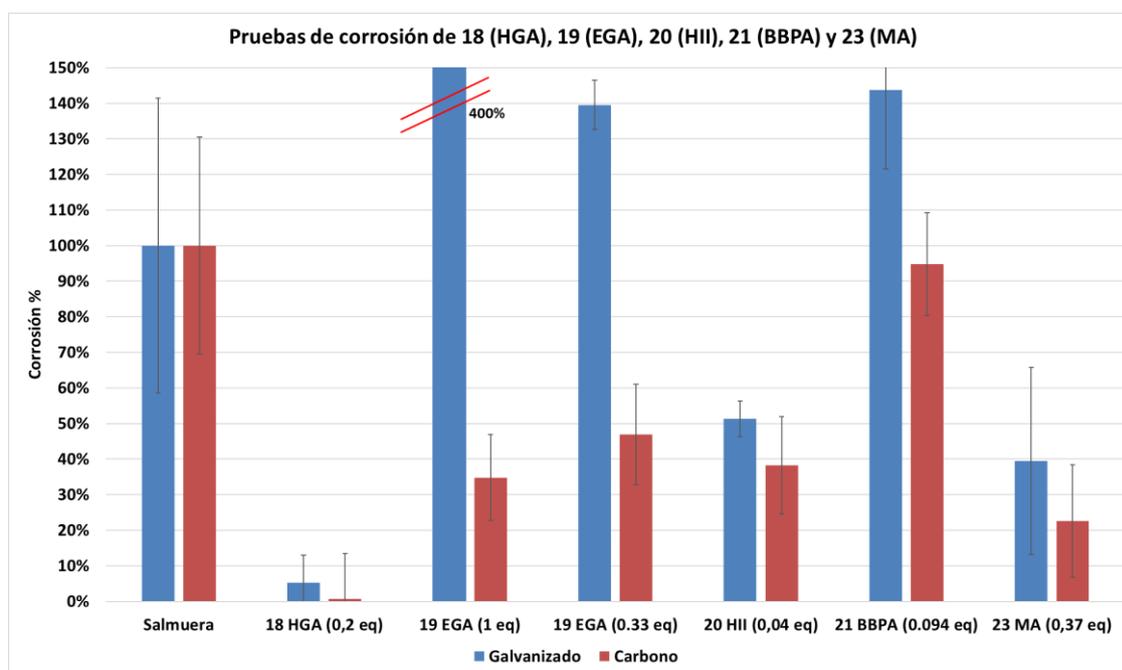


Figura 30

En el gráfico expuesto arriba resulta claro como el mejor resultado se obtiene utilizando la hexametil-1,6-*bis*(*N*-D-glucopiranosilamina), es decir el compuesto **18** (HGA). El porcentaje de corrosión con respecto a la salmuera no supera el 5% para el acero galvanizado y el 1% para el carbono. Se utilizaron 0,2 equivalentes con respecto a la trietilamina, teniendo en cuenta que, por la presencia de 12 grupos funcionales, cada grupo *N*-glucopiranosilo, son 6 veces una molécula de trietilamina en lo que respecta a la presencia de átomos con pares de electrones no enlazantes que puedan interactuar con la superficie del metal. Se utilizó una concentración 66 veces mayor de **18** (0.015 M), con respecto al empleado en el artículo de Onyeachu *et al.*<sup>86</sup> La cantidad usada en nuestra experimentación viene justificada por dos motivos: (i) ser coherentes con la comparativa que se venía realizando con las cantidades

## 4 Discusión de Resultados

usadas de trietilamina en trabajos anteriores y (ii) en el artículo mencionado anteriormente se usó una salmuera del 3,5% m/V (la salinidad media del mar), mucho menos corrosiva que la salmuera al 23% m/V.<sup>86</sup> Además, el uso de las cantidades usadas en el artículo mencionado no es viable ya que conduciría a un error en la pesada del compuesto en nuestros ensayos.

Los resultados son bastantes diferentes para la etilen-1,2-*bis*(*N*-D-glucopiranosilamina) (EGA, **19**). Aunque tenga una estructura similar a **18**, la EGA, **19** (1 eq respecto a la trietilamina) no confiere inhibición frente a la corrosión, sino que la potencia. Su efecto corrosivo disminuye bastante si se reduce a 0,33 equivalentes. Sin embargo, es curioso que en ambos casos ocurre un efecto de inhibición frente a la corrosión en el caso del acero al carbono, que supone hasta un tercio en la disminución de la corrosión comparado con la salmuera convencional.

Se puede observar una buena eficiencia de inhibición por la 1,6-hexilen-*bis*-isatinimina (HII, **20**), disminuyendo la corrosión en más de la mitad con respecto a la salmuera. Se debe destacar en lo que respecta a la cantidad empleada con respecto a la trietilamina, es de solo 0,04 equivalentes. Esto es debido a que **20** no es muy soluble en el medio del ensayo, por ello, se han hecho pruebas para ver la máxima cantidad que se disuelve, sin obtener sólidos en suspensión. Por tanto, el buen comportamiento como inhibidor de la corrosión se ve limitado por la baja solubilidad del compuesto en estas condiciones.

Se observan resultados discordantes con respecto al artículo de Tebbji *et al.* para el compuesto *N*-bencil-*N*, *N*-*bis*[(3,5-dimetil-1H-pirazol-1-il)metil]amina (BBPA, **21**).<sup>95</sup> Como muestra el gráfico se obtienen resultados similares a la salmuera convencional para el acero al carbono y hasta un efecto de corrosión mayor para el acero galvanizado. Se usaron cantidades veinte veces superiores respecto al trabajo mencionado, esperando buenos resultados, ya que, en el artículo, la eficacia de la inhibición aumenta con el incremento de la concentración de BBPA. Si comparamos con la cantidad de trietilamina utilizada, se emplearon cantidades 10 veces inferiores justificándose por el tamaño de la molécula, la presencia de los anillos aromáticos y el número de átomos de nitrógeno.

Por último, la metilarbutina (**23**, MA) dio resultados aún mejores que el compuesto **20**. Se usaron unos 0,37 equivalentes con respecto a la trietilamina. La principal desventaja del compuesto **23** es que para su síntesis se necesitan tres etapas y su rendimiento global es relativamente bajo (27%) lo que encarece su precio siendo una desventaja en una aplicación comercial que necesita ser llevada a cabo a gran escala.

### 4.3.3 Pruebas de corrosión de compuestos comerciales

En este apartado se comentan los ensayos de corrosión usando aditivos comerciales (Figura 31).

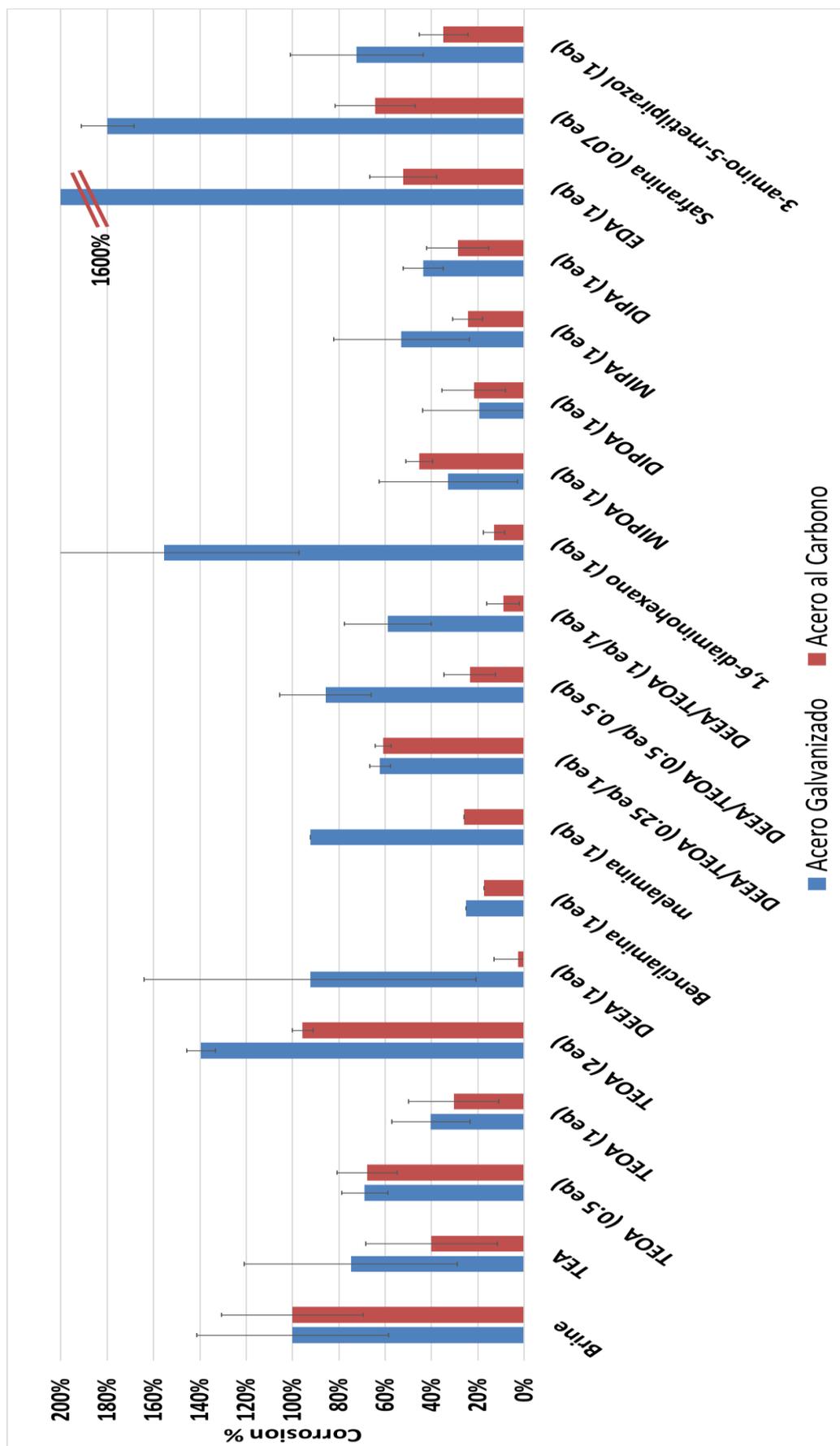


Figura 31

#### 4 Discusión de Resultados

Se estudiaron varias aminas, desde aminas primarias, secundarias y terciarias simples hasta aminas más complejas que contenían grupos hidroxilo; cada valor fue normalizado con respecto a la pérdida de masa causada por la salmuera convencional (referencia con un valor de 100% de corrosión).

La principal conclusión de estos experimentos es que aminas como la trietilamina (TEA), trietanolamina (TEOA), mono- y diisopropanolamina (MIPOA y DIPOA) y mono- y diisopropilamina (MIPA y DIPA) mostraron un buen comportamiento de inhibición de la corrosión.

Es interesante observar como la trietanolamina cumple su máxima eficacia de inhibición trabajando con 1 equivalente con respecto a la trietilamina. A 0,5 equivalentes y de manera más marcada a 2 equivalentes se obtiene un menor efecto de protección.

Por otro lado, la dietileanolamina (DEEA) tiene un elevado efecto anticorrosivo sobre el acero al carbono, de hecho, es la mejor de las aminas ensayadas, sin embargo, para el acero galvanizado prácticamente no tiene eficacia y su porcentaje de corrosión es comparable con el de la salmuera convencional. Este dato es inesperado, porque dada su estructura que es intermedia entre la TEA y la TEOA, se preveían unos resultados similares a estas últimas moléculas.

Se debe subrayar que la combinación de la TEOA con la DEEA da lugar a una disminución de la corrosión del acero al carbono con el aumento de la concentración de esta última. Estos resultados corroboran la eficacia en la inhibición de la corrosión en el acero al carbono de la DEEA.

Se obtuvieron buenos resultados con las aminas MIOPA, DIOPA, MIPA, DIPA tanto en acero galvanizado como en acero al carbono lo que hace pensar que el efecto de quelación del  $Zn^{2+}$  no fuese importante en estas muestras.

La MIOPA fue uno de los candidatos a estudios posteriores al igual que la TEOA. Sin embargo, esta última tiene un efecto inhibitor superior para ambas aleaciones metálicas.

La DIOPA, aunque da excelentes resultados, tiene la desventaja de ser un sólido, y se vende como un bloque muy unido y duro. Esto es un problema a la hora de preparar la mezcla de disolución fundente para esparcir en la carretera.

La MIPA y la DIPA, aunque también presentan buen carácter inhibitorio frente a la corrosión, tienen la desventaja de ser inflamables e irritantes, y este aspecto ha de tenerse en cuenta a la hora de preparar la disolución con propiedad anticongelante en gran escala.

Algunas de las aminas usadas contienen cromóforos con propiedades luminiscentes que pueden utilizarse como marcadores de la concentración presente en la disolución, siendo un ejemplo la safranina.<sup>109-110</sup> Sin embargo, no se obtuvo una inhibición destacable en ambas aleaciones.

El resultado obtenido por el 1,6-diaminohexano va en consonancia con el que se obtuvo con la hexametileno-1,6-bis(*N*-D-glucopiranosilamina) del apartado anterior donde se observaba una excelente inhibición de corrosión. La presencia de las moléculas de glucosa en este último compuesto, con más grupos oxígeno donadores de electrones, incrementa sensiblemente el efecto de inhibición.

El efecto negativo cuando se trabaja con etilendiamina (EDA) como aditivo es también notable, observándose una corrosión mucho mayor (16 veces) en comparación con la

## 4 Discusión de Resultados

salmuera convencional. Este resultado coincide con una observación previa, y puede estar relacionado con la capacidad de la EDA de actuar como un buen agente quelante que puede extraer iones  $Fe^{2+}/Zn^{2+}$  de la superficie.<sup>103, 111-112</sup>

Las observaciones anteriores no muestran que la TEOA sea el mejor agente aditivo para la inhibición de la corrosión. Sin embargo, considerando el escalado del proceso para su uso como aditivo en salmueras en carreteras se atendió a otras características que facilitaban su uso. Así se debe destacar especialmente su asequibilidad económica, falta de toxicidad, baja presión de vapor, alto punto de ebullición, y estado líquido, nos llevaron a elegir esta amina para las mediciones electroquímicas, los experimentos de pérdida de peso en campo abierto y la evaluación de las propiedades de fusión del hielo.

### 4.3.4 Pruebas de corrosión empleando lías del vino

En este apartado se comentarán los resultados de las pruebas de corrosión empleando las lías del vino en lugar de la melaza. Las lías son residuos de la fermentación con un potencial efecto de inhibición frente a la corrosión por sus propias características químicas. Su composición está formada por algunos monosacáridos y polifenoles que, por su estructura, pueden inhibir la corrosión. Además, las lías están disponibles unos 10-15 días después de la fermentación del vino, que suele ser en septiembre, una fecha próxima a la temporada invernal.

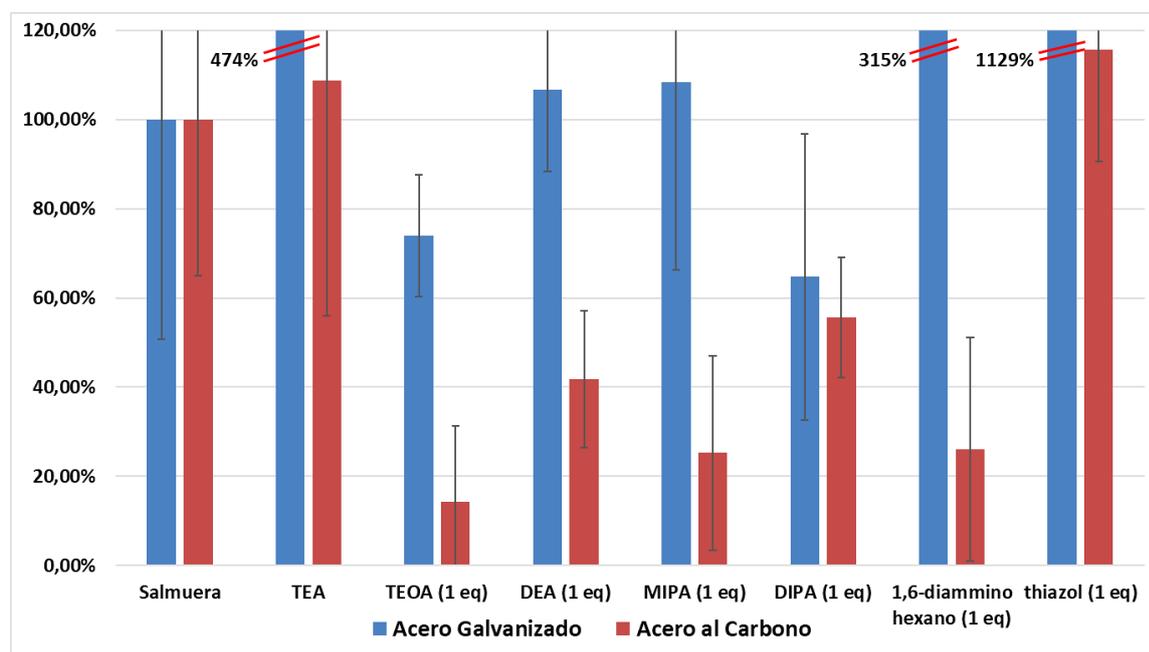


Figura 32

La Figura 32 muestra la pérdida de masa en las placas de las aleaciones debido a la corrosión cuando se utilizan las lías del vino en la mezcla antihielo en lugar de la melaza. Las disoluciones empleadas contenían salmuera (solución acuosa de NaCl al 23% m/V) 91,5% V/V, lías 7,5% V/V y la cantidad equimolar de amina equivalente a trietilamina 1% V/V.

## 4 Discusión de Resultados

Las lías, previamente, se habían molido con un molino de cuchillas hasta obtener un material homogéneo y viscoso similar a la melaza. La ausencia de molienda en este proceso provocó una falta de reproducibilidad.

Inesperadamente, la trietilamina no funcionó como un buen inhibidor de la corrosión, resultados similarmente negativos se obtuvieron para el 1,6-diaminohexano y el tiazol.

En el gráfico, se puede apreciar como la TEOA da lugar a la mayor inhibición para las placas de acero al carbono, reforzando la motivación de usar esta amina en los experimentos de los apartados siguientes.

La conclusión que se puede extraer de los experimentos en los que se emplearon lías fue que, entre la melaza y las lías, es conveniente usar la primera, por no tener necesidad de manipulación previa, y por los mejores resultados de inhibición de la corrosión. Este hecho se puede justificar debido a la presencia de una mayor cantidad de sacarosa en las melazas con respecto a las lías.

La principal diferencia en la composición de ambos materiales es el porcentaje mucho mayor de sacarosa en la melaza (74,86%) en comparación con las lías (16,98%). La sacarosa es un disacárido no reductor, mientras que los demás componentes son mono o disacáridos reductores. El término azúcar reductor significa que la sustancia da un resultado positivo con la solución de Fehling. Se considera que la cantidad de azúcar reductor es un parámetro importante, ya que una concentración elevada de azúcares no reductores complejos, puede tener un efecto negativo en la magnitud de la depresión del punto de congelación, causada por el agente descongelante.<sup>113</sup>

### 4.4 Microscopía electrónica de barrido

A través de la microscopía electrónica de barrido (llamada SEM, del inglés: *scanning electron microscope*) ha sido posible observar la superficie de las placas de acero galvanizado y al carbono antes y después de los ensayos de corrosión.

Además, gracias a esta técnica, ha sido posible estudiar la composición de las placas utilizando la técnica integrada en el equipo de microscopía denominada EDX (*Energy dispersive X-Ray Spectroscopy*). Para el acero al carbono, su composición es de hierro con un 4-5% de carbono. La combinación SEM-EDX nos permite determinar el espesor de la capa de cinc que recubre el acero galvanizado, que varía desde los 20 hasta los 30  $\mu\text{m}$  (Figura 33).

#### 4 Discusión de Resultados

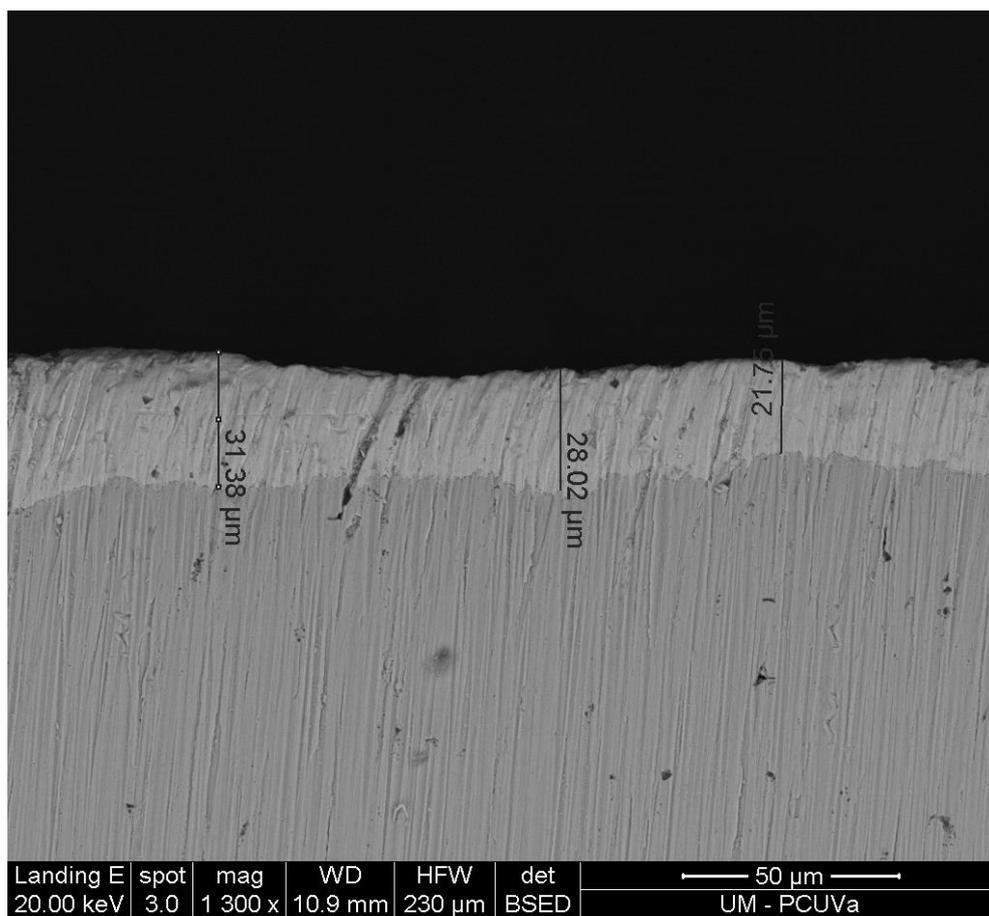
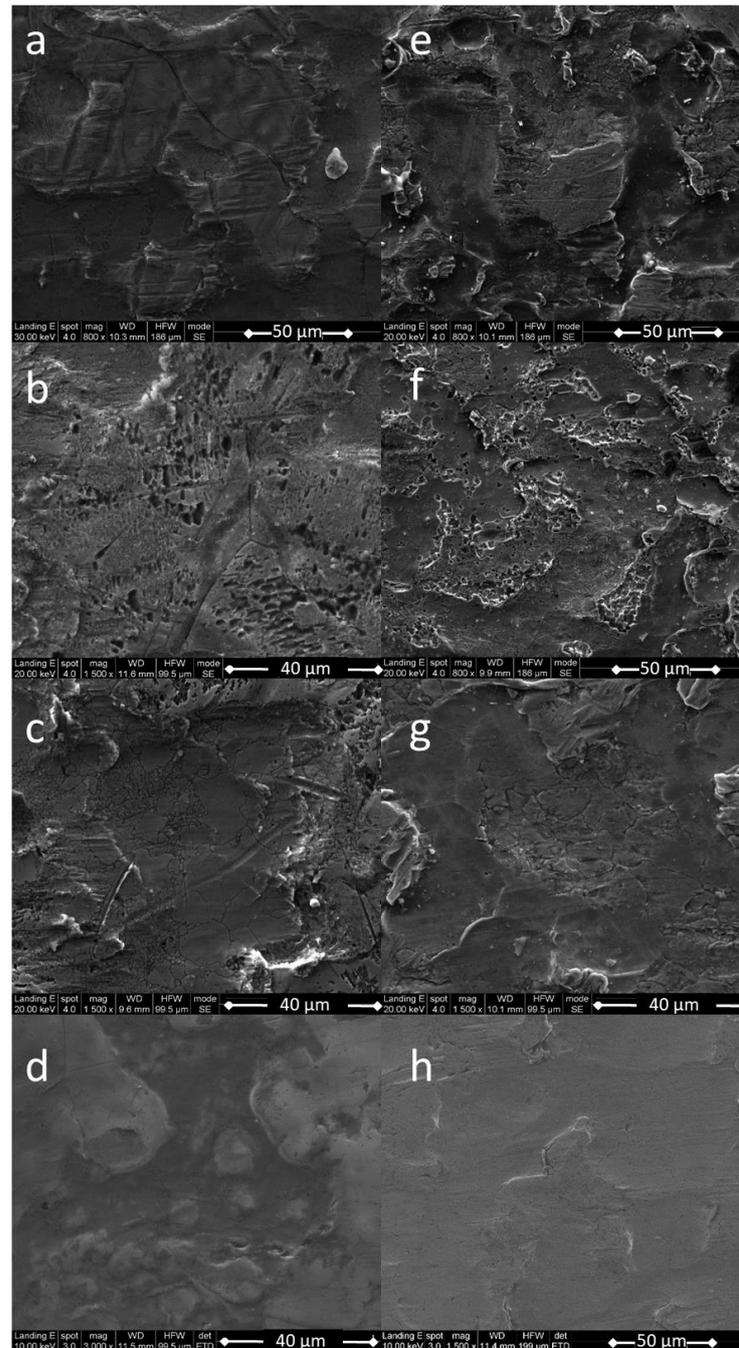


Figura 33

## 4 Discusión de Resultados



**Figura 34:** Imágenes SEM, a la izquierda para el acero galvanizado (a) antes del ensayo; (b) después de 96 horas con salmuera; (c) tras 96h con salmuera, melaza y TEOA; (d); tras 96h con salmuera, lías y TEOA. A la derecha para el acero al carbono (e) antes del ensayo; (f) después de 96 horas con salmuera; (g) tras 96h con salmuera, melaza y TEOA; (h) tras 96h con salmuera, lías y TEOA.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figura 34) muestran que las placas sumergidas en la disolución de NaCl al 23% m/V (b, f), estaban muy corroídas. Se analizaron con propósito de comparación las muestras originales de acero galvanizado y al carbono (a, e).

Así mismo, se incluyen las imágenes correspondientes a los procesos de corrosión de las muestras sumergidas en disoluciones que contenían salmuera, melaza o lías y TEOA (c, d, g y

## 4 Discusión de Resultados

h) como aditivo para minimizar el daño debido al proceso de la corrosión. Se observó que el uso de estas últimas disoluciones inhibe en cierta medida el proceso de corrosión a pesar de que la metodología de inmersión empleada implica un enorme exceso de NaCl en la superficie metálica. En el caso de las muestras sumergidas en la disolución de salmuera son abundantes los agujeros como resultado de ataques severos de corrosión (b y f), particularmente para las placas de acero galvanizado (b). Esto se debe a que la disolución de la capa de cinc produce microhuecos y microgrietas en la superficie del metal.<sup>105</sup> Además, la corrosión experimentada por las placas de acero galvanizado fue superior a la corrosión observada para el acero al carbono en todos los casos, de acuerdo con los experimentos de pérdida de peso reportados anteriormente.

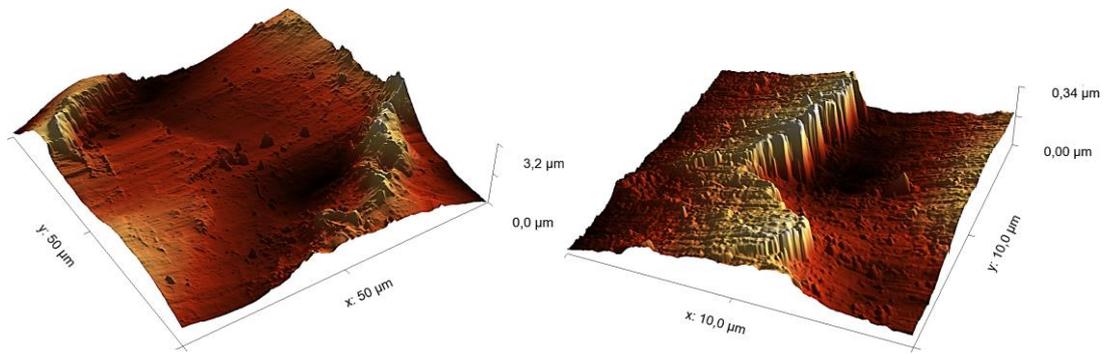
### 4.5 Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica o AFM (del inglés *atomic force microscopy*) es una técnica que, aunque se basa en un procedimiento físico que difiere al que se emplea en el SEM, da unos resultados similares. Sin embargo, adicionalmente estos experimentos muestran la profundidad de los surcos y grietas del espécimen con extrema precisión, y gracias a eso, se puede mostrar la imagen de forma tridimensional.

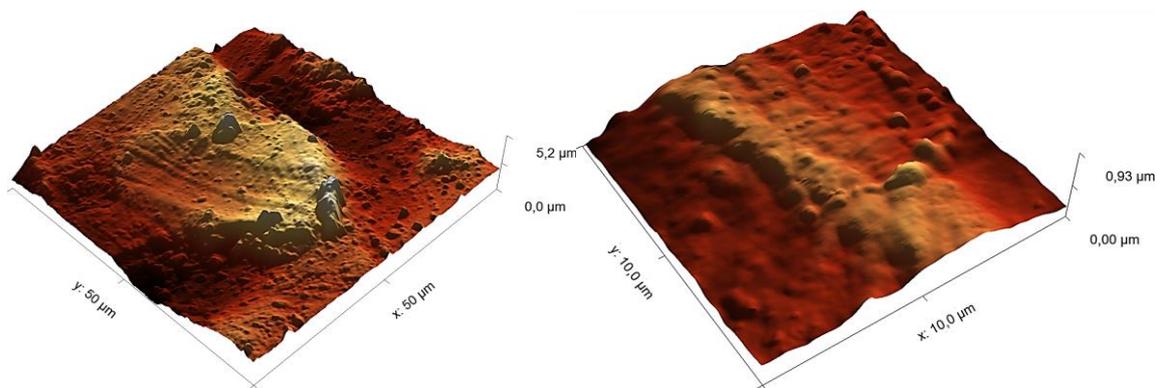
En la Figura 35, se observan unas imágenes de AFM (*tapping mode*) para los dos tipos de acero objeto de estudio, en su forma original, es decir, antes del ensayo de corrosión. Se han elegido, entre varias, dos imágenes representativas para cada tipo de acero donde se aprecian distintas alturas en el eje z. Se observa como en las imágenes de la izquierda (50x50  $\mu\text{m}$ ) hay valles, que provienen del torneado de la placa y que se pueden también apreciar a través del SEM (apartado anterior, Figura 34), mientras en las imágenes de la derecha con una mayor magnificación (10x10  $\mu\text{m}$ ) se observa la rugosidad de la superficie con mayor precisión.

## 4 Discusión de Resultados

### Acero galvanizado



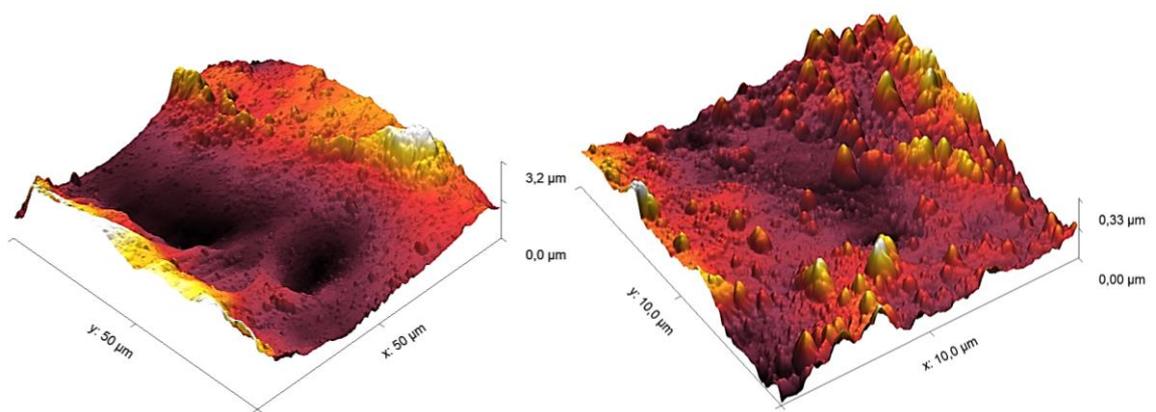
### Acero al carbono



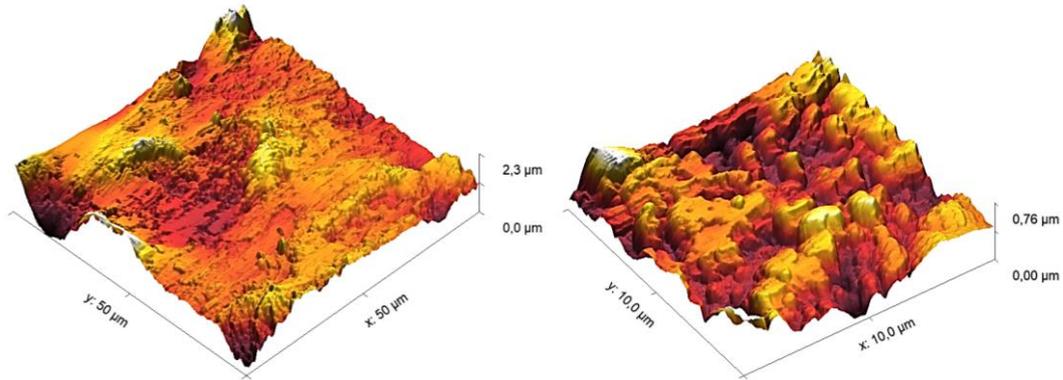
**Figura 35:** Imágenes AFM de las placas antes de usar.

En la Figura 36, se muestran las placas de acero después del ensayo de corrosión usando la salmuera convencional (23% m/V). Se debe subrayar que las imágenes tienen la misma magnificación que las de las placas originales (Figura 35) para realizar una comparación adecuada. Se observa, sobre todo en las imágenes de 10x10 µm, como la salmuera tiene un elevado efecto corrosivo para ambos tipos de acero, formando agujeros y surcos que también (aunque de manera menor) se ven en las imágenes SEM.

### Acero galvanizado



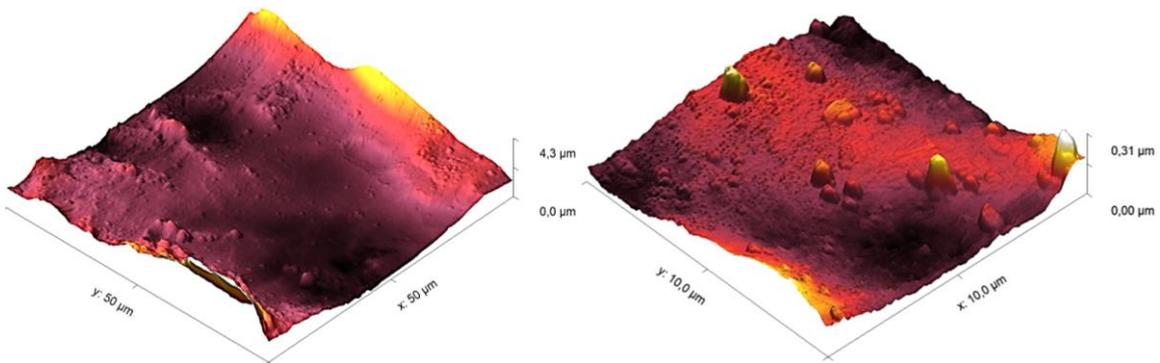
Acero al carbono



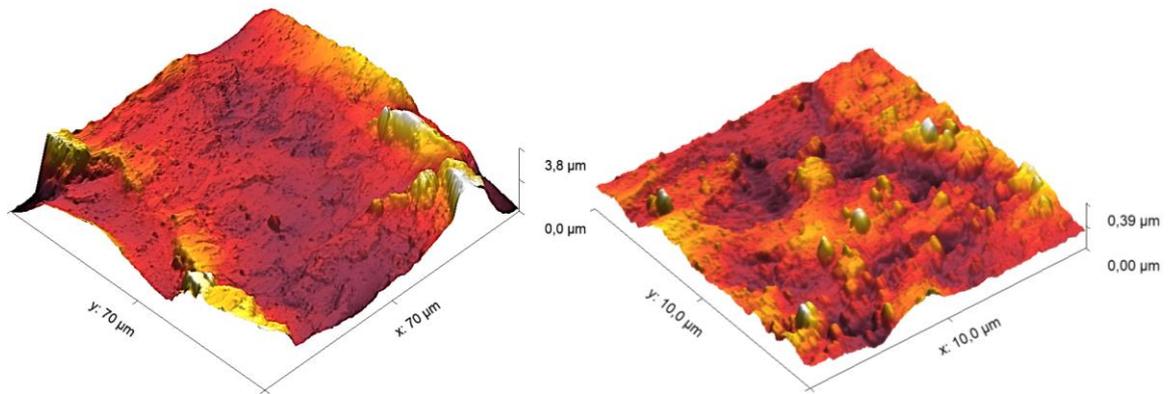
**Figura 36:** Imágenes AFM de las placas tras someterlas a tratamiento con salmuera (23% m/V) durante 96 horas.

Finalmente, en la Figura 37, se muestran las imágenes AFM de las placas de acero puestas con la mezcla de salmuera, melaza y TEOA en proporciones 91.5% V/V /7.5% V/V /1 eq (respecto a la TEA 1% V/V). Se puede apreciar con facilidad que, para ambos tipos de acero, se obtuvo un marcado efecto de inhibición frente a la corrosión si se compara con las imágenes usando la salmuera convencional (Figura 36).

Acero galvanizado



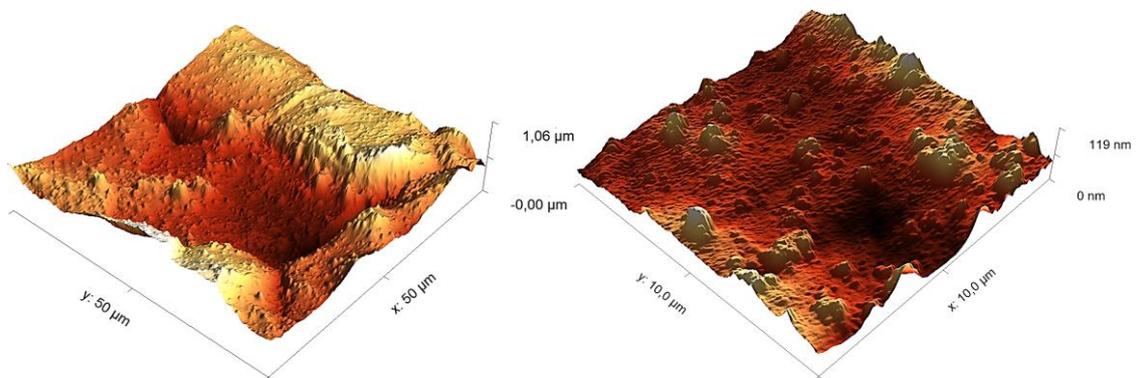
Acero al carbono



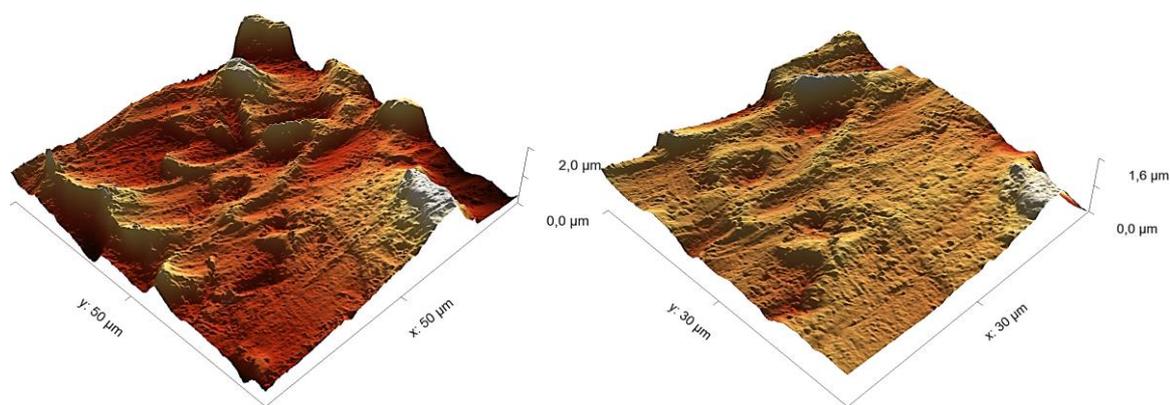
**Figura 37:** Imágenes AFM de las placas bajo salmuera, melaza y TEOA durante 96 horas.

Por último, se realizaron experimentos conducentes a las imágenes después de someter a las placas a un proceso de corrosión usando salmuera, lías del vino y TEOA en proporciones 91.5% V/V /7.5% V/V /1 eq (respecto a la TEA 1% V/V) (Figura 38). Se puede percibir cualitativamente, sobre todo para el acero galvanizado, como la protección frente al avance del grado de corrosión, aunque importante (compárese con Figura 36), es inferior al obtenido usando las melazas (Figura 37). Estos resultados están de acuerdo con los ensayos gravimétricos expuestos anteriormente.

Acero galvanizado



## Acero al carbono



**Figura 38:** Imágenes AFM de las placas bajo salmuera, lías y TEOA durante 96 horas.

#### 4.6 Electroquímica

La experimentación electroquímica nos permitirá conocer la cinética del proceso de corrosión usando herramientas como la ecuación de Tafel que nos permitirá hallar la curva de polarización potenciodinámica y los parámetros asociados. Brevemente se explica la base teórica de este procedimiento.

Si un electrodo en una celda electroquímica está en su potencial de equilibrio, tanto las reacciones de oxidación como de reducción ocurren a la misma velocidad, por lo que no se producirá ninguna reacción neta y el incremento de la energía libre de Gibbs será cero. Las reacciones netas sólo se producen cuando el potencial se aleja del equilibrio. La naturaleza eléctrica de la corrosión indica que un voltaje es la fuerza directora de la reacción química y que se relaciona con la variación de energía libre de Gibbs mediante la expresión  $\Delta G = -z F E$ , donde  $z$  es el número estequiométrico de electrones en la reacción,  $F$  es la constante de Faraday,  $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $E$  es el voltaje que impulsa la reacción.

Nótese el signo menos, utilizado para corregir las convenciones de que una reacción química sólo procede si  $\Delta G$  es negativo, pero una reacción eléctrica sólo se produce si  $E$  es positivo.

Dado que la fuerza motriz absoluta de un voltaje aplicado depende de la reacción que está ocurriendo, los potenciales generalmente se definen como la diferencia entre el voltaje aplicado y el potencial de equilibrio de la reacción. La diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de equilibrio se define como el sobrepotencial,  $\eta$ . El cambio de potencial que ocurre en la superficie de un metal cuando se aplica un flujo de corriente se denomina polarización.

En el proceso de corrosión, al oxidarse, un ion en la red metálica debe pasar a través de la doble capa eléctrica que existe en la superficie del metal. En la doble capa, las moléculas de agua de la disolución se alinean con el campo eléctrico generado al aplicar un potencial al metal. En el modelo de Helmholtz, hay una capa de moléculas alineadas (o iones), que tiene un espesor de una partícula e inmediatamente a continuación, una capa conformada por una región más difusa que da lugar al seno de la disolución libre. La doble capa presenta una barrera potencial para el paso de iones oxidados en la superficie del metal y, por lo tanto,

#### 4 Discusión de Resultados

tiene un efecto importante en la cinética de corrosión y que vendrá gobernado por la ecuación de Arrhenius.

El efecto general del sobrepotencial es reducir la energía de activación de la reacción directa en una fracción  $\alpha zF\eta$ . Por lo tanto, la relación de Arrhenius para este proceso se puede escribir tal que:

$$k' = A \cdot e^{\left(\frac{-(\Delta G^0 - \alpha z F \eta)}{RT}\right)}$$

O lo que es lo mismo:

$$k' = k_0 \cdot e^{\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)}$$

donde  $k_0$  es la constante de la velocidad de reacción sin aplicar el sobrepotencial,  $A$  es una constante del proceso,  $\Delta G$  es la energía de activación y  $R$  y  $T$  tienen sus significados habituales de constante de gas ideal (8,3145 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) y temperatura (en Kelvin), respectivamente. El término  $k'$  hace referencia a la constante de velocidad del proceso tras aplicar el sobrepotencial.

Dado que la reacción de oxidación del metal implica la liberación de electrones, su progreso se puede expresar como una densidad de corriente,  $I_{corr}$  (corriente por unidad de área). La densidad de corriente de intercambio,  $(I_{corr})_0$  se define como la corriente que fluye en ambas direcciones por unidad de área cuando las reacciones en las semiceldas están en equilibrio (y, por lo tanto, en su potencial de equilibrio).

Si  $(I_{corr})_0$  es pequeño, entonces fluye poca corriente y las reacciones en equilibrio dinámico son generalmente lentas. Del mismo modo, un alto valor de  $(I_{corr})_0$  da una reacción rápida. El valor de  $(I_{corr})_0$  en el ánodo viene dado por la expresión:

$$(I_{corr})_0 = z \cdot F \cdot k_a = z \cdot F \cdot A \cdot e^{\left(\frac{-(\Delta G^0)}{RT}\right)}$$

Si se aplica un sobrepotencial, la energía de activación cambia, tal y como se ha descrito anteriormente:

$(I_{corr})_a = (I_{corr})_0 \cdot e^{\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)}$  Esta es una forma de la ecuación de Tafel siendo otra forma posible de escribirla tal que:

$$\log(I_{corr})_a = \log(I_{corr})_0 + \frac{\alpha z F \eta}{2.303 RT}$$

La cantidad  $2.303 RT \alpha / (\alpha z F)$  se le da el símbolo  $b_a$  y se conoce como la pendiente anódica de Tafel. Tiene unidades de voltios por década de corriente. Del mismo modo, si se considerara la reacción catódica, la cantidad vendrá dada por  $-2.303 RT / [(1-\alpha)zF]$  ya que  $(1 - \alpha)$  es aplicable en lugar de  $\alpha$ . Esta cantidad es la pendiente catódica de Tafel,  $b_c$ .

La forma usual de la ecuación de Tafel es:

$$\eta = a + b_a \cdot \log(I_{corr})_a$$

Donde  $a$  tiene la expresión:

#### 4 Discusión de Resultados

$$a = \frac{-2.303RT}{\alpha z F} \cdot \log(I_{corr})_0$$

La corrosión se produce cuando dos electrodos con diferentes potenciales de equilibrio están en contacto electrónico y electrolítico. Podemos usar diagramas de Tafel para predecir las tasas de corrosión. En los diagramas de Tafel cada línea (en la Figura 39, líneas roja y verde) representa la densidad de corriente en función del potencial aplicado para cada uno de los sistemas redox estudiados.

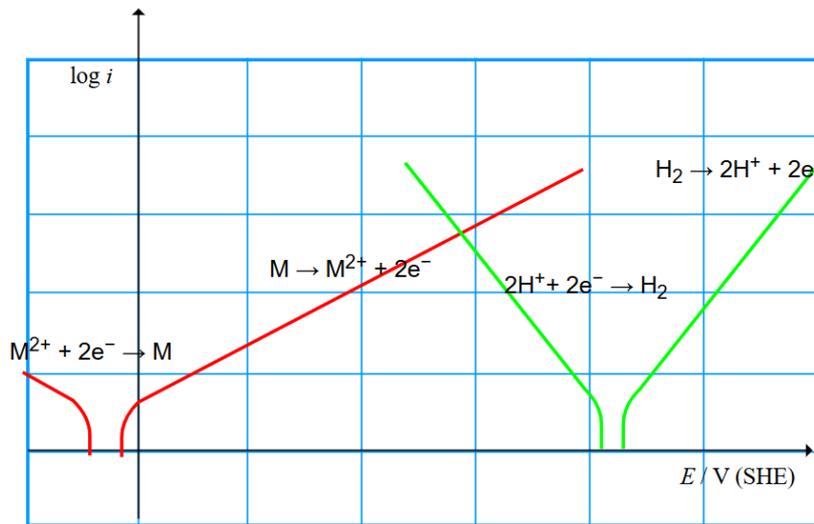


Figura 39: Extraído de DoITPoMS Teaching and Learning Packages<sup>114</sup>

En nuestra celda electroquímica se dará por un lado la oxidación del metal y por otro la generación de hidrógeno en el contraelectrodo. Por tanto, la suma de ambas densidades corrientes de las líneas centrales de la Figura 39, genera la forma más conocida del diagrama de Tafel (línea azul, Figura 40) para un sistema donde se evalúa la corrosión.

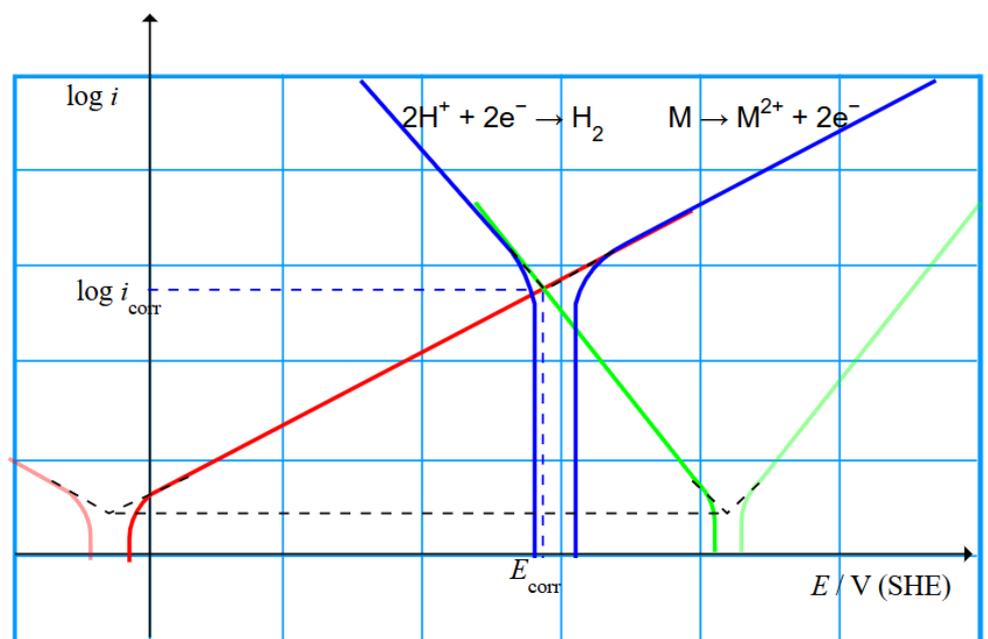
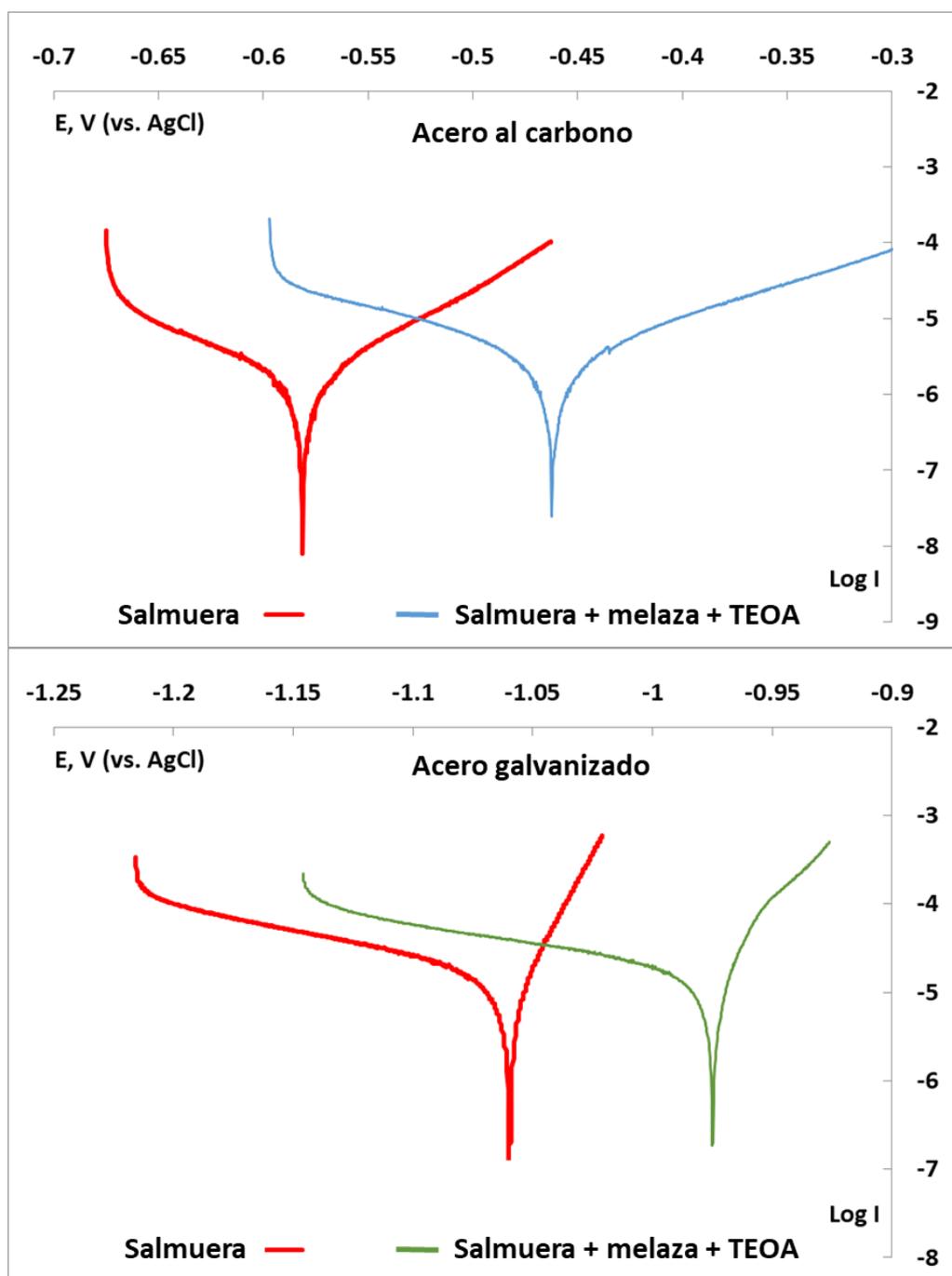


Figura 40: Extraído de DoITPoMS Teaching and Learning Packages<sup>114</sup>

En las curvas de polarización potenciodinámicas (diagrama de Tafel) se suele mostrar una relación lineal entre el logaritmo de la densidad de corriente y el sobrepotencial. La pendiente de la curva representada representa la pendiente de Tafel, que está relacionada con la energía de activación de la reacción. Por lo tanto, la pendiente indica la velocidad de reacción. Cuanto más pronunciada sea la pendiente, mayor será la energía de activación necesaria para que se produzca la reacción y más lenta será la velocidad de reacción. De estos diagramas se pueden extraer los parámetros electroquímicos asociados, tales como el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), la densidad de corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ) y las pendientes de Tafel anódica y catódica ( $b_a$  y  $b_c$ ), que se obtienen a partir de la intersección de las líneas de Tafel anódica y catódica. Con estos parámetros se determinan los valores de resistencia a la polarización así como la eficiencia de inhibición del proceso de la corrosión.

En este apartado, se comentan los resultados obtenidos utilizando salmuera (disolución acuosa de NaCl al 23% m/V) 91,5% V/V, melaza de remolacha 7,5% V/V y la cantidad equimolar de trietanolamina (TEOA) con respecto a la trietilamina 1% V/V como disolución de ensayo. La TEOA se eligió en vista de los resultados prometedores obtenidos en los experimentos de corrosión por pérdida de peso.

En una celda para análisis electroquímicos, saturada con gas inerte ( $N_2$ ), se posicionan el electrodo de trabajo (el acero galvanizado o al carbono), un contraelectrodo compuesto de una barra cilíndrica de platino (Pt) (1 mm de diámetro y sumergido aproximadamente 5 cm) y el electrodo de referencia (Ag/AgCl), se añade la disolución objeto de ensayo y se borbotea, bajo agitación magnética, nitrógeno por 5 minutos. Luego se procede con el ensayo para obtener las curvas de polarización potenciodinámica, que permitieron discernir los parámetros electroquímicos asociados, como el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), la densidad de corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ) y las pendientes de Tafel anódica y catódica ( $b_a$  y  $b_c$ ), que se obtuvieron a partir de la intersección de las líneas de Tafel anódica y catódica (Figura 41).



**Figura 41:** Gráficos de Tafel. (Arriba) empleo de un electrodo de acero al carbono. (Abajo) empleo de un electrodo acero galvanizado. Se hicieron dos experimentos consecutivos con nuevos electrodos de trabajo para verificar la reproducibilidad del experimento.

La validez de los experimentos electroquímicos y el análisis de sus resultados requiere que se alcance un potencial de estado estacionario previo a la medición de resultados. Estos experimentos de OCP (open circuit potential) vs tiempo mostraron que el potencial de circuito abierto es estable durante varios días, siendo el punto de partida adecuado para introducir la perturbación electroquímica. En el experimento OCP se mide la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia en ausencia del contraelectrodo.

#### 4 Discusión de Resultados

Las resistencias de polarización,  $R_p$ , se obtuvieron desde la pendiente de las curvas I en relación a E en las proximidades del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ). Las eficiencias de inhibición de la corrosión IE (%) se calcularon utilizando la siguiente ecuación:<sup>115</sup>

$$IE \% = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100$$

Donde  $R_p^0$  y  $R_p$  ( $k \Omega$ ) son los valores de resistencia a la polarización para disoluciones en ausencia y en presencia de aditivos inhibidores de la corrosión, respectivamente. La densidad de corriente de corrosión ( $\mu A \cdot cm^{-2}$ ) se obtiene a partir de la ecuación de Stern-Geary como sigue:<sup>116</sup>

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303(b_a + b_c)}$$

**Tabla 5**

Solución	Electrodo de trabajo	E (V)	$R_p / k\Omega$	$I_{corr} / \mu A cm^{-2}$	$b_a$ mV·dec <sup>-1</sup>	$b_c$ mV·dec <sup>-1</sup>	B	IE%
<b>Salmuera</b>	Acero al carbono	-0.587	7.91	2.71	78.19	180.1	22.30	
	Acero galvanizado	-1.052	0.78	19.88	21.35	255.3	8.69	
<b>Melaza y TEOA</b>	Acero al carbono	-0.464	8.79	3.31	103.27	156.3	25.66	10.0
	Acero galvanizado	-0.977	2.40	14.23	19.84	206.3	7.60	67.5

La Tabla 5 muestra los resultados obtenidos en las condiciones que se usaron para las pruebas de corrosión (sumergiendo los electrodos en la salmuera convencional o con la mezcla de salmuera, melaza y TEOA).

Se observa una acción inhibitoria de la salmuera con la melaza y la TEOA que se justifica en el menor potencial de corrosión (E), lo que implica una mayor resistencia a la corrosión.

El acero galvanizado se oxida más fácilmente que el acero al carbono en nuestras condiciones experimentales. Este resultado está de acuerdo con los ensayos gravimétricos expuestos anteriormente. De hecho, después de la realización de ensayos con varios electrodos, se

## 4 Discusión de Resultados

observó experimentalmente como los electrodos de acero galvanizado perdían la capa de cinc, lo que indica que éste último se ha oxidado completamente y disuelto en la disolución, disminuyendo así la pasivación del electrodo.

### 4.7 Pruebas de corrosión al aire libre

Los resultados obtenidos con la melaza y TEOA (trietanolamina) como aditivos de la salmuera nos animaron a realizar pruebas atmosféricas al aire libre (Figura 42). Estos experimentos se basaron en el método de gravimetría consistente en la pérdida de peso de forma similar al empleado en el apartado 4.3. Se emplearon tres grupos de placas de acero (seis muestras cada uno) en colaboración con COLLOSA que nos cedió sus instalaciones en Dueñas, Palencia. Se prepararon dos grupos de muestras de acero galvanizado y al carbono, uno de los cuales se dejó en las condiciones ambientales, es decir, sin ningún tratamiento, y el segundo se trató con disoluciones de salmuera convencional (NaCl al 23% m/V). Un tercer grupo se trató con una disolución que contenía 91,5% V/V de salmuera (23% NaCl m/V), 7,5% V/V de melaza de remolacha y una cantidad equimolar de trietanolamina correspondiente al 1% V/V de trietilamina.



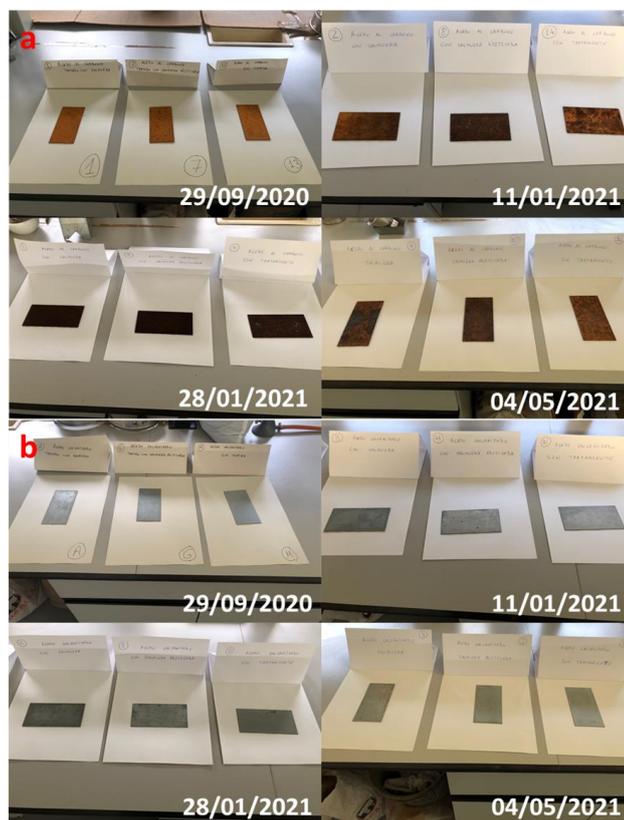
**Figura 42.** Fotografía de la disposición de placas de acero al carbono y galvanizado bajo condiciones ambientales. Las placas de acero galvanizado y acero al carbono se identifican con números y letras, respectivamente. Tres grupos son expuestos a la intemperie, grupo control sin tratamiento, grupo tratado con salmuera (23% m/V) y grupo tratado con salmuera (23% m/V) más aditivos.

Las muestras se trataron de forma simultánea a las carreteras circundantes cada vez que las condiciones meteorológicas exigían un tratamiento de deshielo invernal. El tratamiento consiste en pulverizar la composición de la salmuera sobre la superficie de las placas de acero,

#### 4 Discusión de Resultados

simulando así la actuación del camión al esparcir la salmuera sobre la superficie de la carretera.

Las muestras se retiraron a diferentes intervalos (Figura 43), se lavaron según el procedimiento descrito en el apartado 4.3 y se pesaron. Las muestras retiradas se obtuvieron después de: 231 días y 9 tratamientos de invierno; 339 días y 36 tratamientos; 357 días y 44 tratamientos y 453 días y 59 tratamientos.



**Figura 43:** Muestras retiradas en la fecha marcada, de izquierda a derecha: salmuera, salmuera con melaza y TEOA, y experimento de control. (a) Acero al carbono; (b) acero galvanizado.

Los dos gráficos de la Figura 44 se elaboraron con las muestras que se acaban de mostrar.

#### 4 Discusión de Resultados

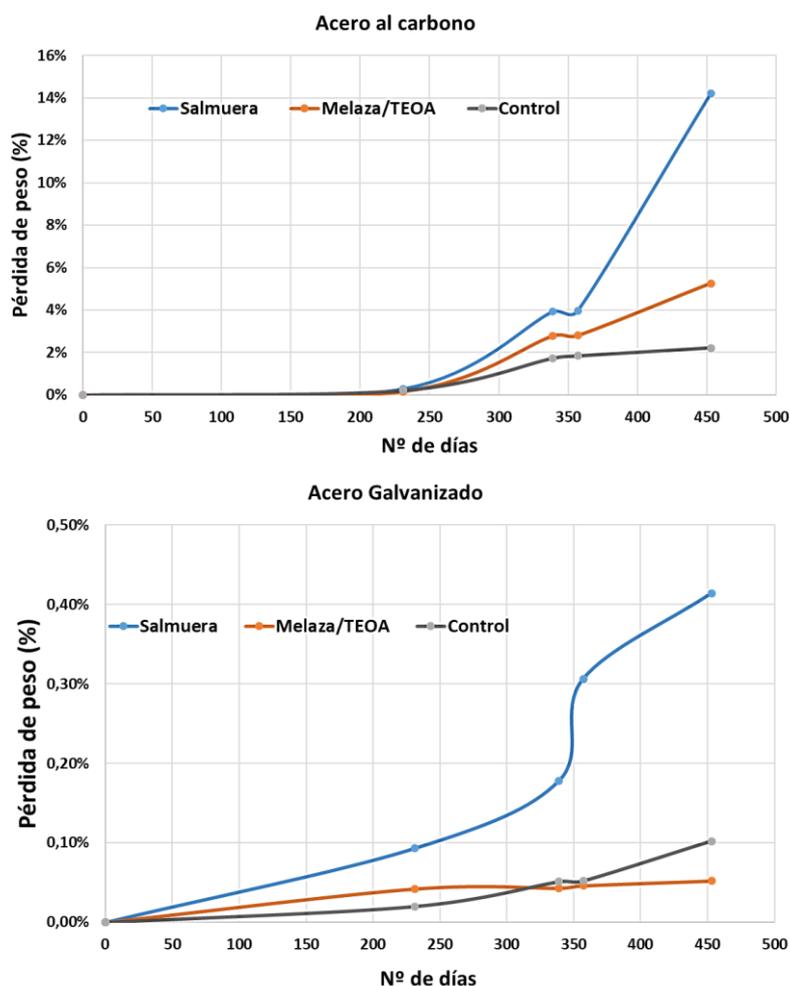


Figura 44

La Figura 44 muestra el porcentaje de pérdida de peso de las placas de acero tras su exposición a las condiciones ambientales durante un tiempo prolongado y un número finito de tratamientos de invierno. En ambas muestras (acero al carbono y galvanizado), el uso de la disolución de ensayo (salmuera, melaza y TEOA) dio lugar a una notable disminución del proceso de corrosión (88% de menor pérdida de peso para el acero galvanizado y 65% menor de pérdida para el acero al carbono). La pulverización de las disoluciones de ensayo sobre la superficie de los metales es una metodología más suave que el procedimiento de inmersión realizado en las pruebas de corrosión anteriores, siendo esta nuestra hipótesis para justificar la razón por la que el fenómeno de inhibición frente a la corrosión mostrado por la melaza/TEOA es mayor en estas condiciones. Los resultados obtenidos con el acero galvanizado son notables, ya que indican que la corrosión de las muestras tratadas con la composición salmuera/melaza/TEOA fue inferior a las muestras de control no sometidas a tratamiento. En este caso, el recubrimiento de cinc y el uso de un *inhibidor eco-sostenible* minimizaron la corrosión en gran medida. De hecho, el daño es mínimo y las placas de acero conservan su brillo metálico.

## 4 Discusión de Resultados

El análisis de ambas gráficas muestra para las placas muestra un mayor porcentaje de pérdida de peso para las placas de acero al carbono. También es interesante subrayar que el número de tratamientos sucesivos en un corto espacio de tiempo tiene un efecto bastante perjudicial para las muestras, especialmente en el acero galvanizado tratado con salmuera sin presencia de aditivos. También se comprueba como el proceso de corrosión transcurre más rápido una vez se ha infringido un daño mayor en las placas como se comprueba en la pendiente de la pérdida de peso que es más acusada conforme aumenta el número de tratamientos. La presencia de los aditivos en la salmuera con la que se trató el acero galvanizado ofrece una protección que impide que se alcance ese umbral de daño en la placa a partir del cual se acelera el proceso de corrosión.

### 4.8 Pruebas de fundencia

Una vez comprobada la inhibición de la corrosión, se midió la capacidad de fusión del hielo de la disolución de ensayo. Para ello, se empleó el ensayo de fundencia del hielo SHRP (H-205.1 y H-205.2) en el Centro Tecnológico CARTIF. Esta metodología se basa en ASTM C702-87 (práctica estándar para reducir agregados de muestras de campo al tamaño del ensayo) y E440-90 (práctica analítica para el cloruro de calcio).<sup>117</sup> En resumen, consiste en congelar volúmenes conocidos de agua en placas Petri, bajo condiciones controladas en una cámara climática y permitir que los diferentes instrumentos que se van a utilizar alcancen la misma temperatura, es decir, se atemperen. A continuación, se añade un volumen conocido de salmuera y de la disolución de ensayo a diferentes muestras de hielo. El volumen de fusión se mide en diferentes momentos: 20 y 60 minutos. Esta prueba se repitió por triplicado y a diferentes temperaturas. Cualitativamente, mayor volumen de agua fundida indica una mayor eficacia en la fundencia de la disolución ensayada.

Se realizaron dos series de experimentos, una con melaza (disolución 1) y la otra con lías (disolución 2), estando ambas presentes al 7,5% V/V y conteniendo TEOA (1 equiv) en ambos casos, y se relacionaron con salmuera convencional (23% m/V (Tabla 6).

**Tabla 6**

			Temperatura (°C)		
Aditivo	Tiempo	Muestras	-1	-5	-10
Melaza V(mL) fundido	20 min	Salmuera	3.7 ± 0.6	2.0 ± 0.0	1.5 ± 0.0
		Disolución 1	4.0 ± 0.5	2.0 ± 0.0	1.5 ± 0.0
	60 min	Salmuera	6.8 ± 0.3	2.2 ± 0.3	0.3 ± 0.3
		Disolución 1	7.8 ± 0.6	2.2 ± 0.3	0.5 ± 0.0

#### 4 Discusión de Resultados

Lías V(mL) fundido	20 min	Salmuera	$4.3 \pm 0.3$	$3.2 \pm 0.8$	$2.7 \pm 0.3$
		Disolución 2	$4.5 \pm 0.0$	$3.2 \pm 0.8$	$2.5 \pm 0.0$
	60 min	Salmuera	$8.8 \pm 2.4$	$8.0 \pm 2.0$	$9.0 \pm 2.2$
		Disolución 2	$9.0 \pm 2.2$	$7.8 \pm 2.3$	$8.0 \pm 2.0$

Los resultados de estos experimentos muestran claramente que la capacidad de las disoluciones aditivadas para fundir el hielo no se vio alterada por la adición de una cantidad conocida de melaza o de lías junto con trietanolamina en comparación con el efecto fundente producido por la disolución de salmuera convencional (23% m/V).

#### 4.9 Calorimetría diferencial de barrido

El volumen de hielo derretido por nuestras disoluciones de ensayo fue comparable con el obtenido utilizando únicamente salmuera. Para incrementar el conocimiento acerca de la capacidad fundente de las disoluciones ensayadas, se realizaron experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para registrar termogramas de muestras congeladas tanto de salmuera convencional (disolución acuosa conteniendo 23% m/v NaCl) como de salmueras aditivadas y que se calentaron lentamente (5 °C por minuto) para determinar el punto de fusión.

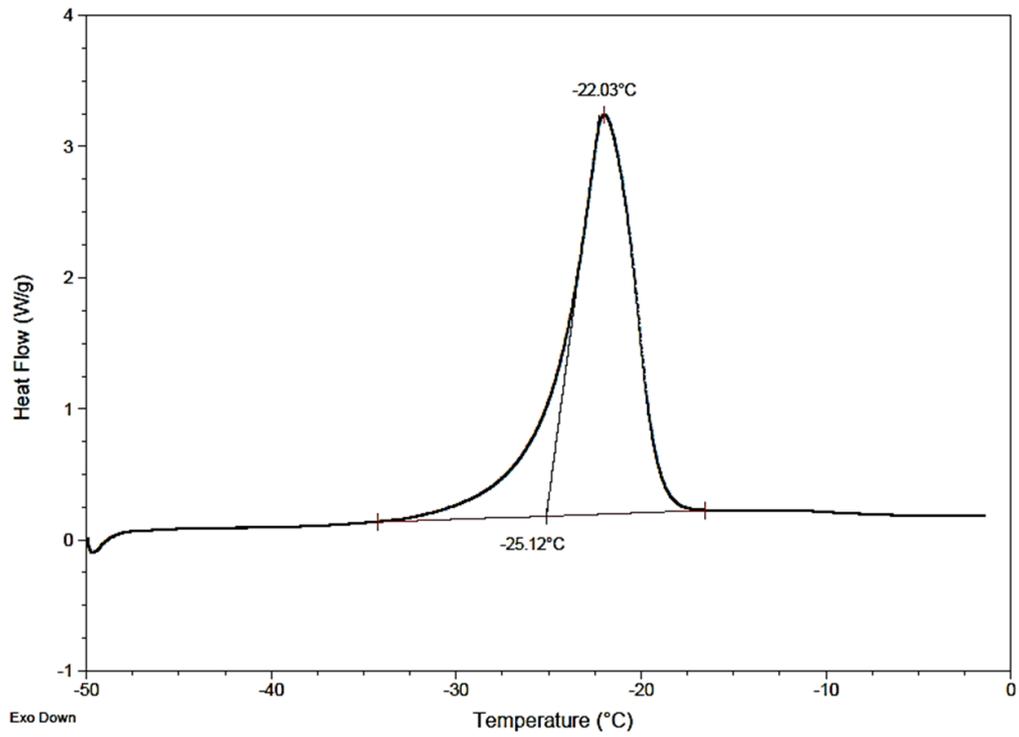
La temperatura de fusión se definió como la tangente más aguda al lado izquierdo del evento endotérmico. En Tabla 7, se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 7**

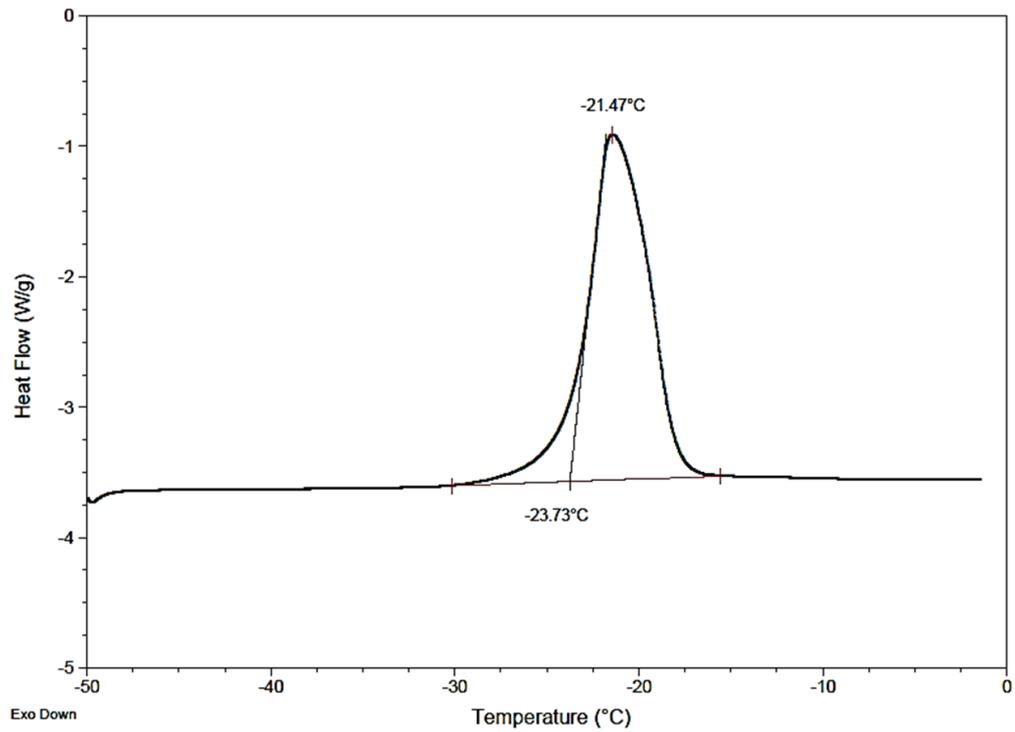
	Salmuera	Lías	Lías TEA	Lías TEOA	Melaza	MelazaTEA	Melaza TEOA
P.F (°C)	-22,59	-23,26	-23,87	-23,73	-24,83	-24,83	-25,12

Las mezclas que contenían melaza/lías y TEOA provocaron un descenso en el punto de fusión del 11% (-25,12 °C, Figura 45) y del 5% (-23,73 °C, Figura 46), respectivamente, en comparación con la salmuera pura al 23% m/V (-22,59 °C, Figura 47).

#### 4 Discusión de Resultados

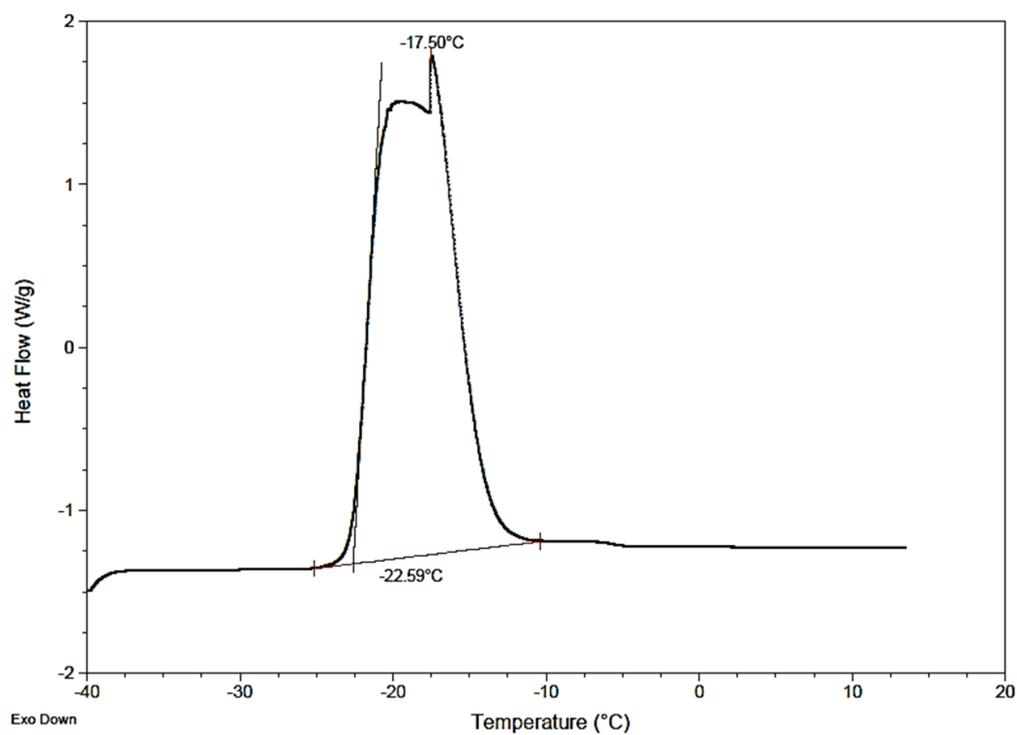


**Figura 45:** DSC de salmuera + melaza + TEOA.



**Figura 46:** DSC de salmuera + lías+ TEOA.

#### 4 Discusión de Resultados



**Figura 47:** DSC de salmuera, NaCl 23% m/V.

### 5 Conclusiones

De los resultados expuestos durante la presente Tesis Doctoral se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Añadir melazas o lías de vino a la salmuera convencional baja notablemente el efecto corrosivo de esta última hacia el acero galvanizado y al carbono.
- Si además se añade un compuesto nitrogenado, en general, el efecto corrosivo de la salmuera disminuye aún más.
- La naturaleza del compuesto nitrogenado influye mucho sobre el efecto de inhibición frente a la corrosión, por ejemplo, la TEOA y DIPOA son muy eficaces en este aspecto. Sin embargo otras aminas (como la etilendiamina) dan el resultado contrario, acelerando el proceso de corrosión.
- Se ha conseguido sintetizar el dendrón **1** y el dendrímero **13** basados en unidades de polifenilenvinileno y poliamidoamina, y ambos muestran resultados buenos como inhibidores frente a la corrosión siendo el dendrímero **13** de mayor tamaño un mejor inhibidor que el dendrón **1** para el acero al carbono.
- Se ha elegido la TEOA como candidato para ulteriores análisis, siendo unas de los compuestos que ha dado los mejores resultados de inhibición, además de ser asequible económicamente, mostrar falta de toxicidad, y poseer baja presión de vapor, alto punto de ebullición, y presentarse en estado líquido a temperatura ambiente y presión atmosférica.
- Los ensayos de SEM, AFM, electroquímica y pruebas de corrosión de campo, coinciden con los ensayos gravimétricos hechos en el laboratorio, demostrando que el uso de melaza/TEOA es un excelente aditivo para inhibir la corrosión de la salmuera
- Por último, se ha demostrado a través de los ensayos de fundencia y DSC, que añadir melaza y TEOA a la salmuera, potencia ligeramente su efecto descongelante.

## 6 Métodos experimentales

### 6.1 Métodos generales

Los reactivos utilizados fueron obtenidos de distintas casas comerciales y se emplearon sin purificación adicional.

Los disolventes de pureza analítica también fueron adquiridos en distintas casas comerciales y sin purificación adicional. En relación con los disolventes orgánicos secos se secaron mediante tamices moleculares de 3 Å preactivados mediante calentamiento por exposición a microondas por 1 minuto a 1200 W, poniéndolos a alto vacío hasta que vuelvan a temperatura ambiental, y repitiendo el proceso por tres veces.

Todos los experimentos fueron realizados en material de vidrio, en atmósfera abierta, excepto en aquellos casos en los que se indica lo contrario y se usó atmósfera de nitrógeno, usando las técnicas estándar con jeringas. Los rendimientos presentados a lo largo del trabajo hacen referencia a los compuestos obtenidos puros, menos en los que se indica lo contrario.

#### 6.1.1. Cromatografía en capa fina (CCF)

En esta técnica en la cual se analizan muestras de producto, se han llevado a cabo en placas de aluminio con una capa de sílice de 0,20 mm (silica gel 60). Para el revelado se ha usado la lámpara de UV (254/354 nm) y disoluciones de diferentes agentes (anisaldehído, ácido fosfomolibdico, ninhidrina, ...) preparados según el procedimiento estándar.<sup>118</sup>

#### 6.1.2. Cromatografía flash en columna

Para las etapas de separación y purificación de compuestos mediante cromatografía en columna se ha usado gel de sílice 60 (230-400 mesh ASTM). Como eluyentes se han usado distintas mezclas de disolventes en las proporciones adecuadas dependiendo del compuesto sintetizado.

#### 6.1.3. Caracterización de melazas y lías

Melaza: cromatografía de intercambio iónico, detector amperométrico 850 Professional IC 1. Columna Hamilton RCX-30 250 × 4,6 mm. Tiempo de registro 30,0 min. Composición del eluyente NaOH 150 mM. Flujo 1,1 mL/min. Presión 11,81 MPa. Temperatura 30 °C.

Lías: cromatografía de intercambio iónico, detector amperométrico 850 Professional IC 1. Columna Hamilton RCX-30 250 × 4,6 mm. Tiempo de registro 60,0 min. Composición del eluyente, NaOH 150 mM. Flujo 1 mL/min. Presión 9,90 MPa. Temperatura 30 °C.

### 6.1.4. Estudios de morfología superficial

Los experimentos de microscopía se realizaron en la Unidad de Microscopía Avanzada del Parque Científico de la Universidad de Valladolid. Las imágenes SEM se obtuvieron utilizando un instrumento FEI Quanta 200 FEG SEM. Las imágenes AFM se obtuvieron utilizando un AFM Asylum Research, modelo MFP-3D Bio, modelo de punta AC160TS-R3 Asylum Research (OTESPA) a una frecuencia de 300 Hz y rigidez de 26 N/m usando la técnica de *tapping mode*. Las muestras para ambos instrumentos se prepararon siguiendo las metodologías de lavado e inmersión explicadas en la sección de pérdida de peso.

### 6.1.5. Medidas electroquímicas

Los estudios electroquímicos se llevaron a cabo utilizando una célula pyrex convencional de tres electrodos con doble pared externa para el circuito termostático. La célula tiene una tapa hermética adaptada para insertar los electrodos, una cánula de nitrógeno y un termómetro de vidrio para verificar la temperatura real de la célula. Se utilizaron sondas de acero galvanizado y acero al carbono como electrodos de trabajo, una barra cilíndrica de platino (Pt) (1 mm de diámetro, sumergida aproximadamente 5 cm) como contraelectrodo y plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) como electrodo de referencia.<sup>119</sup> El potencióstato era un PAR EG&G Modelo 273A de Princeton Applied Research. Esta unidad estaba conectada a un ordenador mediante una tarjeta GPIB, que permite controlar la conmutación de potencial utilizando ECHM en el software PAR EG&G M270, versión 4.23, y el software RUN352 (potenciodinámica, curvas de Tafel y polarización lineal). Los estudios de polarización se realizaron después de que la muestra hubiera alcanzado un potencial de estado estacionario. Los experimentos de potencial de circuito abierto (OCP, *open circuit potential*) se realizaron como experimento de control y mostraron que los valores de OCP permanecen estables durante un mínimo de 5 días. Se registraron voltamperogramas cíclicos para comprobar la diferencia de electroactividad entre los electrodos de acero al carbono y de acero galvanizado, así como la corriente residual para ambos sistemas. La polarización se llevó a cabo desde un potencial catódico de -0,2 V hasta un potencial anódico de +0,2 V con respecto al potencial de corrosión, a una velocidad de barrido de 0,1-0,5 mV/s. Se trazaron curvas de E frente a log I. Los segmentos lineales TAFEL de las curvas anódicas y catódicas se extrapolaron al potencial de corrosión para obtener las densidades de corriente de corrosión. Para las medidas de polarización lineal, se utilizó un barrido de -0,02 a +0,02 V frente al potencial de circuito abierto a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s. La resistencia de polarización,  $R_p$ , se obtiene como la pendiente de la curva I frente a E en las proximidades del potencial de corrosión  $E_{corr}$ .

### 6.1.6. Mediciones de la capacidad de fusión

Los experimentos se realizaron en el Centro Tecnológico CARTIF, Parque Tecnológico de Boecillo (Valladolid, España). Se eligieron los métodos SHRP Ice Melting Test (H-205.1 para los descongelantes sólidos y H-205.2 para los descongelantes líquidos)<sup>117</sup> basados en dos

## 6 Métodos experimentales

procedimientos estándar: ASTM (C702-87 Standard Practice for Reducing Field Samples of Aggregate to Testing Size) y (E440-90 Method for Analysis of Calcium Chloride). El procedimiento experimental fue el siguiente: dos placas de Petri (tapa cerrada) que contenían 25 mL de agua ultrapura se congelaron 24 h antes del experimento. Los diferentes instrumentos se dejaron enfriar durante 4 h a la temperatura objetivo en una cámara climática. A continuación, se introdujeron las dos placas de Petri congeladas con su contenido de hielo y se dejaron 2 horas más para alcanzar la temperatura deseada. A continuación, se añadió un volumen conocido de salmuera pura (0,9 mL) o de disolución de ensayo (0,9 mL) a las muestras de hielo de las placas de Petri. Se midió el volumen de fusión a diferentes tiempos. Esta prueba se repitió por triplicado a diferentes temperaturas. Se realizaron dos series de experimentos con dos soluciones de ensayo: la solución de prueba 1 se preparó con salmuera (disolución acuosa de NaCl al 23% m/V) 91,5% V/V, melaza 7,5% V/V y la cantidad equimolar de trietanolamina equivalente a trietilamina 1% V/V, mientras que en la disolución de prueba 2, las lías sustituyeron a la melaza en cantidades similares.

### 6.1.7. Experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las muestras se congelaron en una cubeta de aluminio cerrada en un equipo DSC Q20 (TA instruments, calibrado con indio). Se utilizó gas nitrógeno (caudal, 50 mL/min) para la purga de la cubeta. Las probetas se enfriaron a una temperatura de entre -30 y -50 °C seguida de una isoterma de 30 min de duración. Finalmente se realizó un paso de calentamiento a una velocidad de 5 °C/min para obtener el termograma DSC.

### 6.1.8. Resonancia magnética nuclear (RMN)

Los experimentos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se realizaron utilizando una consola de tres canales DD2 de 500 MHz equipada con una criosonda de Agilent Technologies así como con un espectrómetro Varian 400 MHz. El espectrómetro de 500 MHz funciona a 499,822 MHz para  $^1\text{H}$  y a 125,69 MHz para  $^{13}\text{C}$  mientras que el espectrómetro de 400 MHz opera a 399,868 MHz para  $^1\text{H}$  y a 100,556 MHz para  $^{13}\text{C}$ . Todos los experimentos de RMN se realizaron a 25 °C en las Instalaciones de Investigación del Laboratorio de Técnicas Instrumentales (LTI) de la Universidad de Valladolid.

Los disolventes deuterados ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , DMSO) fueron adquiridos en casas comerciales y almacenados de forma adecuada.

Las constantes de acoplamiento spin-spin (J) en los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN se han expresado en Hz y redondeado a la décima. Las multiplicidades de los distintos picos se han indicado utilizando las siguientes abreviaturas: s para singlete, d para doblete, t para triplete, q para cuartete, m para multiplete, y br para señal ancha.

Para determinar y asignar la estructura de los compuestos sintetizados, además de los espectros monodimensionales  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN, se han empleado los siguientes espectros bidimensionales: COSY (correlación homonuclear, indica acoplamientos entre núcleos del mismo tipo distintos), HSQC (correlación heteronuclear  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , permite relacionar cada carbono con los protones unidos directamente a él), HMBC (correlación heteronuclear  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ,

## 6 Métodos experimentales

muestra acoplamiento  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  a dos y tres enlaces) y NOESY (correlación de relajación dipolar, permite identificar núcleos cercanos en el espacio y, por tanto, permite asignar la estereoquímica relativa).

Todos los espectros de RMN han sido analizados empleando el programa MestReNova 12.0 ([www.mestrelab.com](http://www.mestrelab.com)).

### 6.1.9. Espectrometría de masas (MS)

Los espectros de masas de alta resolución (HRMS) se han obtenido en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales (LTI) de la Universidad de Valladolid. El equipo que se utilizó para realizar los espectros fue UPLC-MS (UPLC: Waters ACQUITY H-class UPLC; MS: Bruker Mxis Impact) con ionización por electrospray (ESI positive and negative). El análisis de los espectros HRMS se realizó con BrukerDataAnalysis.

### 6.1.10. Espectroscopía infrarroja (IR)

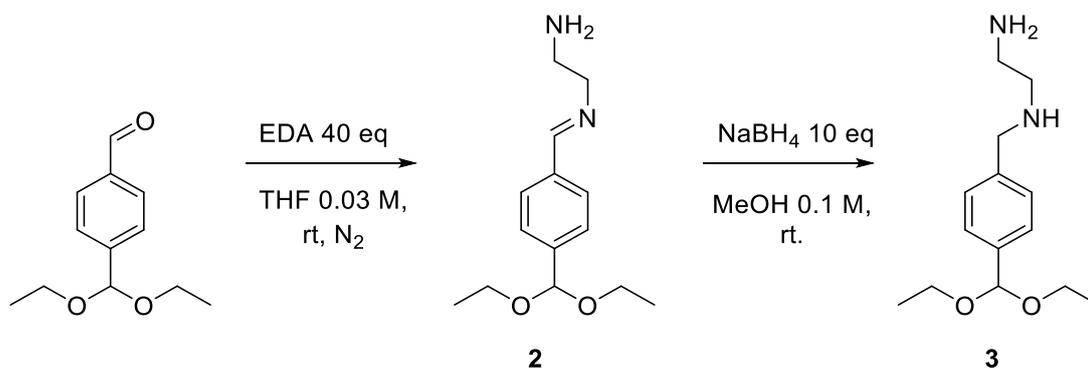
Los espectros de infrarrojo se han obtenido con un equipo ALPHA II, el cual es un espectrómetro FT-IR compacto de la empresa Bruker que está ubicado en los laboratorios de prácticas sites en el Aulario General de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid.

Las bandas observadas en los espectros de IR se expresan como, st (stretching) banda de tensión, st sy (symmetric stretching) banda de tensión simétrica y st as (Antisymmetric stretching) banda de tensión asimétrica.

Los espectros se registraron entre los 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Posteriormente, los espectros de IR se analizaron con el software OPUS 8.7.31.

## 6.2 Síntesis del dendrón de polifenilvinilino-poli-amidoamina de 1 rama (1)

### 6.2.1 Generación del intermedio (2). Adición de EDA al núcleo monoprottegido.



## 6 Métodos experimentales

En un matraz de fondo redondo de 100 mL y en atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, se añadió con jeringa 0,3 mL (1,5 mmol) de 4-(dietoximetil)benzaldehído, 1 mL de EDA (15 mmol) y 50 mL de THF seco y tamices moleculares previamente activados con aplicación de pistola de calor y vacío. Tras 24 h de reacción, se llevó a sequedad en rotavapor. Una vez seco el sólido resultante, se añadió 20 mL de MeOH y 0,57 g (15 mmol) de borohidruro sódico (NaBH<sub>4</sub>). Reducida la imina, se elimina el metanol con ayuda de rotavapor a vacío, se añade agua y se extrajo con DCM tres veces. Se llevó a sequedad a alto vacío y se obtuvo 317 mg (1,23 mmol) del compuesto **3** (82% Rendimiento).

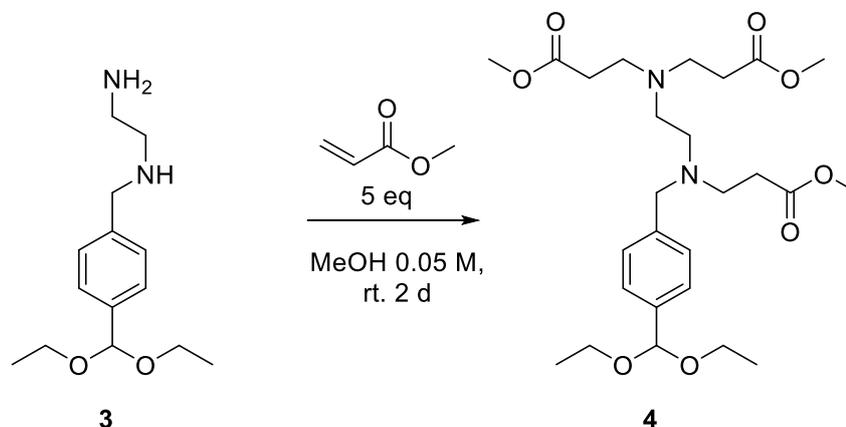
**<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 1.22 (t, J = 7.1 Hz, 6H, 2xCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.41 (br, 3H, NH), 2.68 (t, J=5.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 2.80 (t, J=5.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 3.57 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 3.79 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ar), 5.48 (s, 1H, CHO), 7.31 (A del sistema AA'BB', d, J= 8.2, 2H, 2xArCH), 7.41 (A del sistema AA'BB', d, J= 8.2, 2H, 2xArCH).

**<sup>13</sup>C RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 15.2 (CH<sub>3</sub>), 42.0 (CH<sub>2</sub>), 51.9 (CH<sub>2</sub>), 53.6 (CH), 61.0 (CH<sub>2</sub>), 101.5 (CH), 126.7 (CH), 127.9 (CH), 137.8 (C), 140.6 (C).

**IR**: 3201 cm<sup>-1</sup> (NH<sub>2</sub> st), 3000-2800 cm<sup>-1</sup> (C-H st), 1052cm<sup>-1</sup> (C-O-C st sy).

**HRMS** (ESI+) m/z calculado para C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ([M+H]<sup>+</sup>): 253,1911, encontrado 253,1909

### 6.2.2 Generación del triéster (4). Reacción de adición de Michael.



En matraz de 1L, se añadió 4,9 g (19,24 mmol) de la amina **3** y 350 mL de MeOH. Con ayuda de una jeringa se añadió 8 mL (88,5mmol) de acrilato de metilo a 0°C. Una vez añadido el acrilato, se dejó con agitación constante durante 2 días a temperatura ambiente. Tras este tiempo, se llevó a sequedad con rotavapor a alto a vacío para eliminar el disolvente y el exceso de acrilato. Se obtuvo 9,3 g (18,21 mmol) de producto **4** (95% Rdto.).

**<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 1.22 (t, J = 7.0 Hz, 6H, 2xCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 2.38 (t, J = 7.1 Hz, 4H, 2xCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 2.45 (t, J = 7.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 2.50 (s, 4H, 2xCH<sub>2</sub>N), 2.71 (t, J = 7.1 Hz, 4H, 2xCH<sub>2</sub>N), 2.78 (t, J = 7.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N), 3.47 – 3.61 (m, 4H, 2xCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.57 (d, J = 2.5 Hz, 2H,

## 6 Métodos experimentales

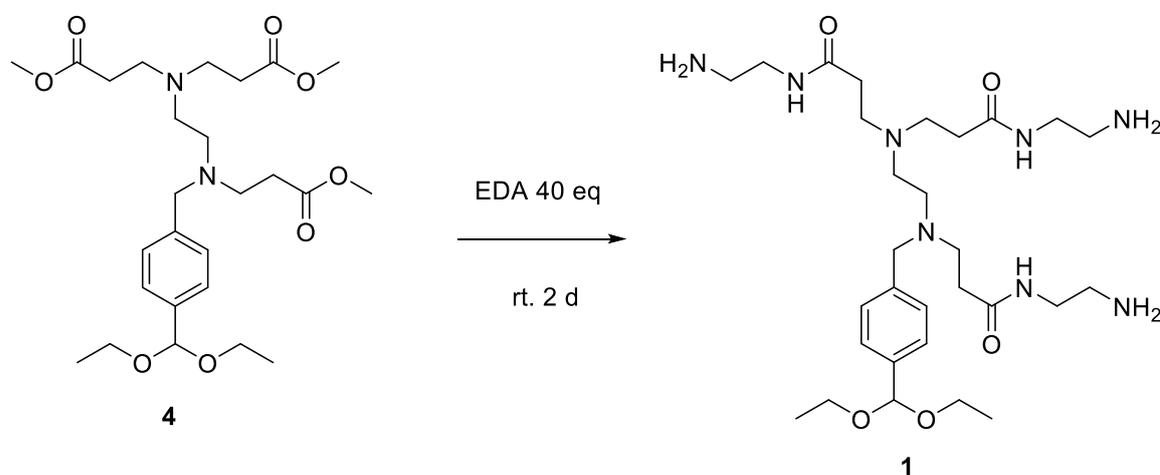
CH<sub>2</sub> Ar), 3.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>), 3.63 (s, 6H, 2xCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>), 5.47 (s, 1H, CHO), 7.26 (A del sistema AA'BB', d, J = 7.9 Hz, 2H, 2xArCH), 7.38 (B del sistema AA'BB', d, J = 8.0 Hz, 2H, 2xArCH).

**<sup>13</sup>C RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 15.2 (CH<sub>3</sub>), 32.6 (CH<sub>2</sub>), 32.6 (CH<sub>2</sub>), 49.7 (CH<sub>2</sub>), 49.9 (CH<sub>2</sub>), 51.5 (CH<sub>3</sub>), 51.5(CH<sub>3</sub>), 52.0 (CH<sub>2</sub>), 52.1 (CH<sub>2</sub>), 58.6 (CH<sub>2</sub>), 60.9 (CH<sub>2</sub>), 101.5 (CH), 126.5 (CH), 128.4 (CH), 137.8 (C), 139.5 (C), 172.9 (C), 173.0 (C).

**IR:** 3000-2800 cm<sup>-1</sup> (C-H st), 1739 cm<sup>-1</sup> (C=O st), 1197 y 1171 cm<sup>-1</sup> (dos bandas C-O st)

**HRMS** (ESI+) m/z calc. para C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ([M+H]<sup>+</sup>): 511,3014, encontrado 511,3024

### 6.2.3 Generación del dendrón (1). Reacción de adición de EDA.



En un matraz de 25 mL, se añadió 3,186 g (6,24 mmol) del éster **4** y 16,3 mL (243,36 mmol) de EDA. La etilendiamina actúa como reactivo y disolvente en la reacción. Tras dejar la reacción 48 horas con agitación, se llevó a sequedad con rotavapor a alto vacío para eliminar el exceso de EDA y se obtuvo 3,548 g (5,96 mmol) del producto **1** como un aceite amarillo (Rdto. 95%).

**<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 1.13 (t, J = 7.1 Hz, 6H, 2xCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 2.60 (m, 6H, 3xCH<sub>2</sub>N), 2.18 (t, J = 7.6 Hz, 4H, 2xCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 2.24 (t, J = 7.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 2.60 (m, 6H, 3xCH<sub>2</sub>NH), 2.60 (m, 6H, 3xCH<sub>2</sub>CONH), 2.69 (s, 4H, 2xCH<sub>2</sub>N), 3.06 (m, 6H, 3xCH<sub>2</sub>N), 3.47 (m, 4H, 2xCH<sub>2</sub>O), 3.54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>N), 5.45 (s, 1H, CHO), 7.28 (d, J = 8.1 Hz, 2H, 2xArCH), 7.32 (d, J = 8.1 Hz, 2H, 2xArCH).

**<sup>13</sup>C RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 15.6 (CH<sub>3</sub>), 33.7 (CH<sub>2</sub>), 41.0 (CH<sub>2</sub>), 41.1 (CH<sub>2</sub>), 41.5 (CH<sub>2</sub>), 50.2 (CH<sub>2</sub>), 50.4 (CH<sub>2</sub>), 51.3 (CH<sub>2</sub>), 51.4 (CH<sub>2</sub>), 58.0 (CH<sub>2</sub>), 61.1 (CH<sub>2</sub>), 101.36 (CH), 126.7 (CH), 128.7 (CH), 138.1 (C), 140.0 (C), 172.0 (C), 172.0 (C).

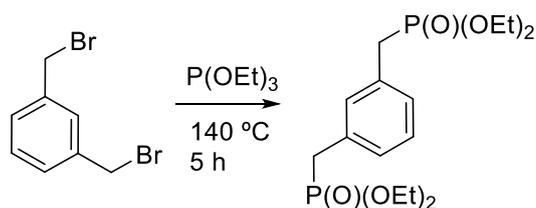
**IR:** 3000-2800 cm<sup>-1</sup> (C-H st), 1645 cm<sup>-1</sup> (C=O st), 1546 cm<sup>-1</sup> (N-H), 1033 (C-O-C st as).

**HRMS** (ESI+) m/z calc. para C<sub>29</sub>H<sub>55</sub>N<sub>8</sub>O<sub>5</sub> ([M+H]<sup>+</sup>): 595,4290, encontrado 595,4299.

### 6.3 Síntesis del dendrón de polifenilenvinileno-poli-amidoamina de 2 ramas (5).

El dendrímero de dos ramas se sintetizó mediante el método convergente, en el cual se preparó el núcleo y el dendrón por separado. El núcleo de polifenilenvinileno (PPV) y el dendrón de PAMAM.

#### 6.3.1 Generación de (1,3-fenilenbis(metilen))bis(fosfonato de etilo) (6). Reacción de Arbuzov.



**6**

En un matraz de fondo redondo de 25 mL se añadió 1,059 g (4,01 mmol) de 1,3 - bis(bromometil)benceno y 4,9 mL (28,08 mmol) de trietilfosfito. Este último actuó como disolvente en la reacción. La disolución se calentó con reflujo a 140 °C, manteniendo el condensador abierto para permitir la salida de bromuro de etilo (subproducto de la reacción). Tras 5 h, la reacción se paró y el exceso de trietilfosfito se eliminó mediante destilación en un horno de bolas (130 °C, 5 mbar). Se obtuvo 1,49 g (3,94 mmol) del producto **6** (98,15 % Rdto.) como un aceite marrón transparente.

**<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 1.23 (t, J = 7.1, 12H, 4xCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 3.12 (d, J = 21.8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>P), 3.92 – 4.07 (m, 8H, 4xCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.11 – 7.25 (m, 4H, CH Ar).

**<sup>13</sup>C RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 16.4 (t, J = 3.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 33.62 (d, J = 138.1 Hz, CH<sub>2</sub>), 62.1 (t, J = 3.4 Hz, CH<sub>2</sub>), 128.3 (t, J = 5.0 Hz, CH), 128.7 (t, J = 3.1 Hz, CH), 131.15 (t, J = 6.8 Hz, CH), 131.9 t, J = 5.8 Hz, CH).

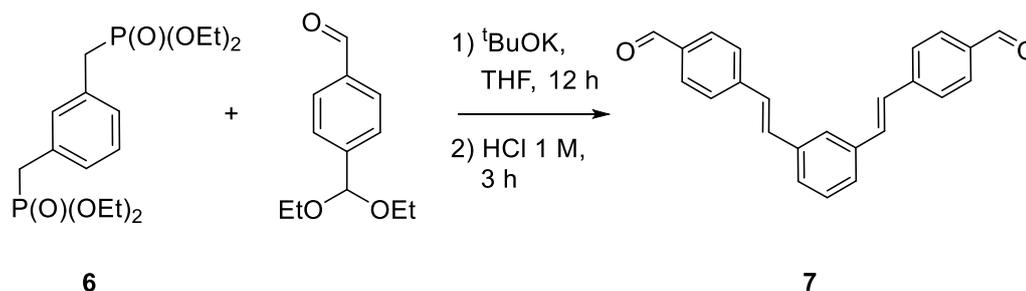
**IR**: 1245 cm<sup>-1</sup> (P=O st), 1024 y 1049 cm<sup>-1</sup> (P-O-C al st).

**HRMS** (ESI+) m/z calc. para C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>NaO<sub>6</sub>P<sub>2</sub> ([M+Na]<sup>+</sup>): 401,1253, encontrado 401,1260.

#### 6.3.2 Generación del dialdehído (7). Reacción de Horner-Wardsworth-Emmons.

Reacción entre el núcleo de bifosfonato **6** y el 4-(dietoximetil)benzaldehído, con desprotección en medio ácido conduce al núcleo de dialdehído **7**.

## 6 Métodos experimentales



En un matraz de 500 mL, se añadió el difosfonato **6**, 1,42 g (3,75 mmol) junto con 250 mL de THF seco. Una vez estuvo disuelto el producto, se inyectó con una jeringa 2 mL (9,76 mmol) de 4-(dietoximetil) benzaldehído. Finalmente, se añadió el *terc*butóxido potásico (22,5 mmol) en pequeñas porciones. La reacción adquirió un color amarillo intenso. Se dejó con agitación 12 h. Tras ese tiempo se añadió 190 mL de HCl 2M para desproteger el grupo acetal. Al añadir el ácido precipitó un sólido amarillo. Esa suspensión se agitó durante 3h. Trascurrido ese tiempo el sólido formado se filtró con Büchner y se lavó con agua y éter dietílico.

Una vez seco el aldehído, se obtuvo 1,044 g (3,09 mmol) del dialdehído **7** como un sólido amarillo. El dendrón que se unirá a este se sintetiza a continuación.

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.20 (d,  $J = 16.3$  Hz, 2H,  $2\times\text{CH}=\text{}$ ), 7.30 (d,  $J = 16.3$  Hz, 2H,  $2\times\text{CH}=\text{}$ ), 7.42 (dd,  $J = 8.4, 6.7$  Hz, 1H, CH Ar), 7.47 – 7.57 (m, 2H,  $2\times\text{CH Ar}$ ), 7.68 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H,  $4\times\text{CH Ar}$ ), 7.70 – 7.72 (m, 1H, CH Ar), 7.89 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H,  $4\times\text{CH Ar}$ ), 10.01 (s, 2H,  $2\times\text{CHO}$ ).

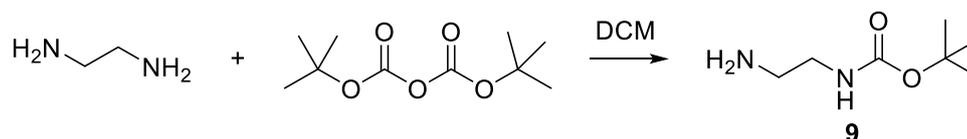
$^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 125.4 (CH), 126.8 (CH), 127.0(CH), 128.0 (CH), 129.3 (CH), 130.3 (CH), 131.7 (CH), 135.5 (C), 137.1 (C), 143.2 (C), 191.6 (C).

IR:  $1690\text{ cm}^{-1}$  (C=O st),  $815\text{ cm}^{-1}$  (=CH).

HRMS (ESI+)  $m/z$  calc. para  $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{NaO}_2$  ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ): 361,1199, encontrado 361,1290.

### 6.3.3 Generación de (2-aminoetil)carbamato de *terc*-butilo (**9**). Protección de EDA con un grupo Boc.

Se adaptó el procedimiento publicado da Li *et al.*<sup>120</sup>



Se disolvió 16,5 mL (245,7 mmol) de etilendiamina en 150 mL de DCM bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . El producto debe estar muy diluido para dar lugar a la monoprotección. Se pesó 6,704 g (30,7 mmol) de dicarbonato de di(*terc*-butilo), se disolvió en la mínima cantidad de DCM y con ayuda de una jeringa se añadió gota a gota y con agitación constante al matraz de reacción durante 2h.

## 6 Métodos experimentales

Una vez acabó el tiempo de reacción, se eliminó el DCM mediante destilación en rotavapor. Cuando estuvo seco, se añadió 50 mL de agua para precipitar el subproducto diprotegido y se eliminó mediante filtración con embudo y filtro de pliegues. La fase acuosa se extrajo saturándolo con NaCl y DCM. La fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtró y destiló con rotavapor. El producto obtenido **9**, 4.375 g (27,24 mmol) fue un aceite denso incoloro (89,1% Rdto.).

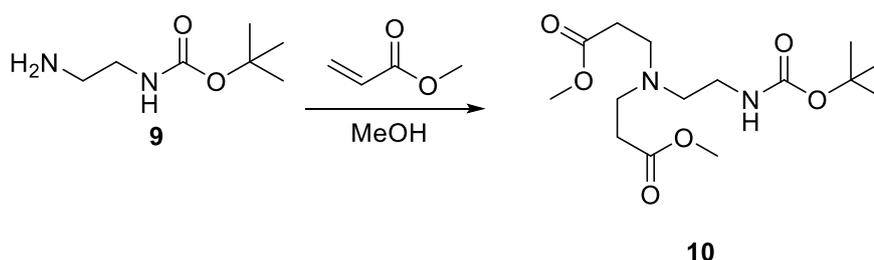
**<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 1.32 (s, 9H, 3xCH<sub>3</sub>C), 2.67 (t, J = 5.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 3.03 (br, 2H, CH<sub>2</sub>NH)

**<sup>13</sup>C RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 28.3 (CH<sub>3</sub>), 41.76 (CH<sub>2</sub>), 43.32 (CH<sub>2</sub>), 78.90 (C), 156.23 (C).

**IR:** 1691 cm<sup>-1</sup> (C=O st), 1517 cm<sup>-1</sup> (N-C=O st sy), 1364 cm<sup>-1</sup> (C-N st), 1168 cm<sup>-1</sup> (C-O st as).

**HRMS** (ESI+) m/z calc. para C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ([M+H]<sup>+</sup>): 161,1285, encontrado 161,1290.

### 6.3.4 Generación de 3,3'-((2-((*tert*-butoxicarbonil)amino)etil)azanediil)dipropionate de metilo (**10**). Adición de Michael a la amina monoprotegida.



Se añadió a un matraz de 100 mL 4,375 g (27,3 mmol) de la amina monoprotegida **9** con el grupo Boc bajo atmósfera inerte de N<sub>2</sub> y 40 mL de MeOH. Con una jeringa se inyectó gota a gota y con agitación 5,4 mL (60,15 mmol) de acrilato a 0 °C. La reacción se agitó durante 24 h a temperatura ambiente. Se eliminó el disolvente a alto vacío y se obtuvo 8,48 g (25,52 mmol) de producto **10** (93,5 % Rdto.) como un aceite incoloro.

El producto obtenido contiene trazas de disolvente ya que, al tratarse un aceite denso, el disolvente usado para llevar a cabo la reacción queda ocluido en el interior de este.

**<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 1.42 (s, 9H, 3xCH<sub>3</sub>C), 2.41 (t, J = 6.7 Hz, 4H, 2xCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 2.50 (t, J = 5.7 Hz, 2H, 2xCH<sub>2</sub>N), 2.73 (t, J = 6.7 Hz, 4H, 2xCH<sub>2</sub>N), 3.15 (q, J = 5.7 Hz, 2H, 2xCH<sub>2</sub>NBoc), 3.66 (s, 6H, 3xCH<sub>3</sub>O).

**<sup>13</sup>C RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 28.4 (CH<sub>3</sub>), 32.6 (CH<sub>2</sub>), 38.0 (CH<sub>2</sub>), 49.2 (CH<sub>2</sub>), 51.6 (CH<sub>3</sub>), 53.1 (CH<sub>2</sub>), 78.8 (C), 156.1 (C), 173.0 (C).

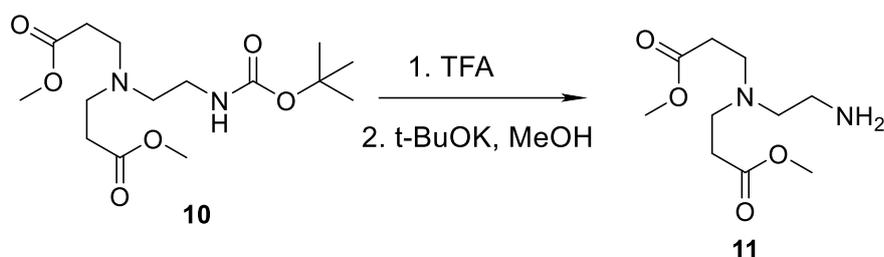
**IR:** 1737 cm<sup>-1</sup> (C=O st), 1712 cm<sup>-1</sup> (C=O st), 1244 cm<sup>-1</sup> (C-O st as).

**HRMS** (ESI+) m/z calc. para C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ([M+H]<sup>+</sup>): 333,2020, encontrado 333,2027.

## 6 Métodos experimentales

### 6.3.5 Generación de 3,3'-((2-aminoetil)azanediil)dipropionato de metilo (11). Desprotección del grupo Boc.

Se adaptó el procedimiento publicado da Li *et al.*<sup>121</sup>



En un matraz de 50 mL, se añadió 1,27 g (3,82 mmol) del compuesto **10** junto con 3 mL (38,2 mmol) de TFA con ayuda de una jeringa y un baño de hielo. Se dejó con agitación constante y a temperatura ambiente durante 2 horas. Tras ese tiempo, se eliminó el exceso de TFA con rotavapor a presión reducida. Eliminado el exceso de TFA, se añadió 10 mL de MeOH y 4,3 g (38,2 mmol) de *t*-BuOK y se dejó reaccionar durante 30 minutos. Tras ese tiempo, la disolución se filtró con celita para eliminar las sales del medio de reacción. El rendimiento de este proceso no se pudo calcular ya que el aceite amarillo obtenido contenía disolventes ocluidos en el interior.

**<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 2.35 (t, J = 7.4 Hz, 4H, 2xCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 2.76 (m, 4H, 2xCH<sub>2</sub>N), 3.1 (t, J = 7.8 Hz, 4H, 2xCH<sub>2</sub>N), 3.63 (s, 6H, 3xCH<sub>3</sub>O).

**<sup>13</sup>C RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 32.3 (CH<sub>2</sub>), 40.6 (CH<sub>2</sub>), 51.8 (CH<sub>2</sub>), 52.3 (CH<sub>3</sub>), 53.6 (CH<sub>2</sub>), 172.4 (C).

### 6.4 Síntesis del dendrímero de polifenilenvinileno-poliamidoamina de 3 ramas (13).

Los datos espectroscópicos coinciden con los recogidos en la literatura. La comparación de los datos se llevó a cabo con el fin de establecer que el dendrímero se sintetizó de forma correcta.<sup>23</sup>

### 6.5 Síntesis de moléculas poseedoras de grupos amino/alcohol

La preparación de los compuestos se realizó siguiendo las indicaciones de la literatura.

## 6 Métodos experimentales

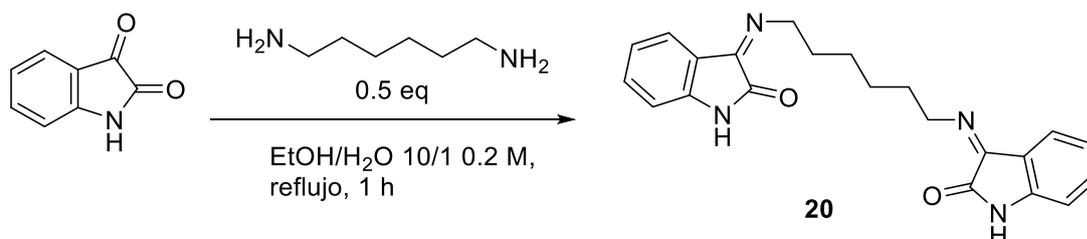
Los datos espectroscópicos coinciden con los recogidos en la literatura:

- Hexameten-1,6-*bis*(*N*-D-glucopiranosilamina); HGA; **18**.<sup>87</sup>
- Etilen-1,2-*bis*(*N*-D-glucopiranosilamina); EGA; **19**.<sup>88</sup>
- *N*-bencil-*N,N*-*bis*[(3,5-dimetil-1*H*-pirazol-1-il)metil]amina; BBPA; **21**.<sup>97-98</sup>
- Metilarbutina; MA; **23**.<sup>102</sup>

La comparación de los datos espectroscópicos se llevó a cabo con el fin de establecer que los compuestos se sintetizaron de forma correcta.

- 1,6-hexilen-*bis*-isatinimina; HII; **20**.

Se adaptó el procedimiento publicado de Panda *et al* <sup>94</sup>



En un matraz, con isatina (150 mg, 1,05 mmol) y 1,6-hexanodiamina (61 mg, 0,52 mmol), se añadió etanol (5 mL) y agua (0,5 mL). Se puso a refluxo una hora. Después apareció un precipitado amarillo, se llevó a temperatura ambiental y se filtró y lavó tres veces con etanol (2 mL por tres veces). Se obtuvo un sólido amarillo como producto puro (114 mg, 30% rendimiento).

**<sup>1</sup>H RMN** (DMSO, 400 MHz)  $\delta$ : 1.49 (m, 4H, 2xCH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 4H, 2xCH<sub>2</sub>), 3.91 (t, 2H, CH<sub>2</sub>N), 4.32 (t, 2H, CH<sub>2</sub>N), 6.81 (d, J = 7.8 Hz, 1H, CH), 6.89 (d, J = 7.8 Hz, 1H, CH), 6.95 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.30 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.41 (d, J = 7.5 Hz, 1H, CH), 7.81 (d, J = 7.5 Hz, 1H, CH), 10.76 (s, 2H, 2  $\times$  >NH)

**<sup>13</sup>C RMN** (DMSO, 400 MHz)  $\delta$ : 27.0 (CH<sub>2</sub>), 30.3 (CH<sub>2</sub>), 51.3 (CH<sub>2</sub>), 116.1 (C), 121.6 (C), 127.1 (C), 133.1 (C), 145.9 (C), 153.3 (C), 159.5 (C), 163.6 (C).

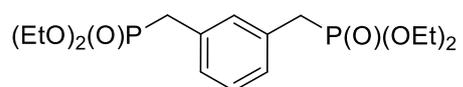
## 7 Caracterización

### 7 Caracterización

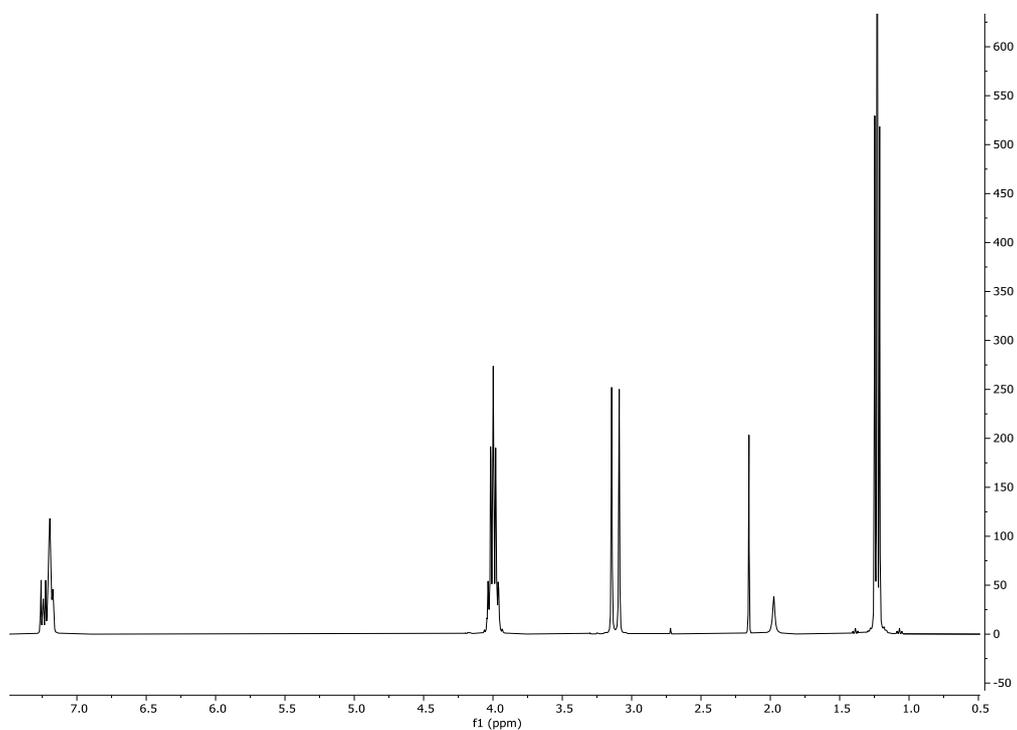
En este apartado se verán expuestos todos los análisis de los compuestos sintetizados y que no están en bibliografía, las melazas, las lías, y las imágenes más representativas de SEM y AFM.

#### 7.1 Caracterización espectroscópica

##### Compuesto 6:

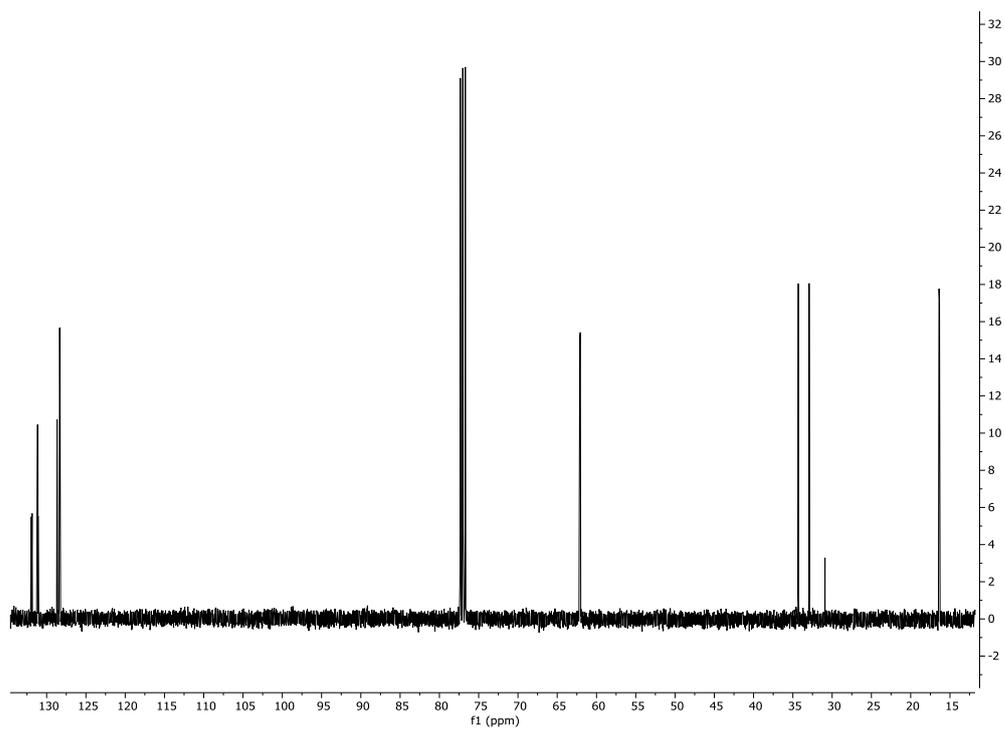


##### $^1\text{H}$ -RMN (400 Hz, $\text{CDCl}_3$ )

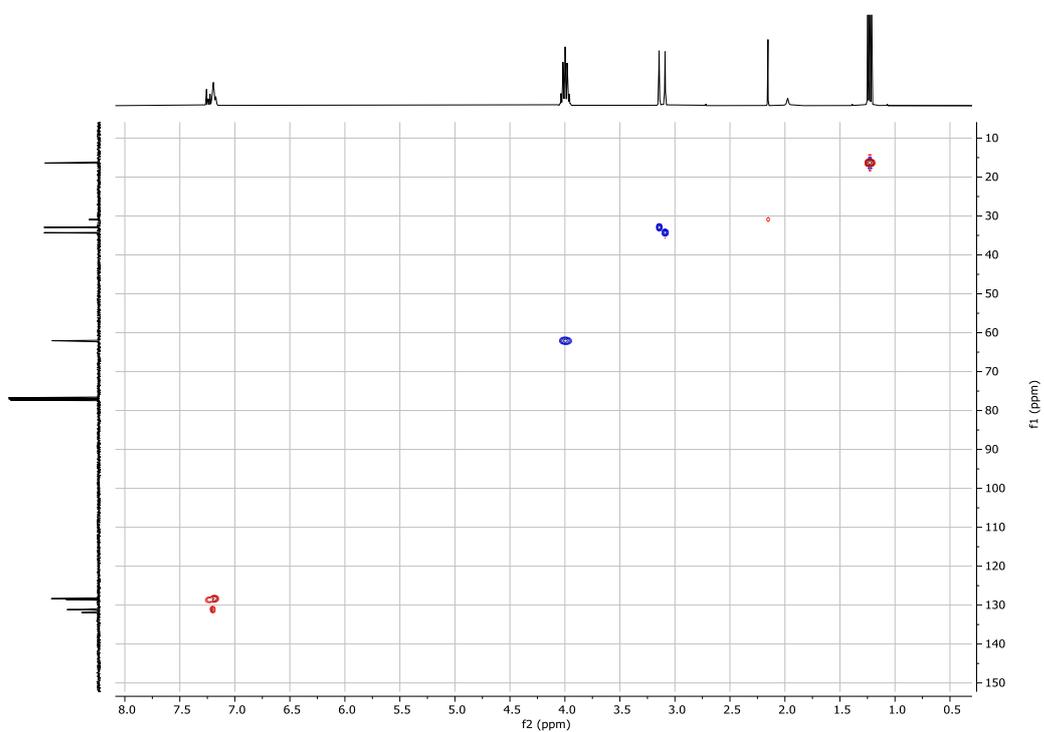


## 7 Caracterización

### $^{13}\text{C}$ -RMN (400 Hz, $\text{CDCl}_3$ )

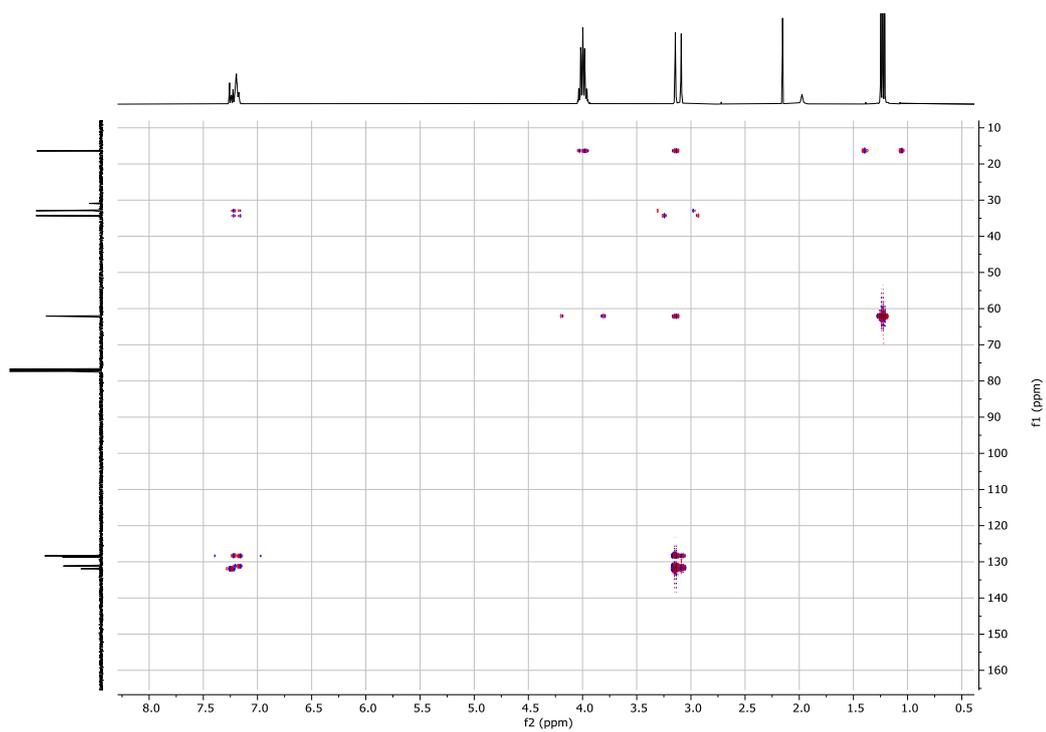


### HSQC

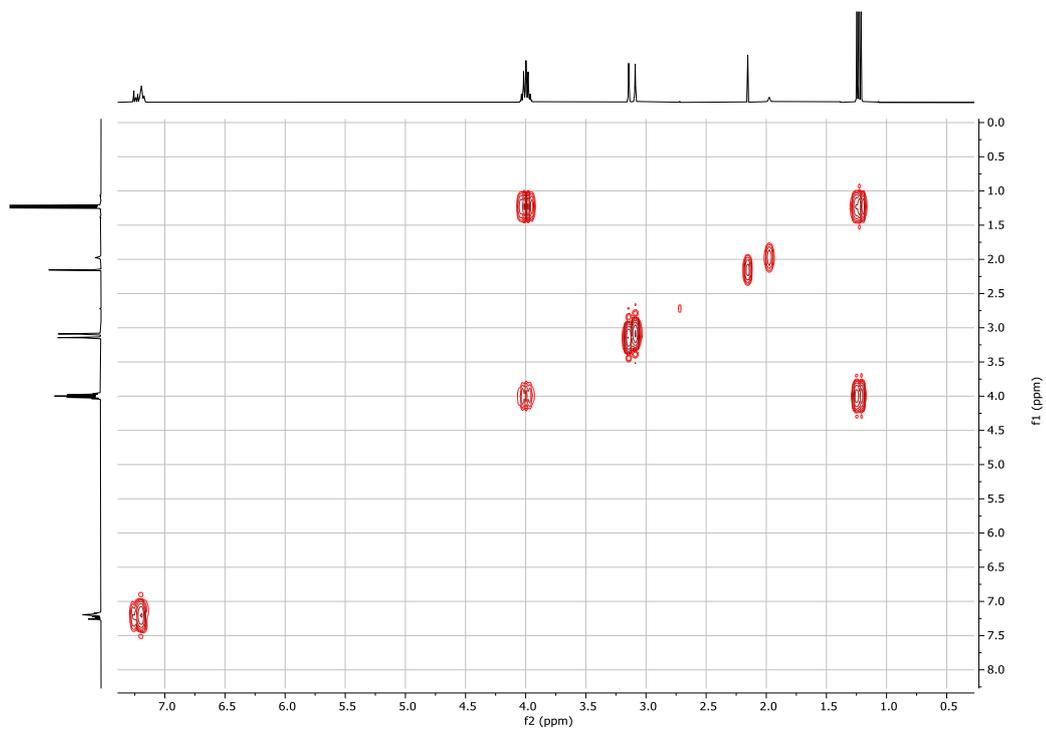


## 7 Caracterización

### HMBC



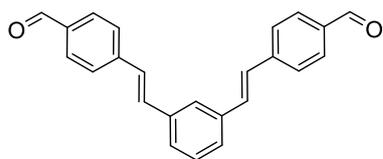
### COSY



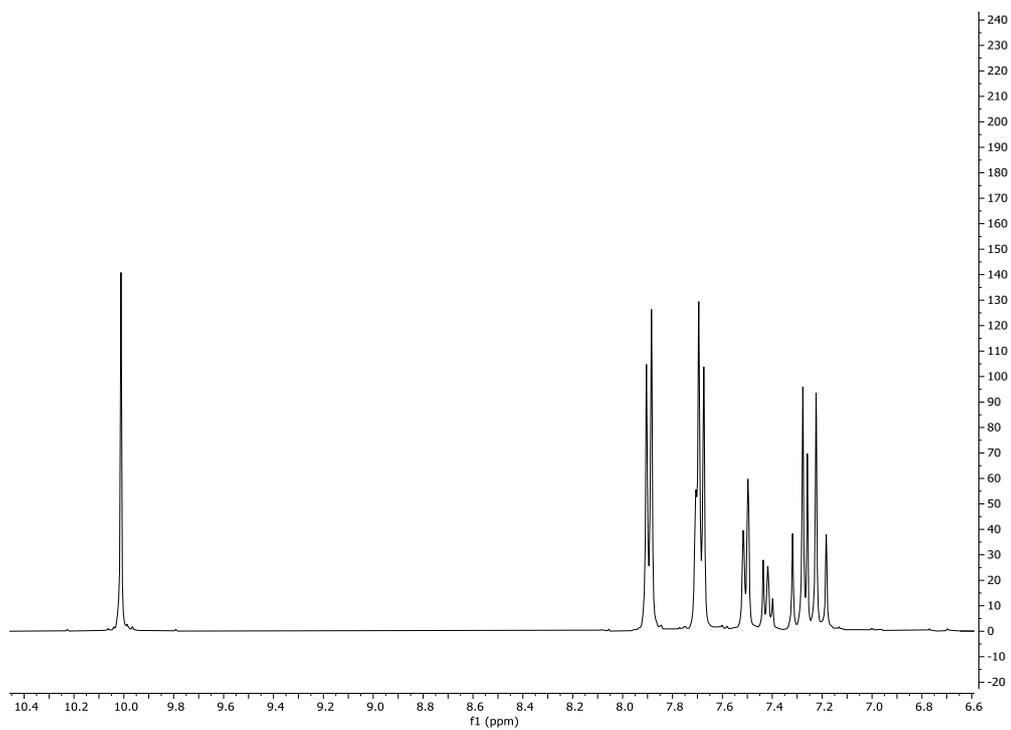


## 7 Caracterización

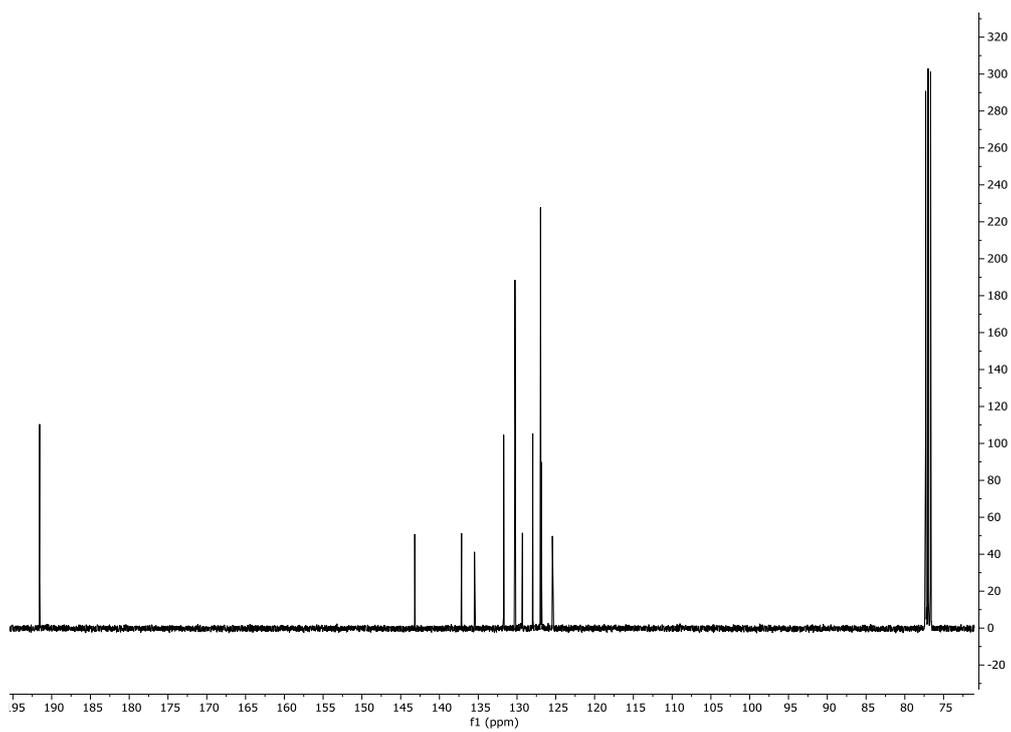
### Compuesto 7:



### $^1\text{H-RMN}$ (400 Hz, $\text{CDCl}_3$ )

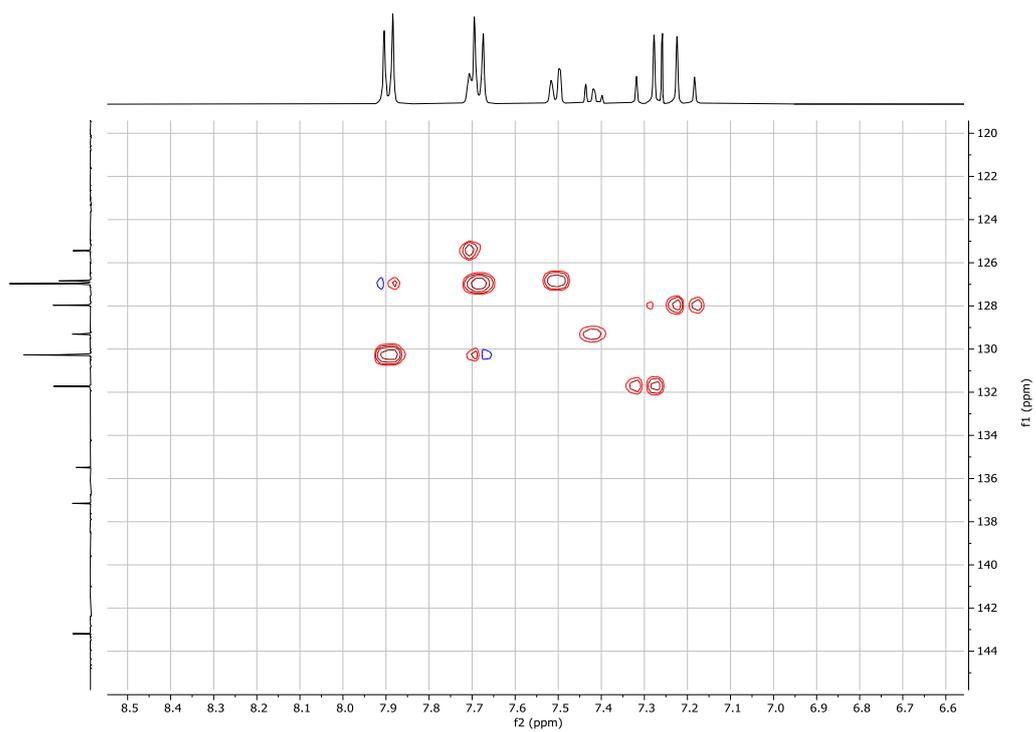


### $^{13}\text{C-RMN}$ (400 Hz, $\text{CDCl}_3$ )

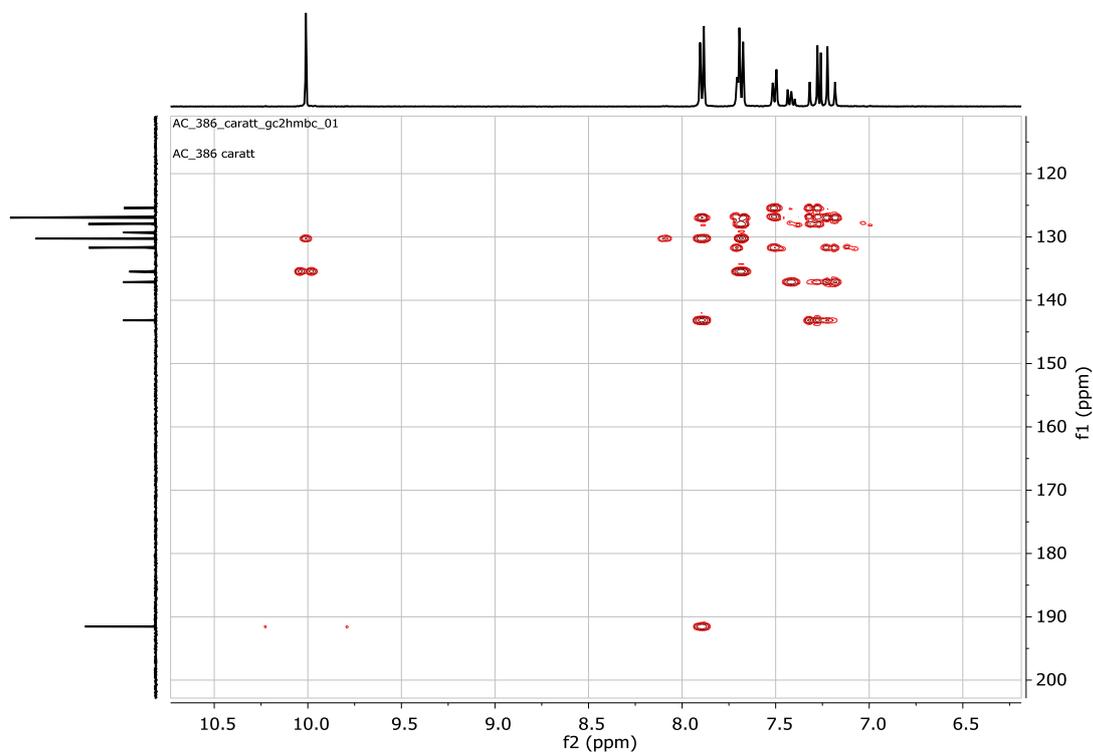


## 7 Caracterización

### HSQC

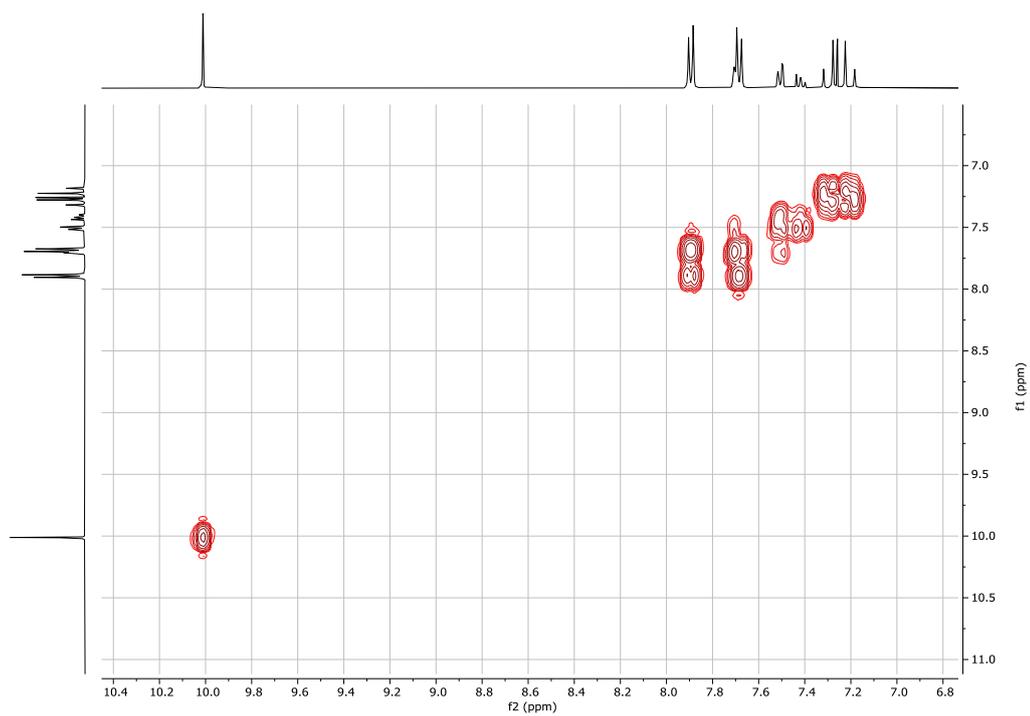


### HMBC

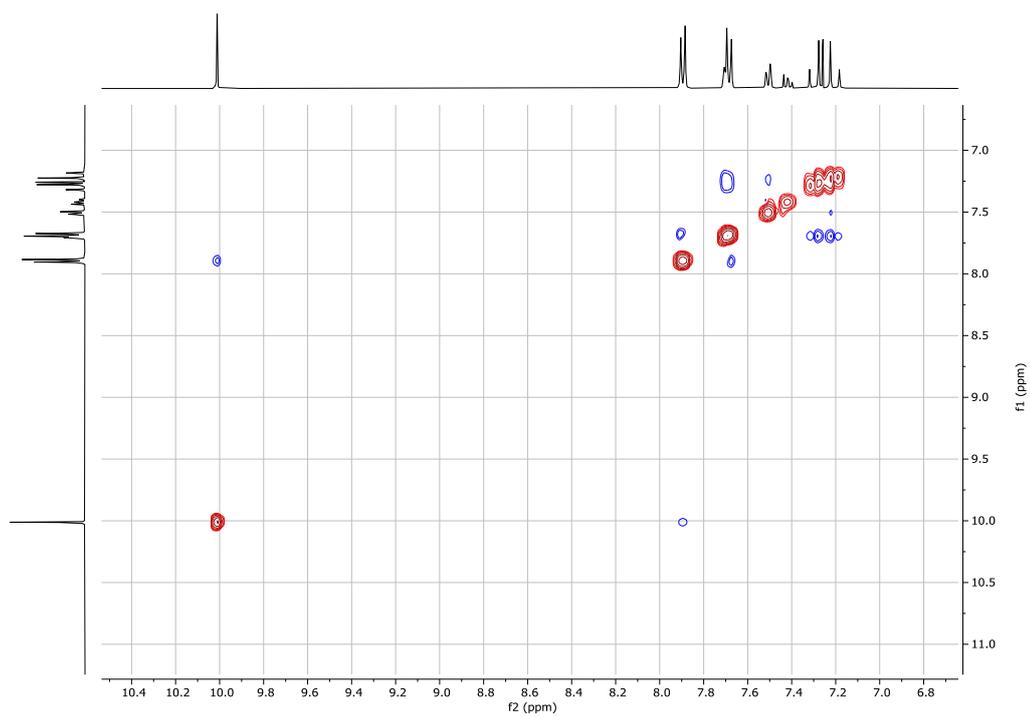


## 7 Caracterización

### COSY

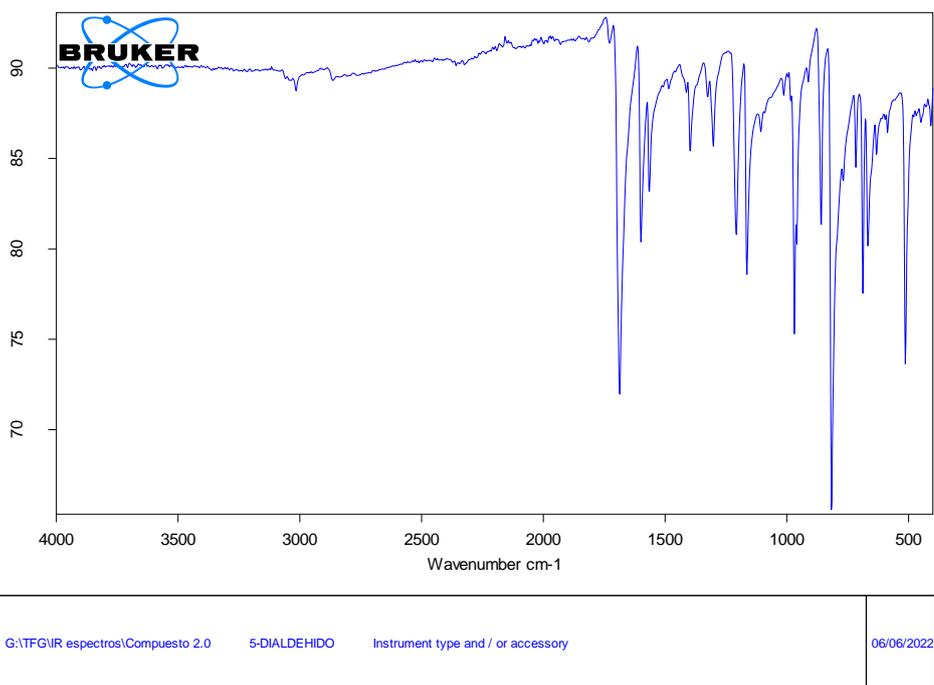


### NOESY



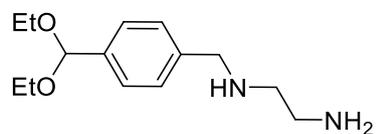
## 7 Caracterización

### IR

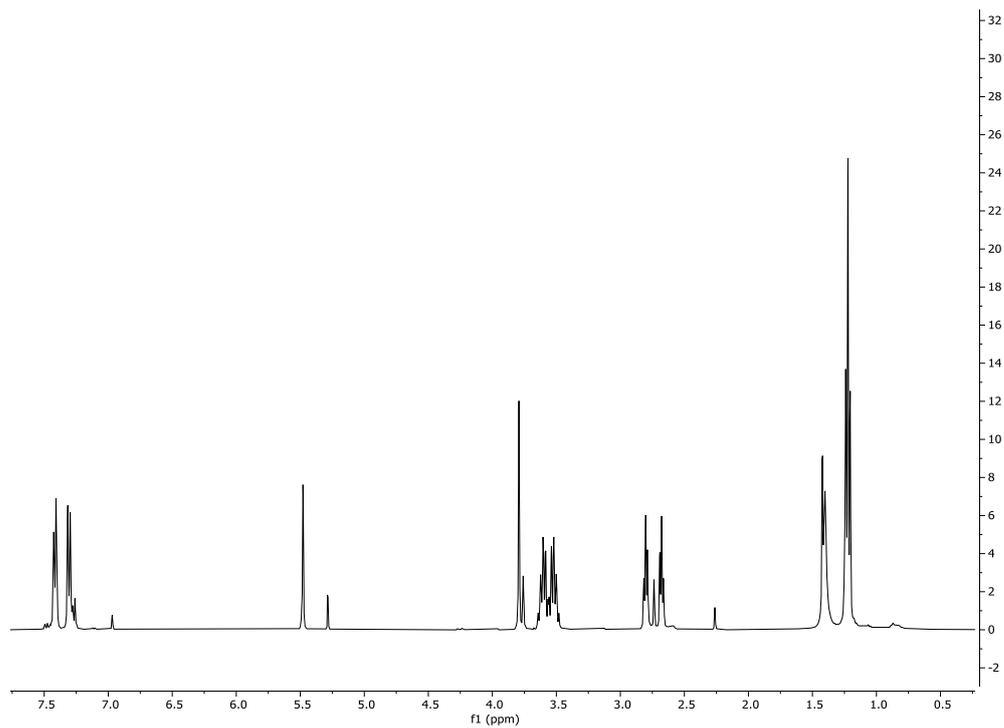


Page 1 of 1

### Compuesto 3:

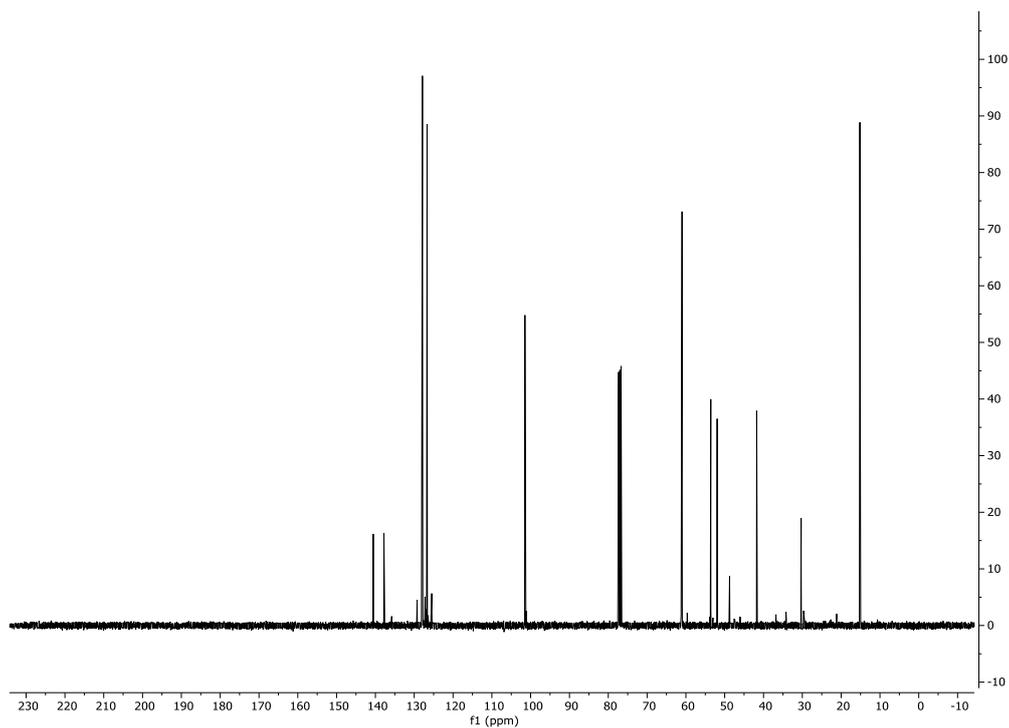


### <sup>1</sup>H-RMN (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>)

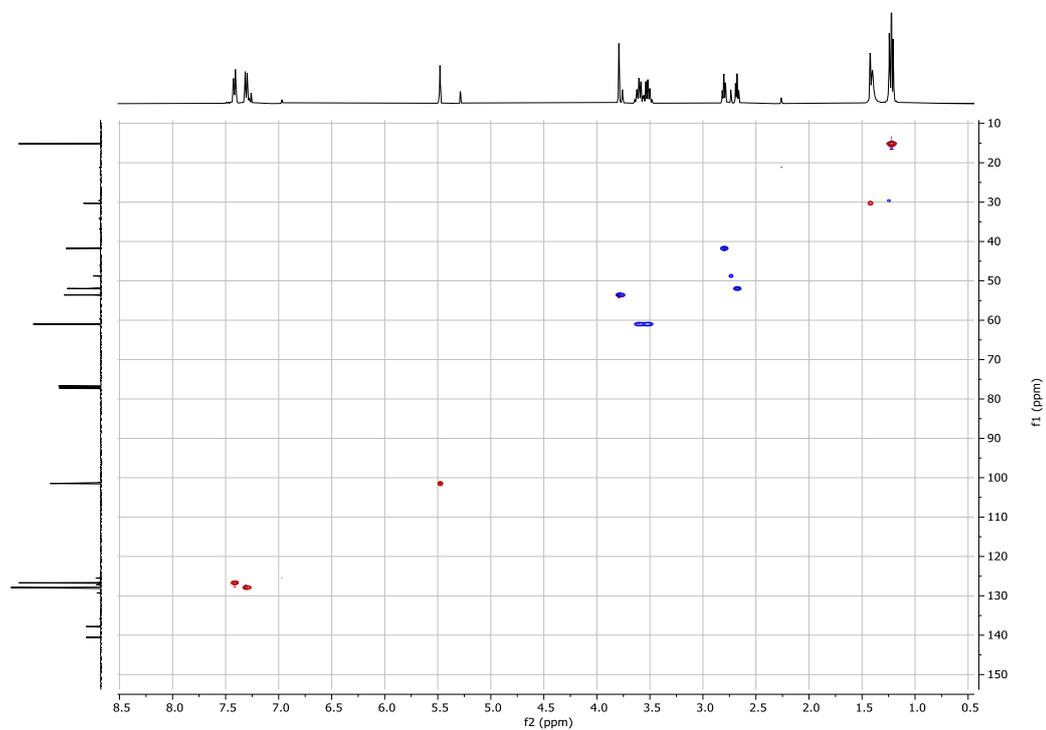


## 7 Caracterización

### $^{13}\text{C}$ -RMN (400 Hz, $\text{CDCl}_3$ )

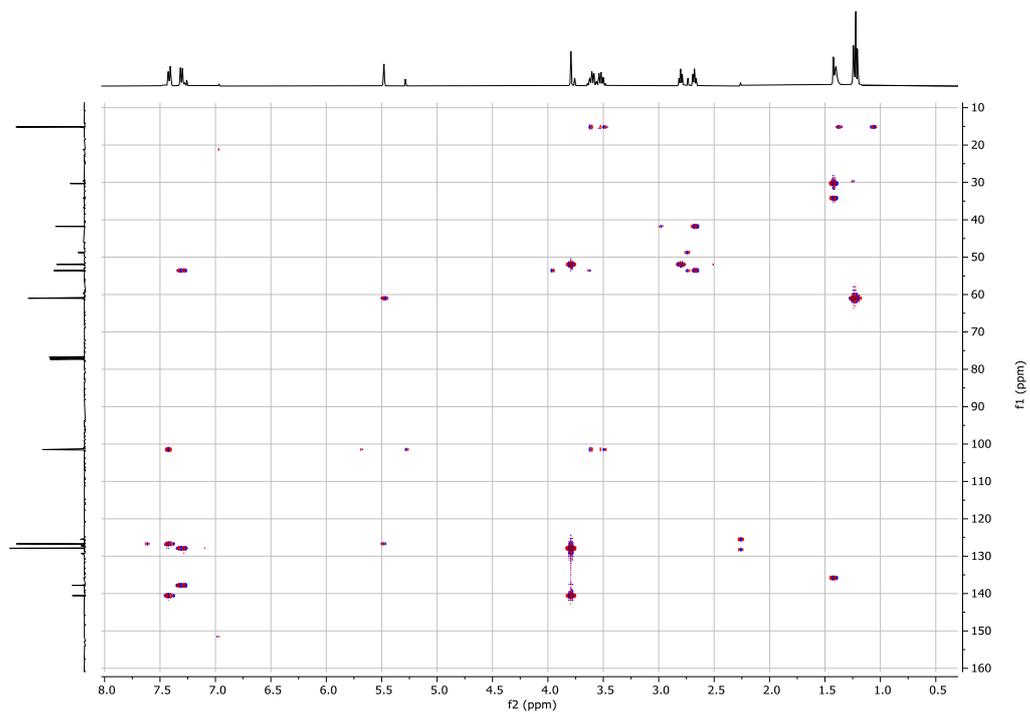


### HSQC

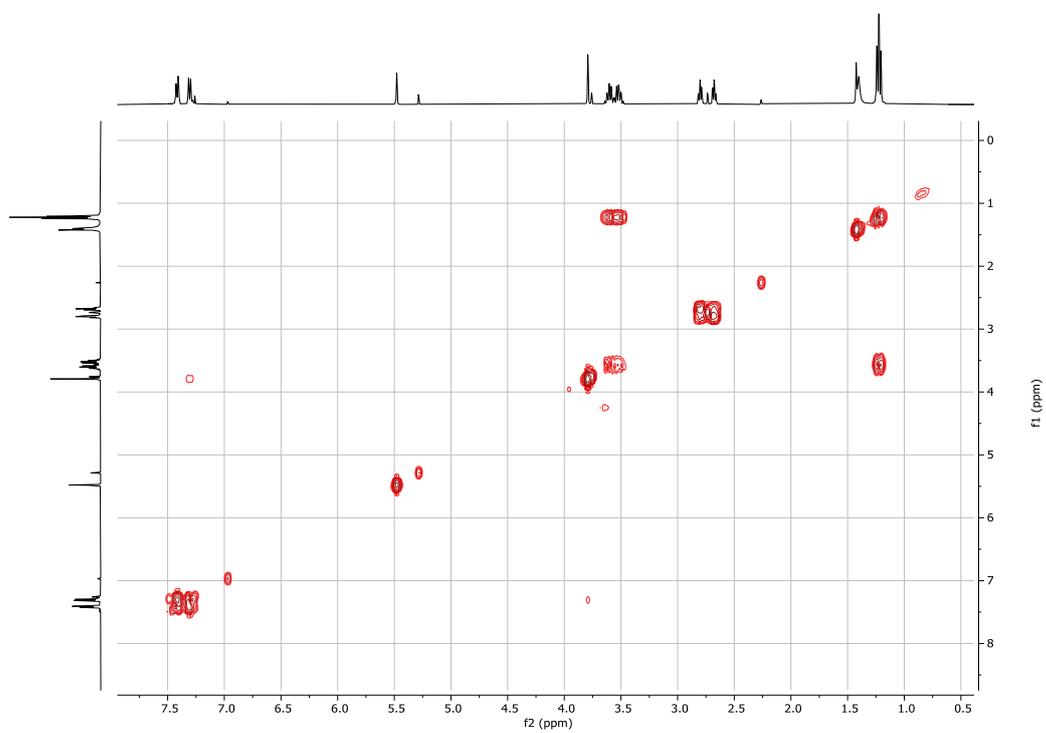


## 7 Caracterización

### HMBC

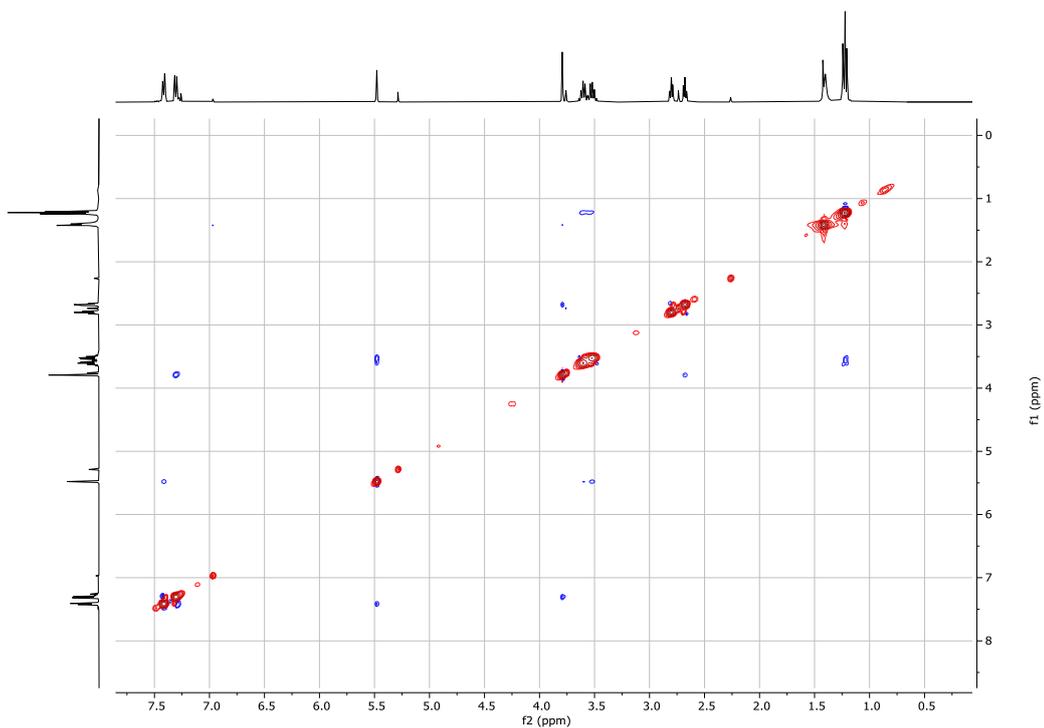


### COSY

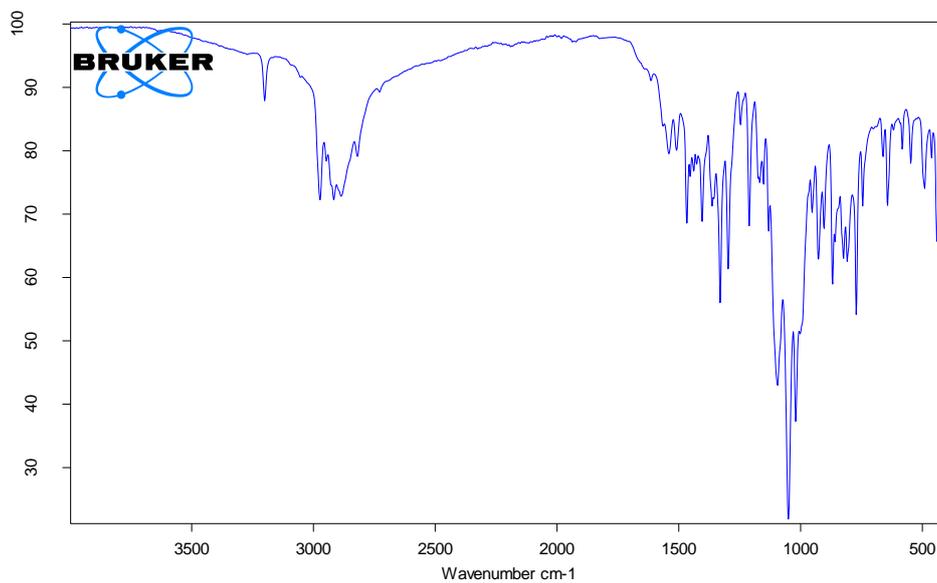


## 7 Caracterización

### NOESY



### IR



G:\TFG\IR espectros\Compuesto 5.0

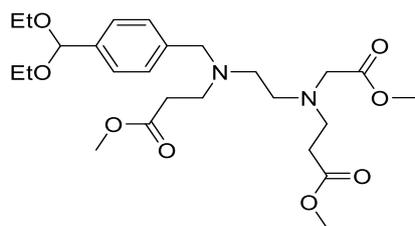
1-MONOAMINAG0

Instrument type and / or accessory

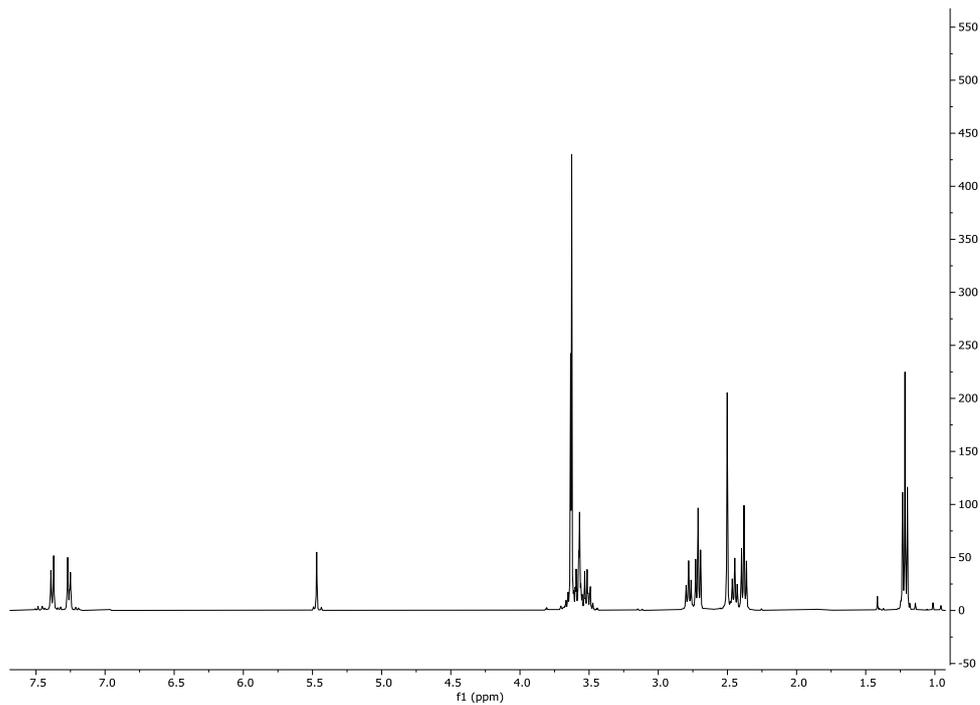
06/06/2022

## 7 Caracterización

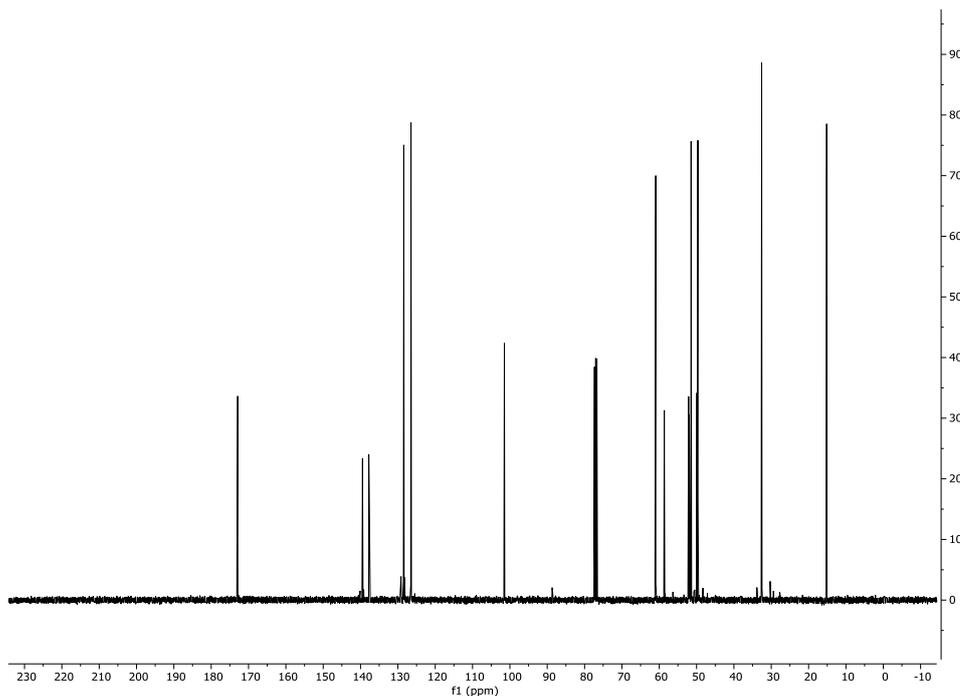
### Compuesto 4:



### $^1\text{H-RMN}$ (400 Hz, $\text{CDCl}_3$ )

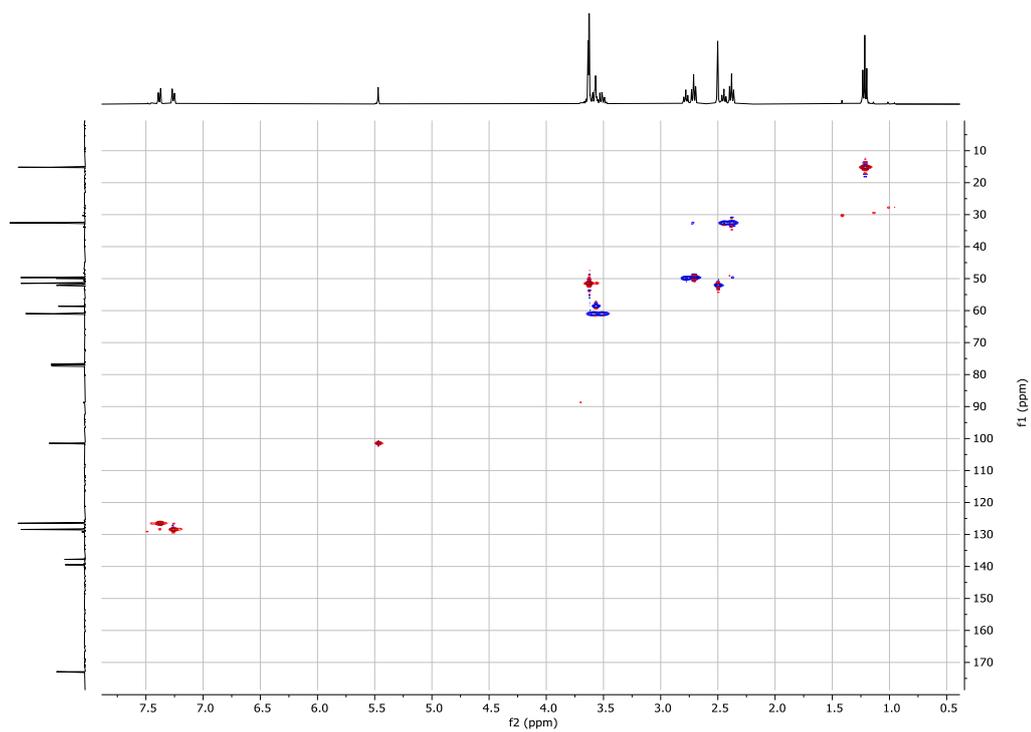


### $^{13}\text{C-RMN}$ (400 Hz, $\text{CDCl}_3$ )

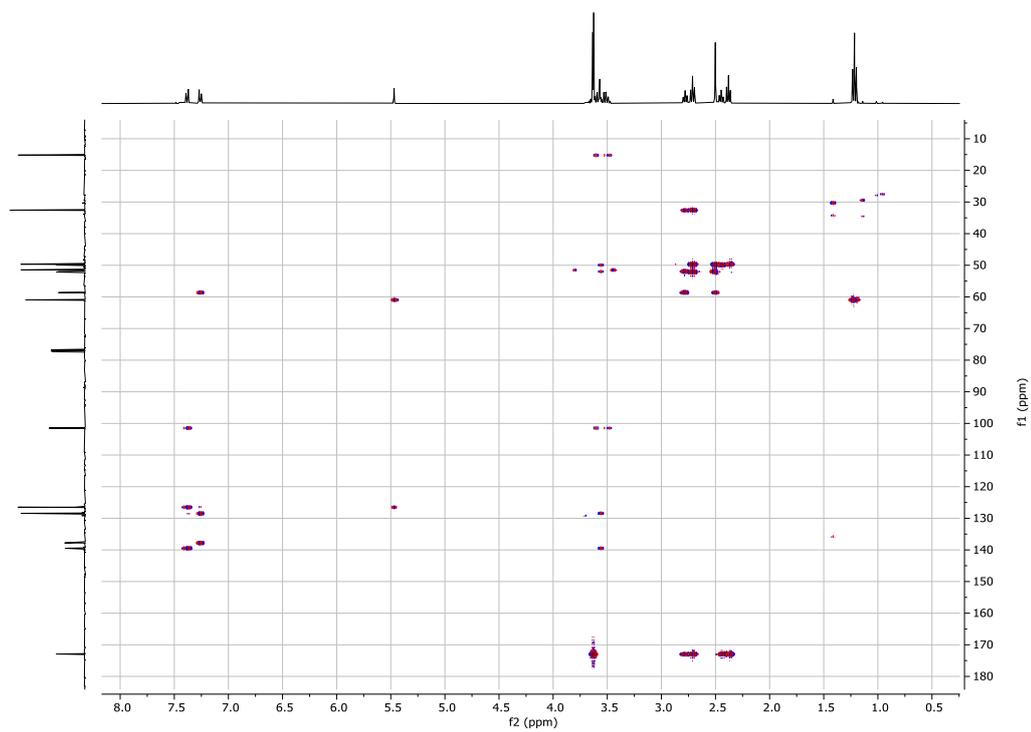


## 7 Caracterización

### HSQC

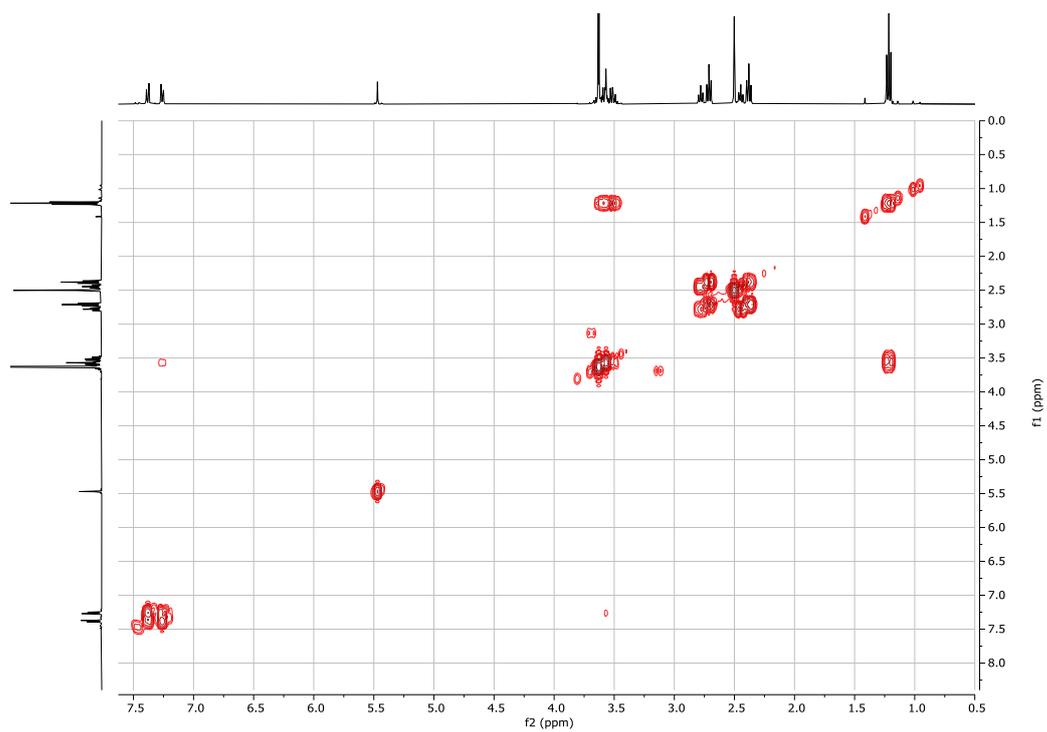


### HMBC

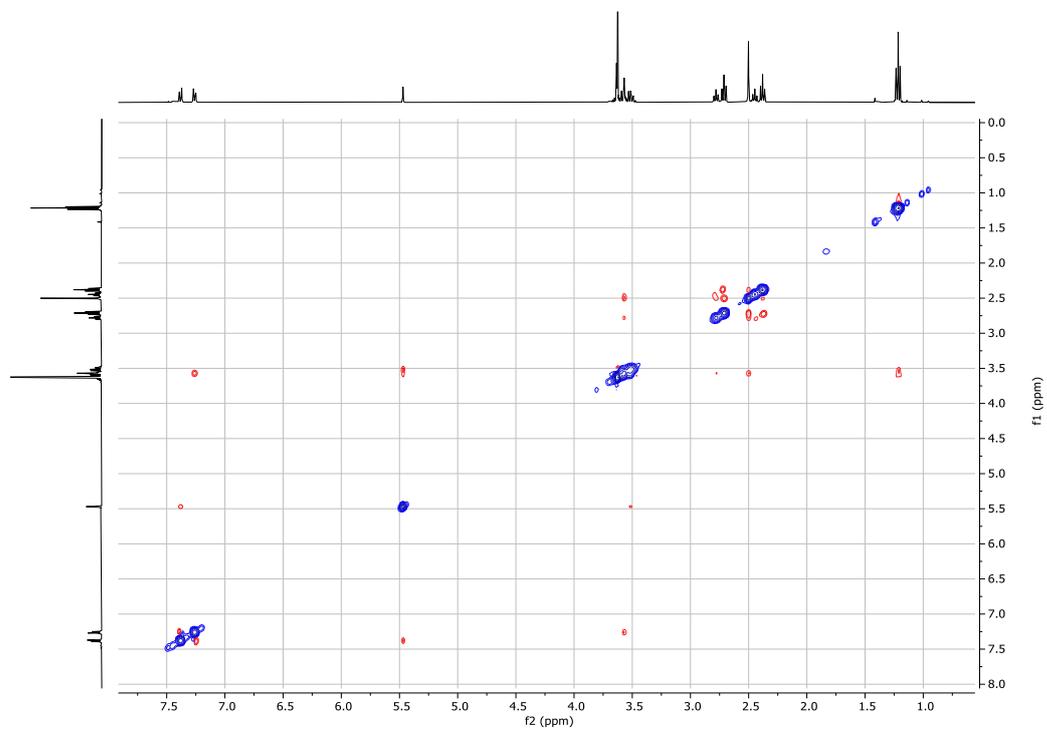


## 7 Caracterización

### COSY

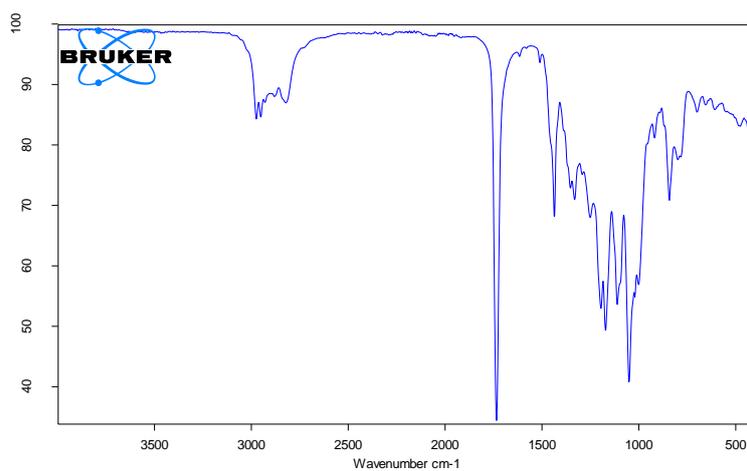


### NOESY



## 7 Caracterización

### IR

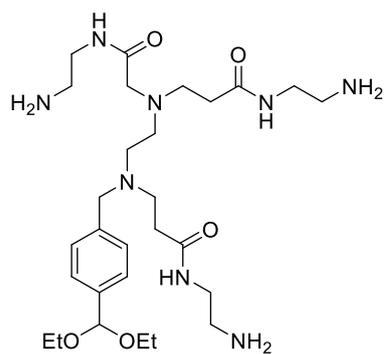


G:\TFG\IR espectro\Compuesto 6.0 2-MONDACRLATO Instrument type and / or accessory

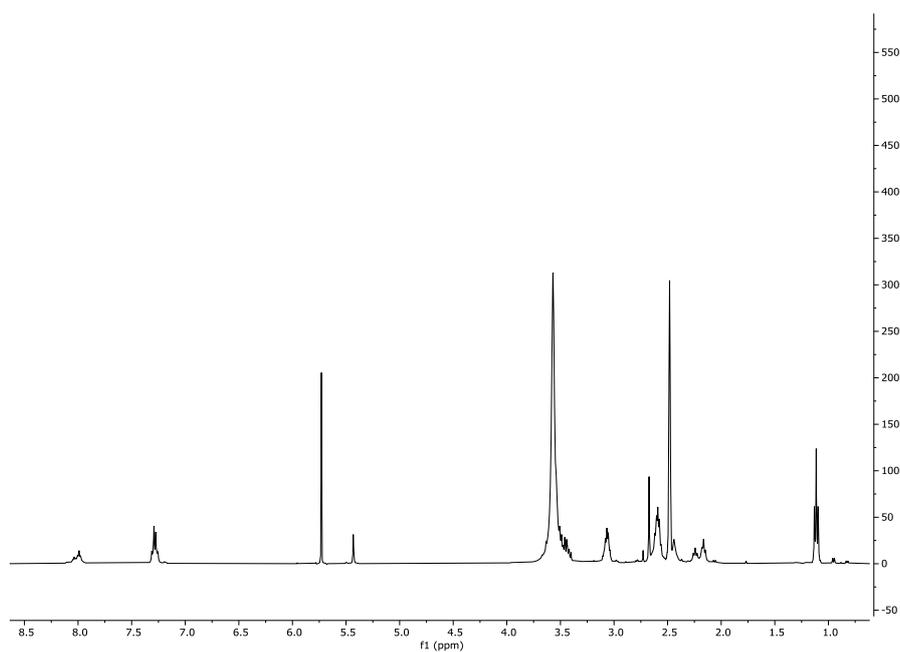
06/06/2022

Page 1 of 1

### Compuesto 1:

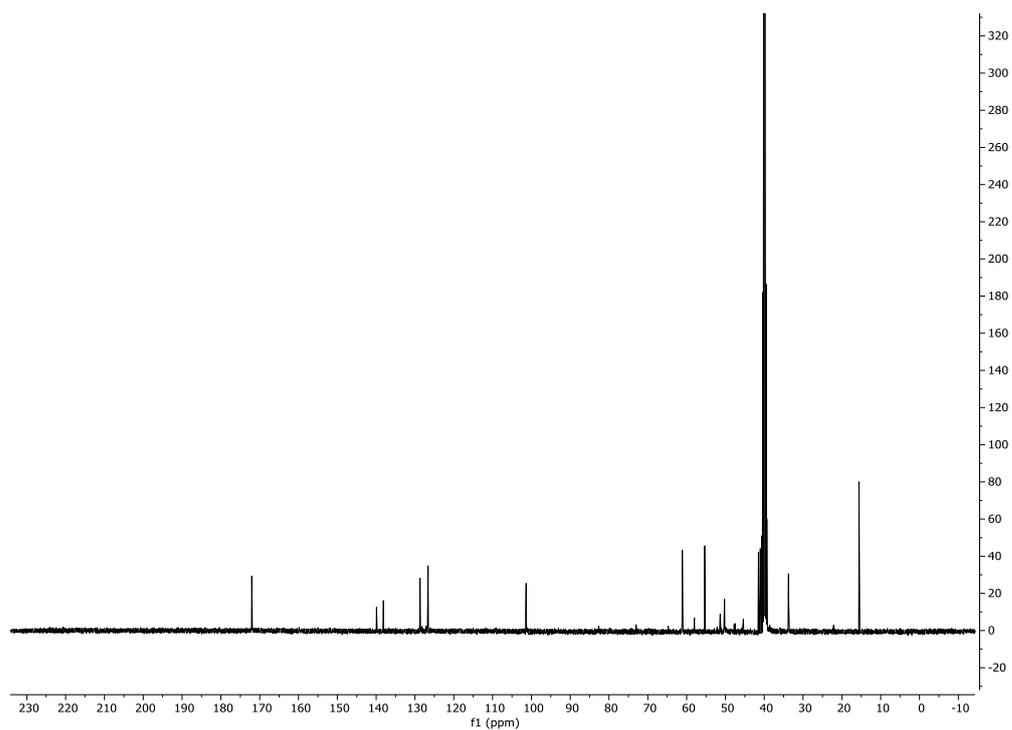


### <sup>1</sup>H-RMN (400 Hz, DMSO)

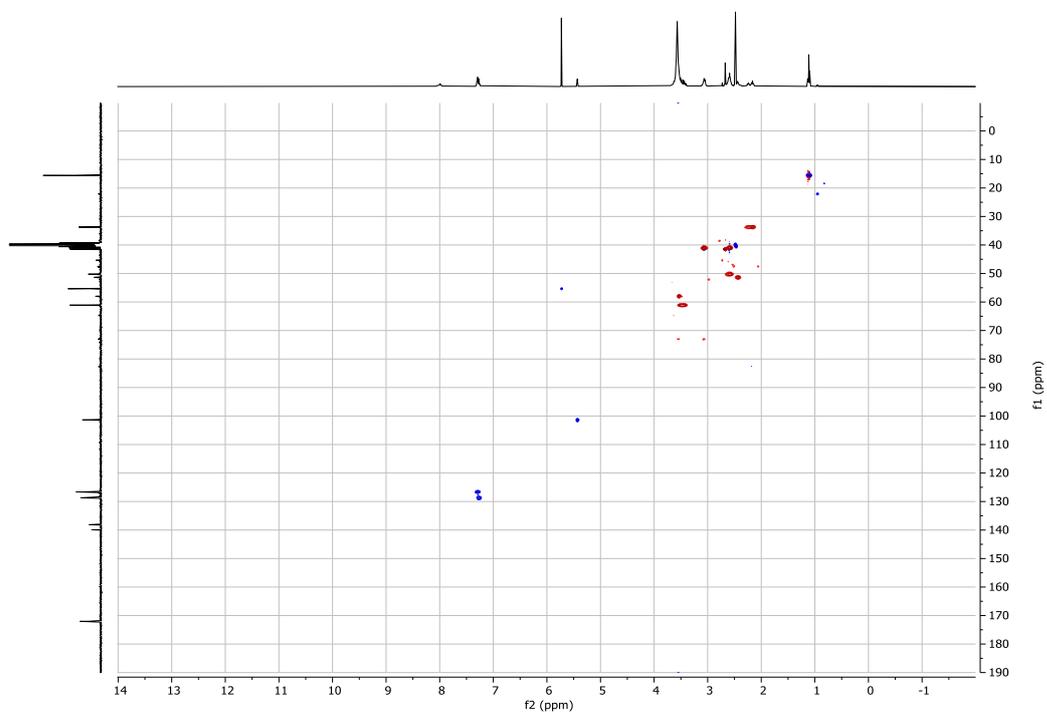


## 7 Caracterización

### $^{13}\text{C}$ -RMN (400 Hz, DMSO)

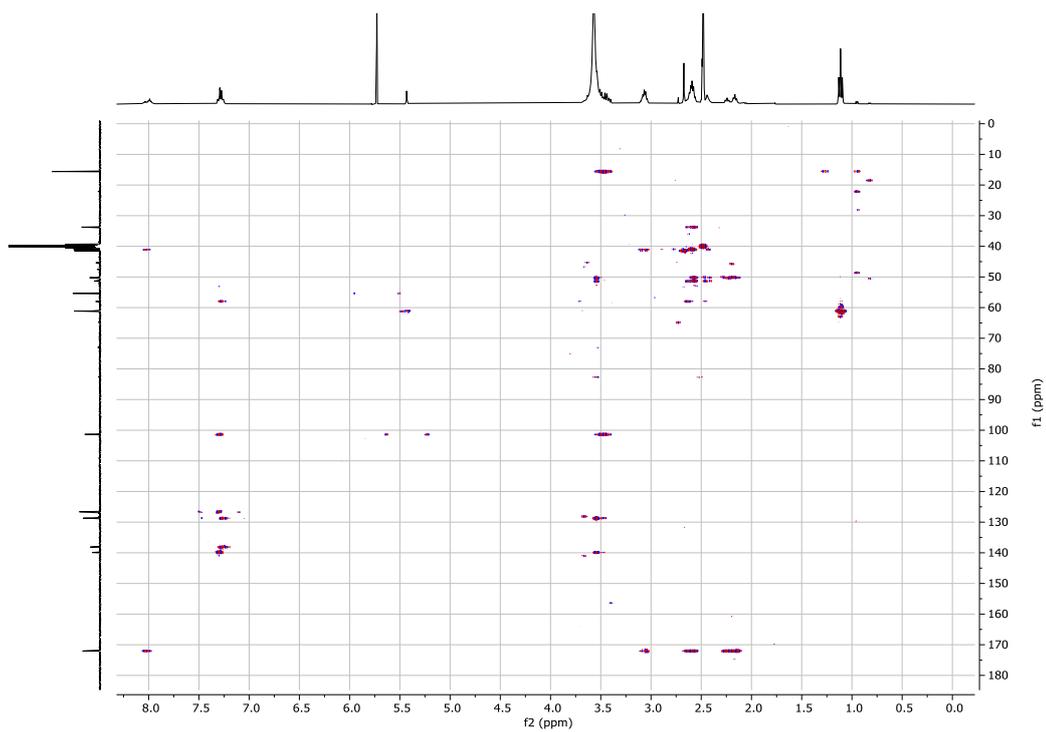


### HSQC

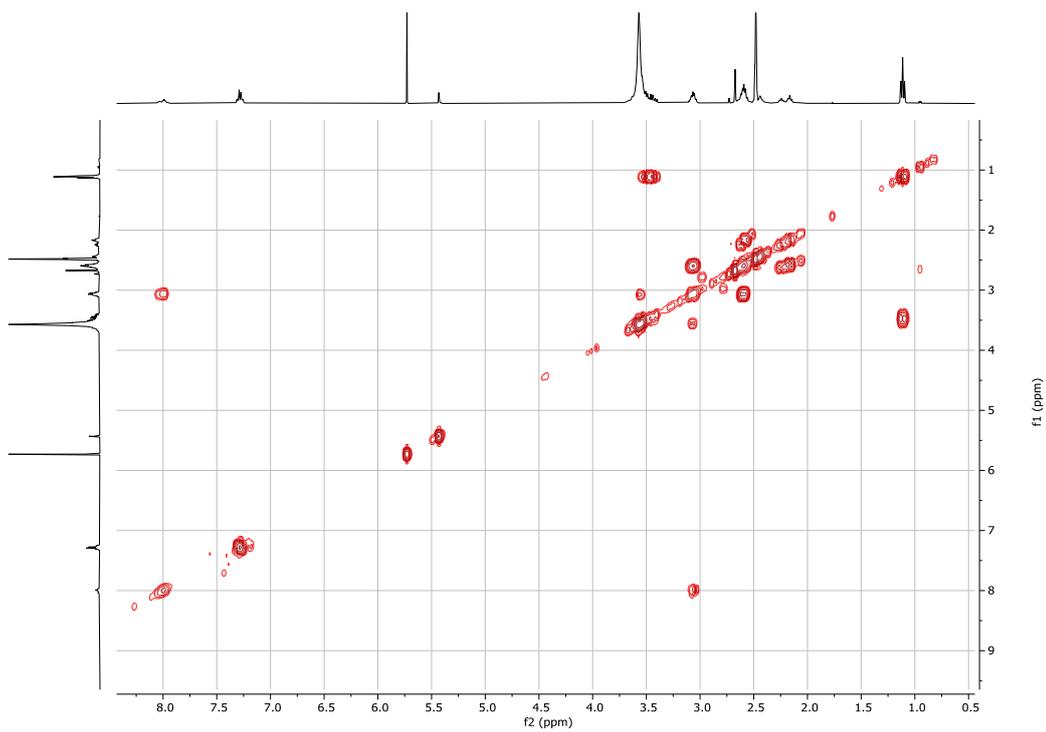


## 7 Caracterización

### HMBC

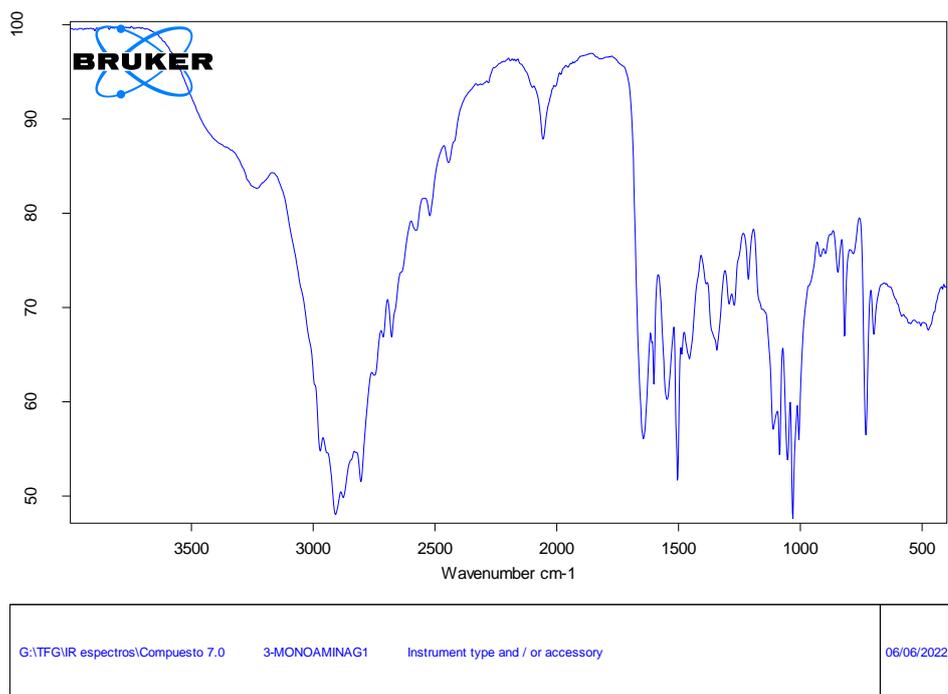


### COSY



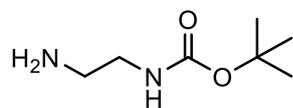
## 7 Caracterización

### IR

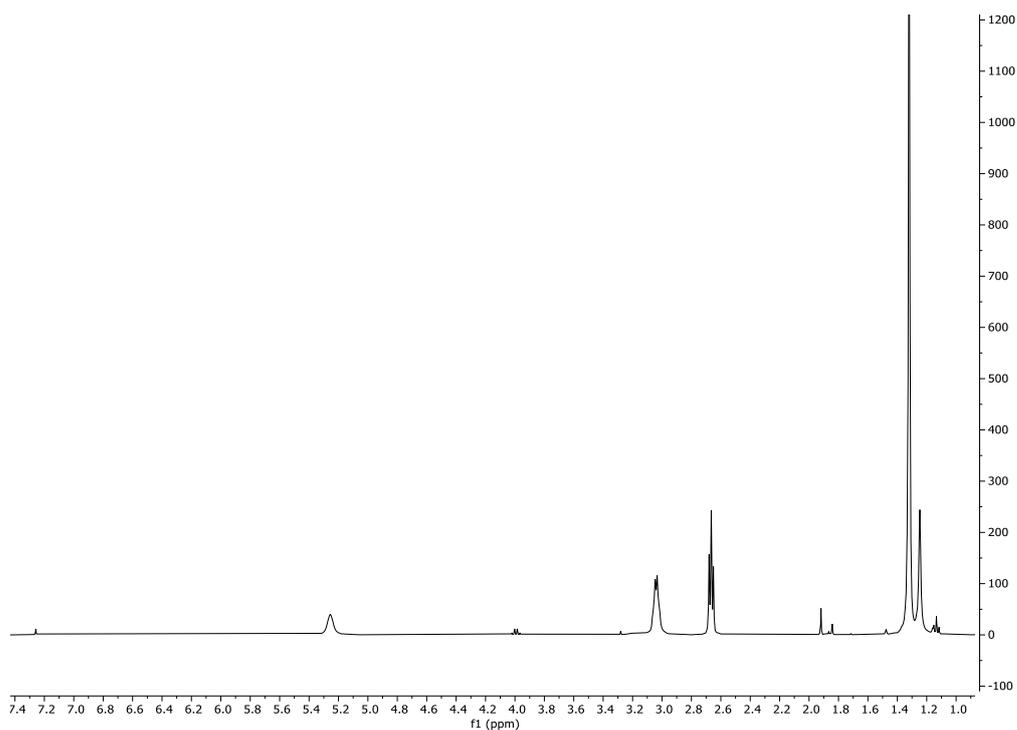


Page 1 of 1

### Compuesto 9:

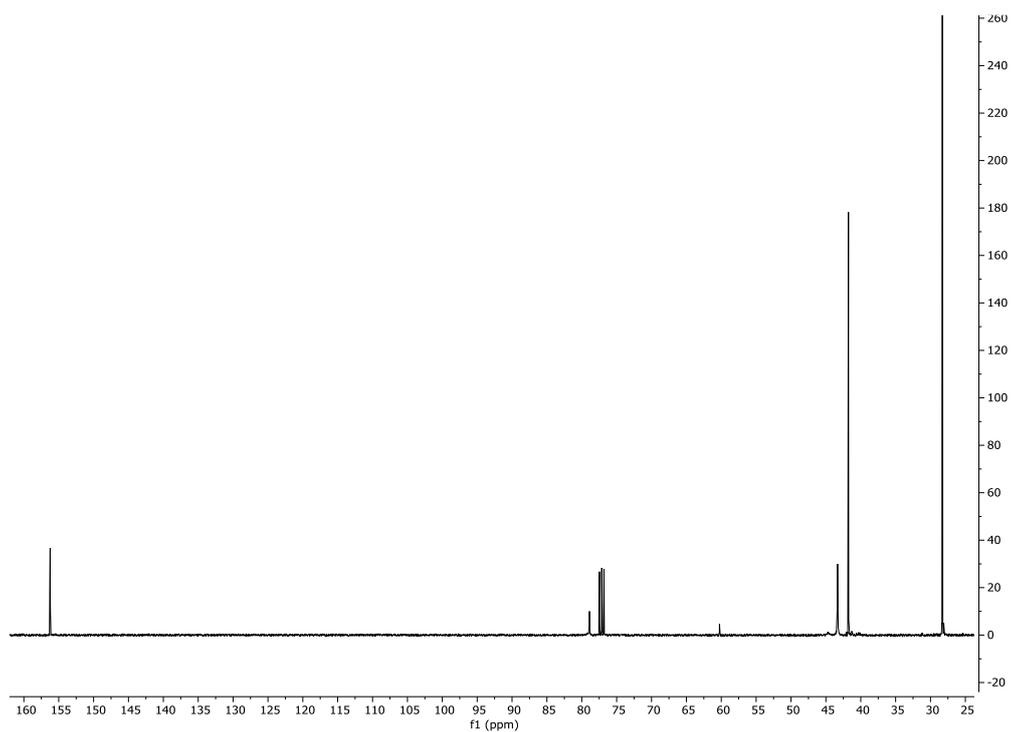


### <sup>1</sup>H-RMN (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>)

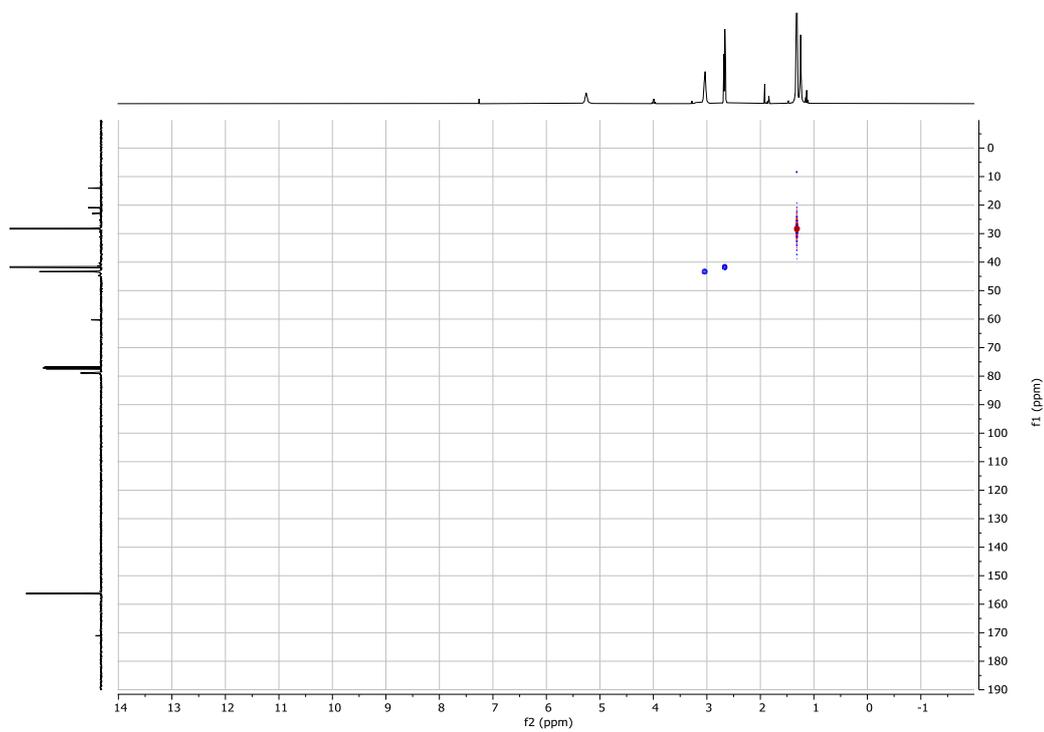


## 7 Caracterización

### $^{13}\text{C}$ -RMN (400 Hz, $\text{CDCl}_3$ )

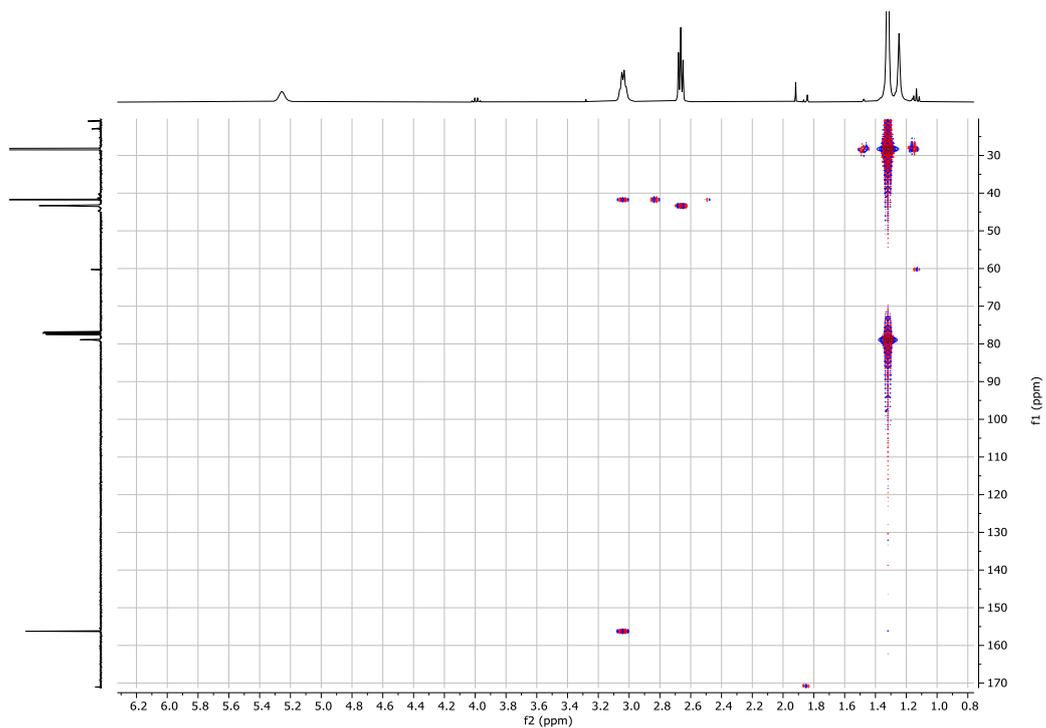


### HSQC

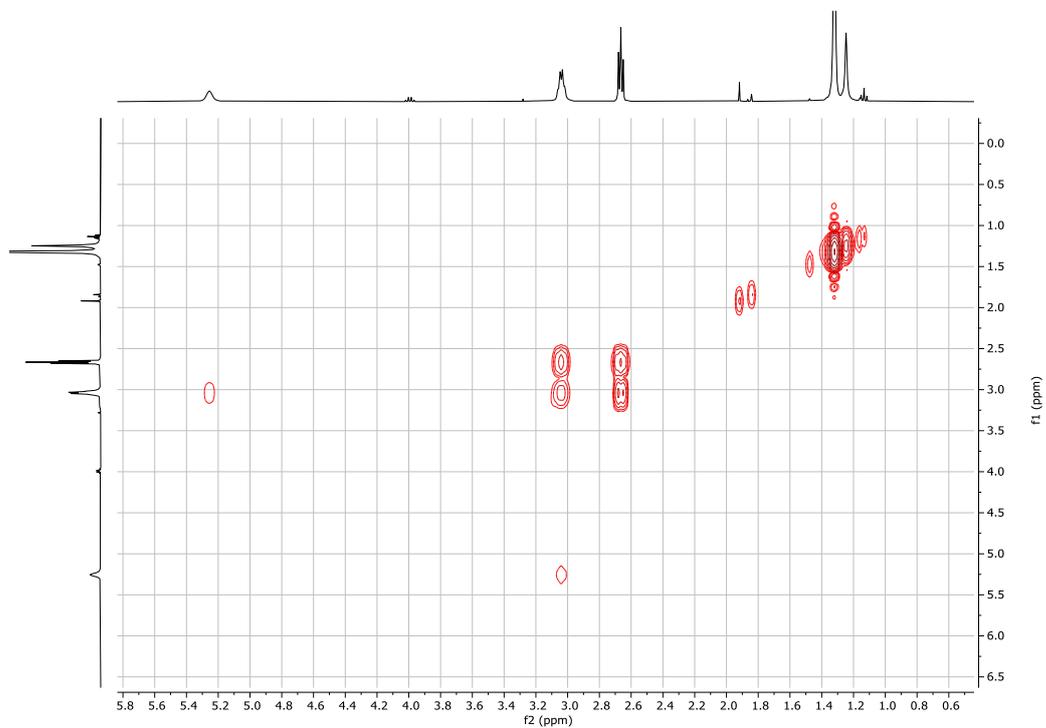


## 7 Caracterización

### HMBC

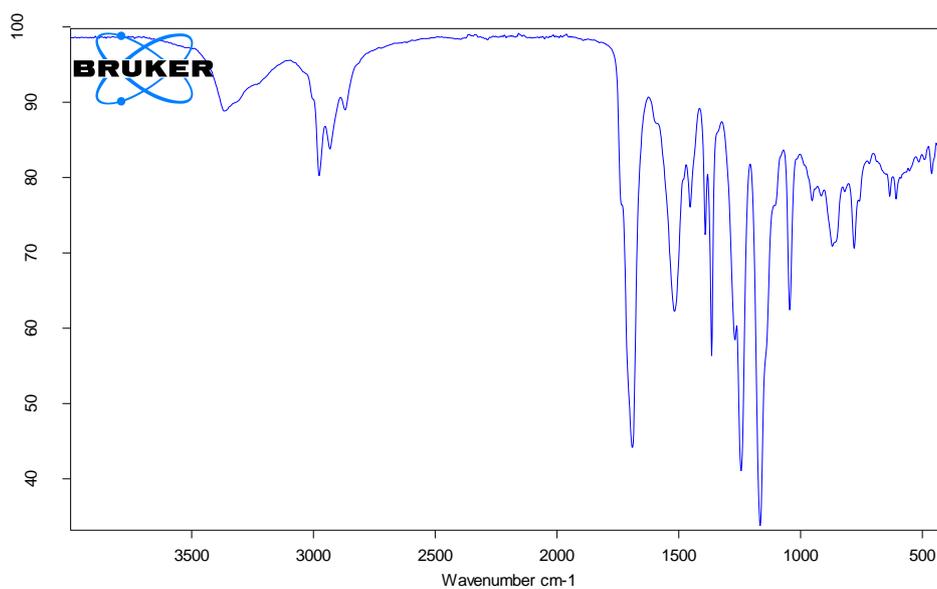


### COSY



## 7 Caracterización

### IR



G:\TFGI\IR espectros\Compuesto 11.0

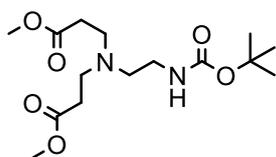
6-AMINABOC

Instrument type and / or accessory

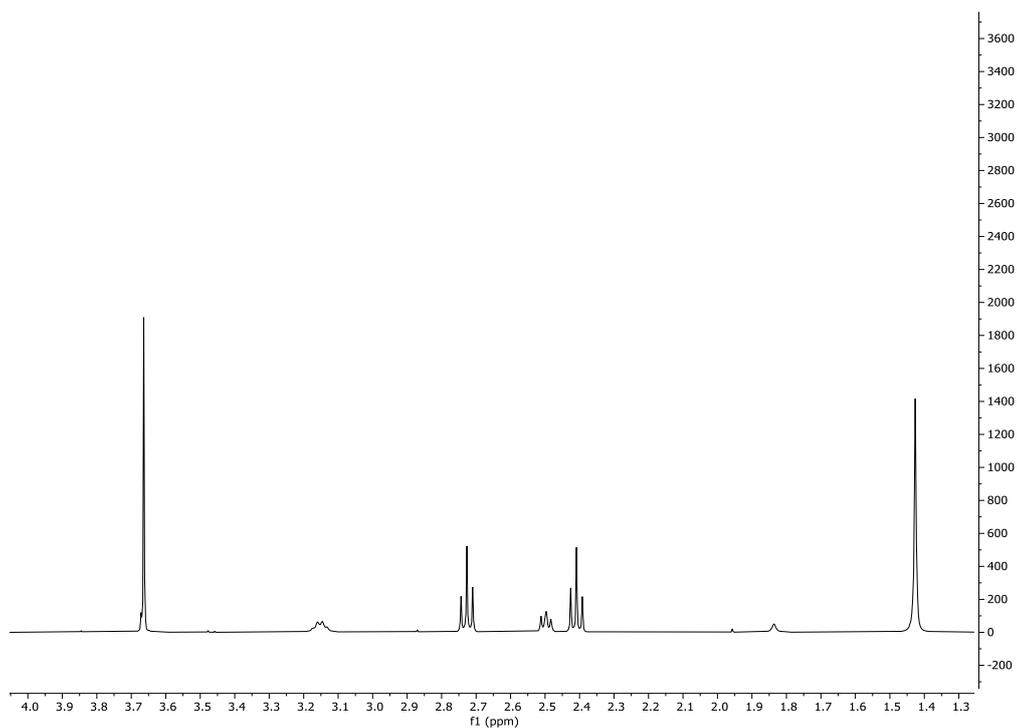
06/06/2022

Page 1 of 1

### Compuesto 10:

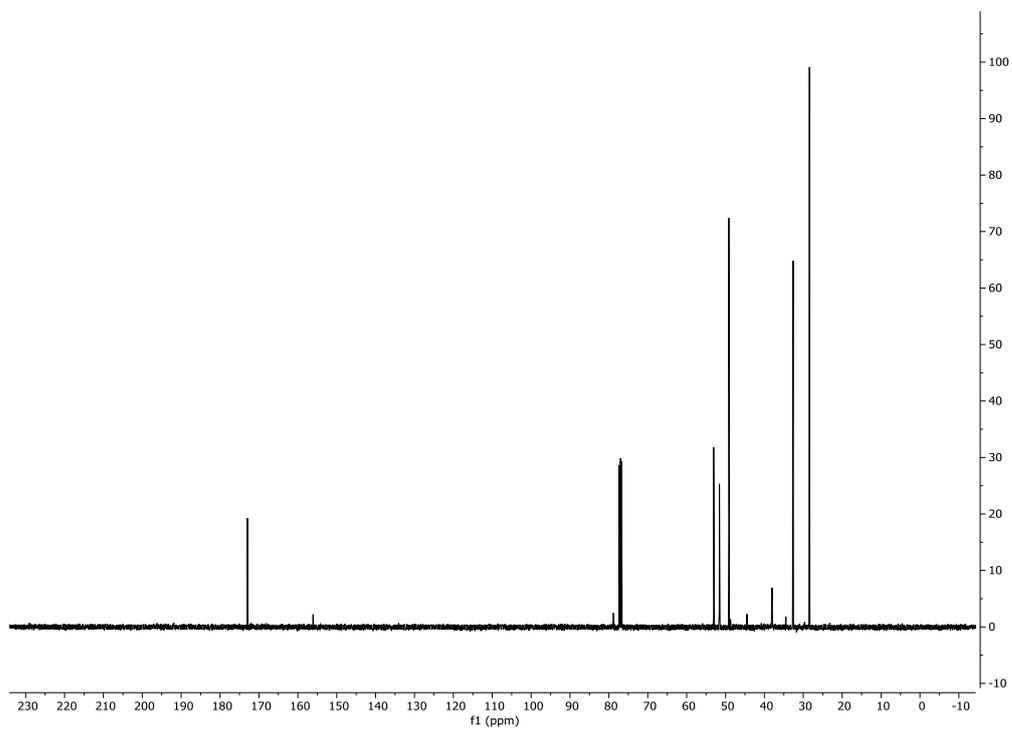


### $^1\text{H}$ -RMN (400 Hz, $\text{CDCl}_3$ )

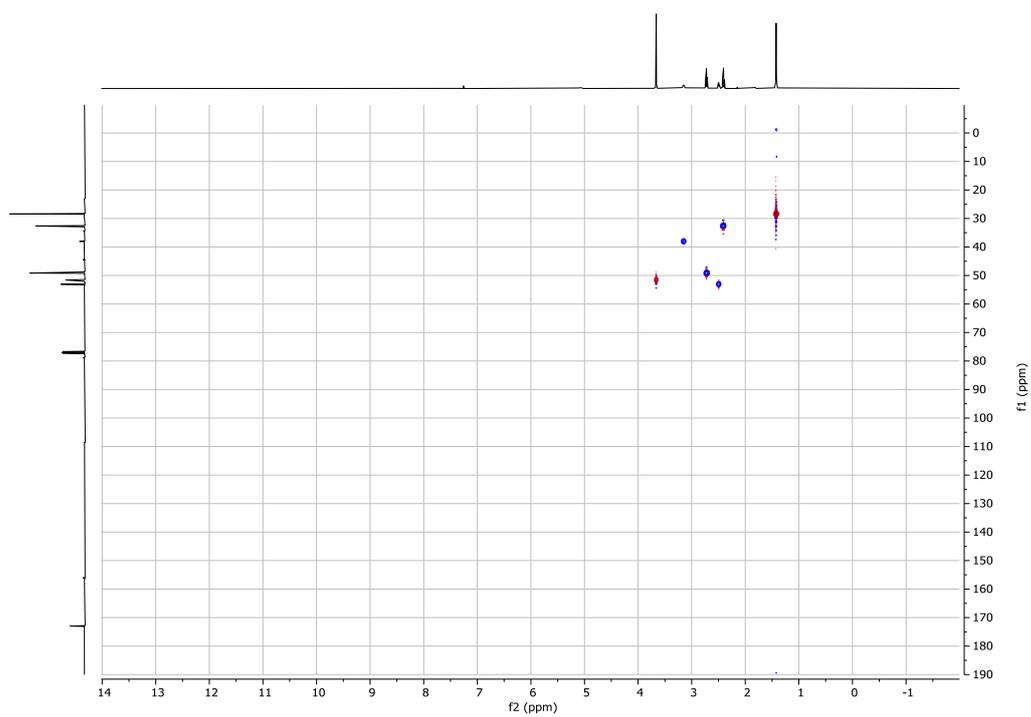


## 7 Caracterización

### $^{13}\text{C}$ -RMN (400 Hz, $\text{CDCl}_3$ )

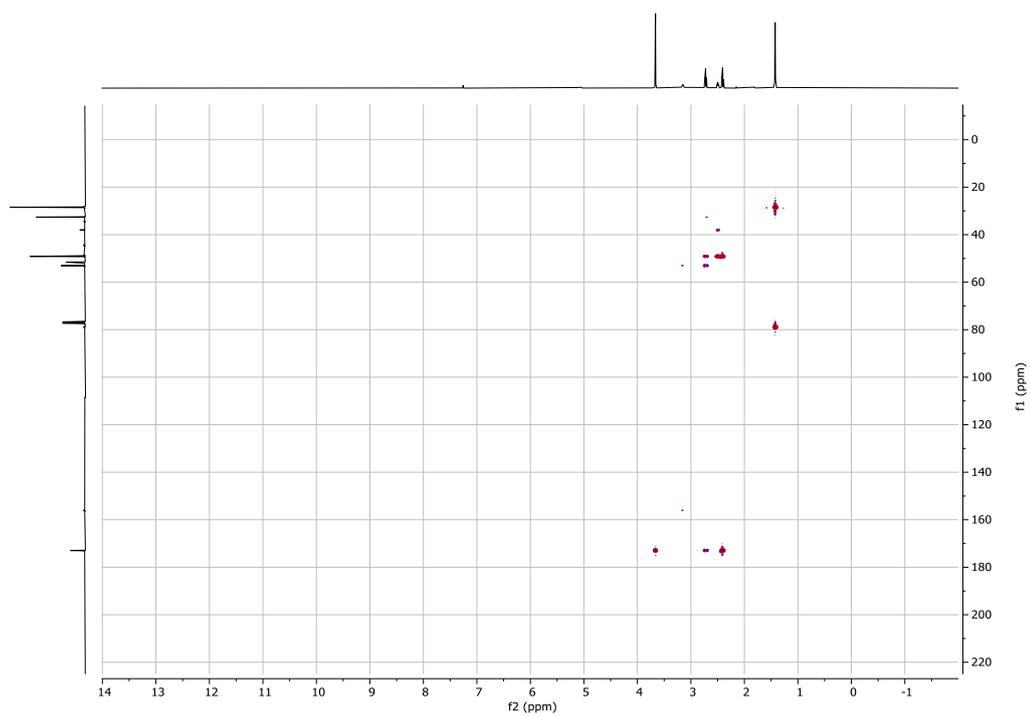


### HSQC

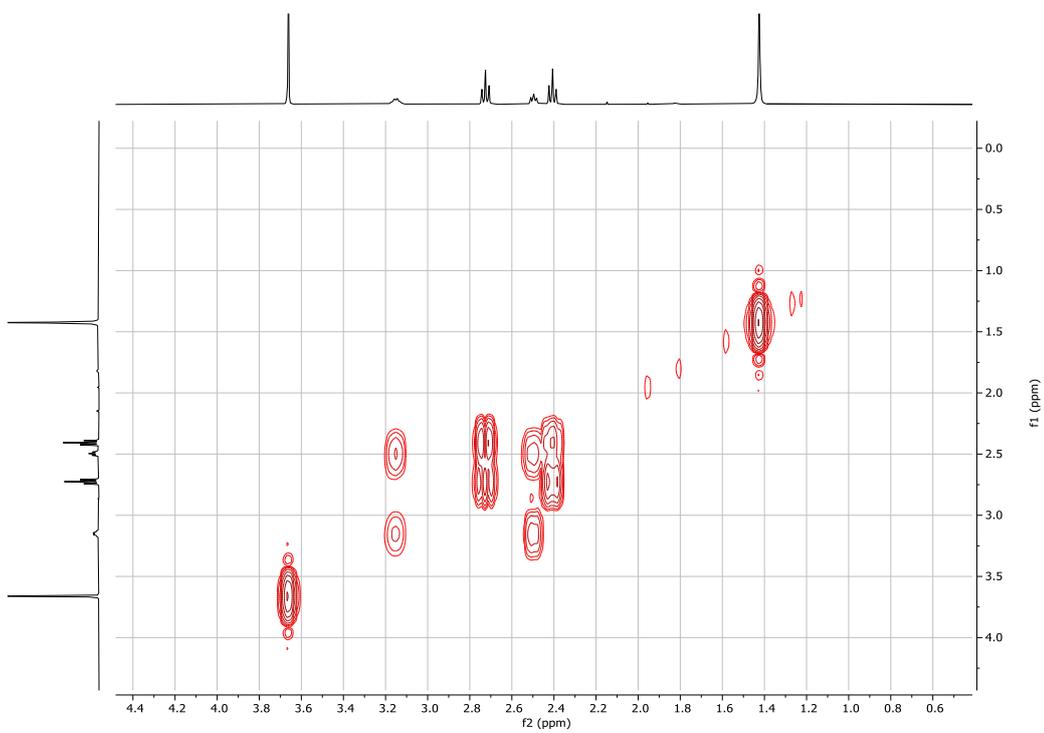


## 7 Caracterización

### HMBC

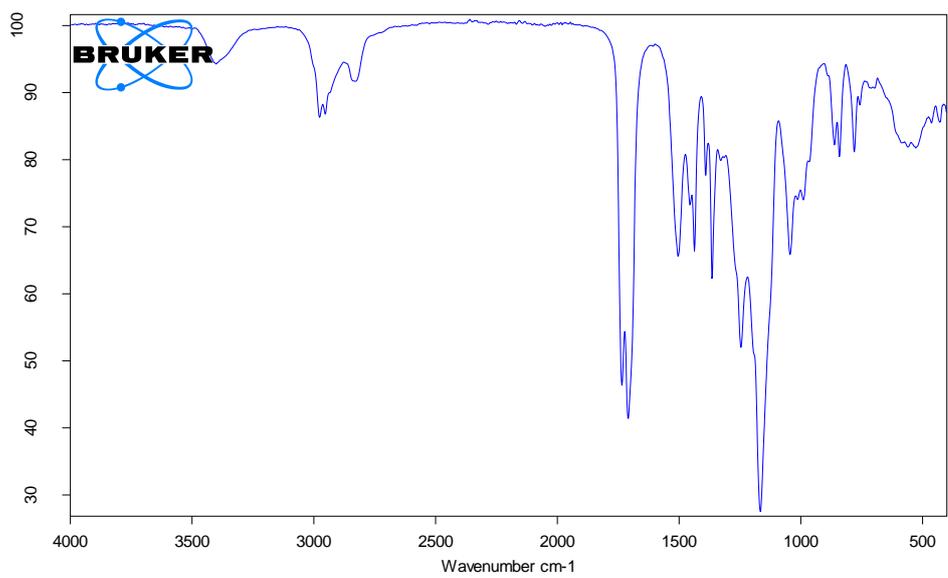


### COSY



## 7 Caracterización

### IR



G:\TFG\IR espectros\Compuesto 12.0

7-AMINABOCACRILATO

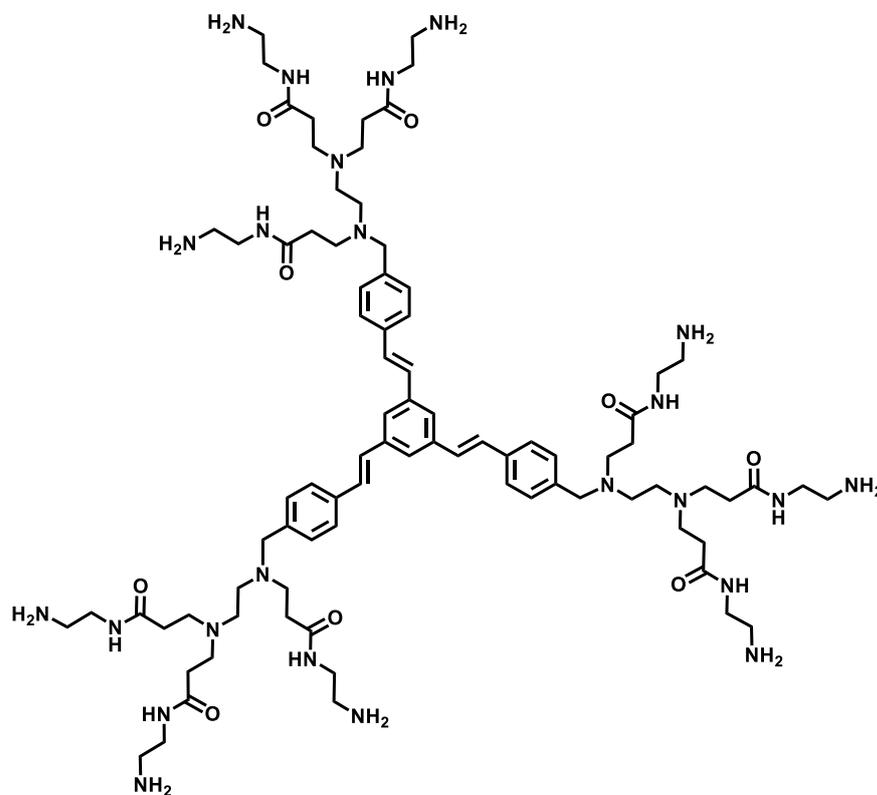
Instrument type and / or accessory

06/06/2022

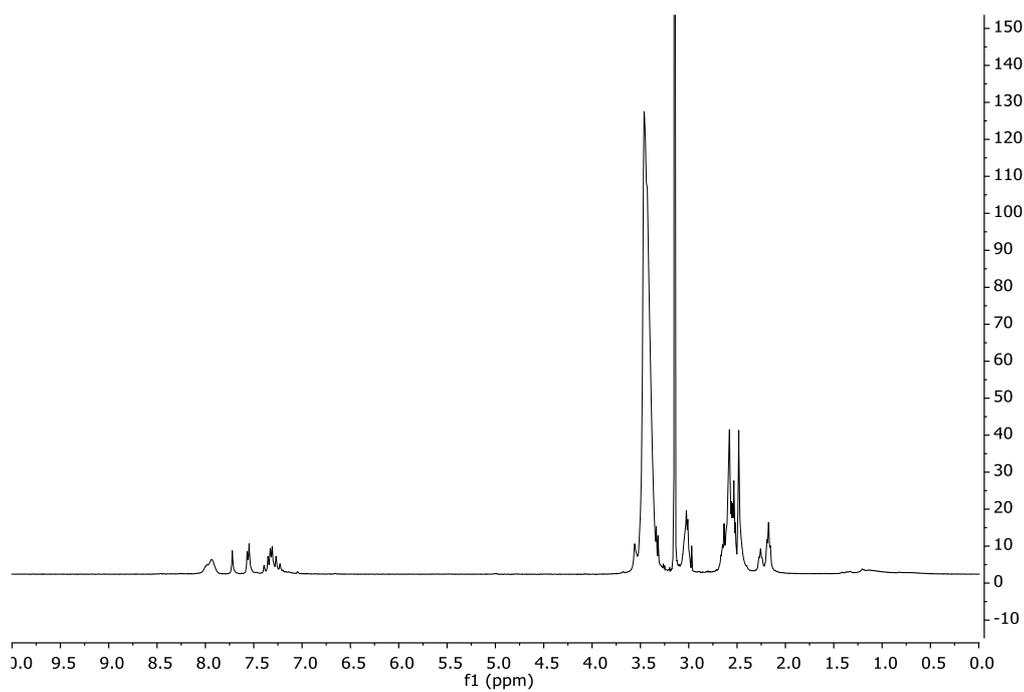
## 7 Caracterización

**Espectros de resonancia magnética nuclear de protón de compuestos reportados en la bibliografía.**

**Compuesto 13:**

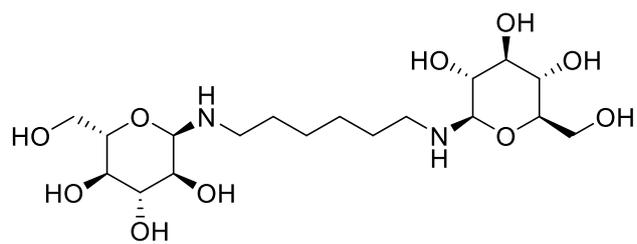


**<sup>1</sup>H-RMN (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>)**

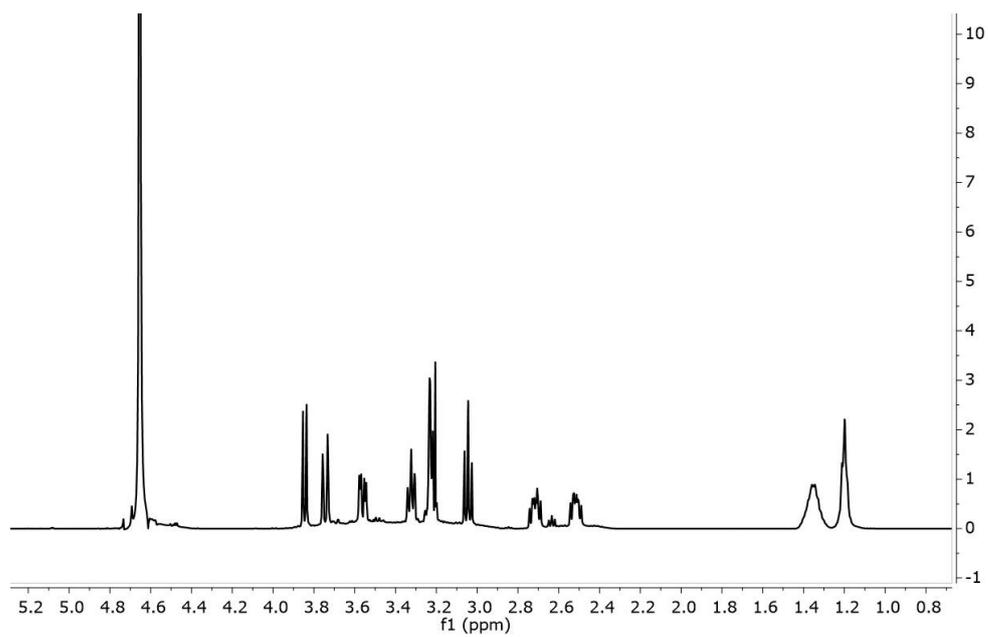


## 7 Caracterización

### Compuesto 18:

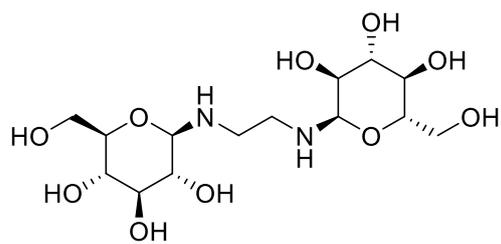


### $^1\text{H}$ -RMN (400 Hz, $\text{CDCl}_3$ )

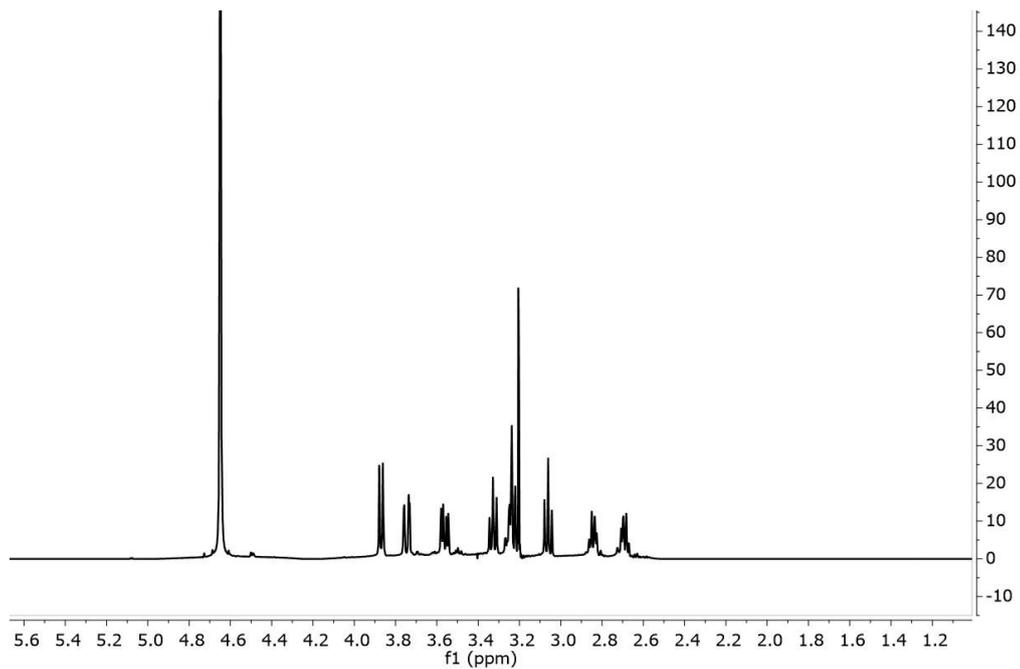


## 7 Caracterización

### Compuesto 19:

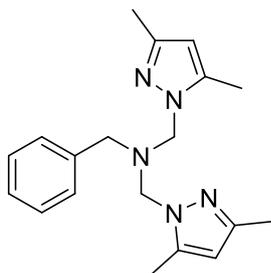


### $^1\text{H}$ -RMN (400 Hz, $\text{CDCl}_3$ )

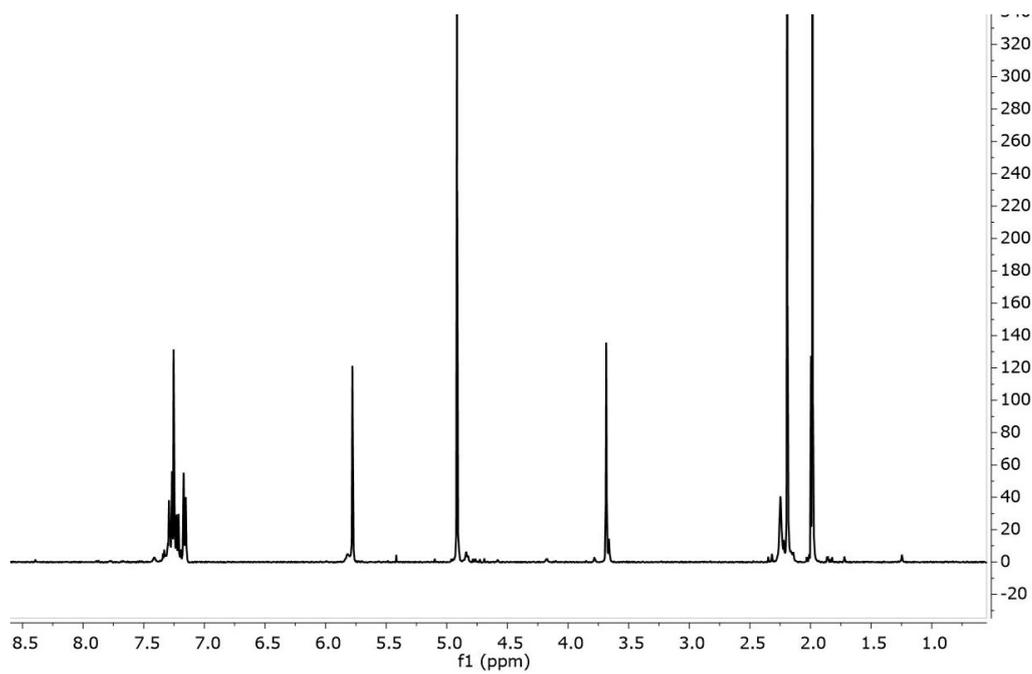


## 7 Caracterización

### Compuesto 21:

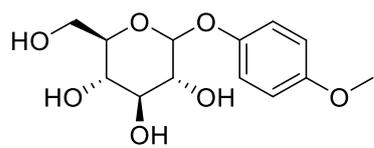


### $^1\text{H-RMN}$ (400 Hz, $\text{CDCl}_3$ )

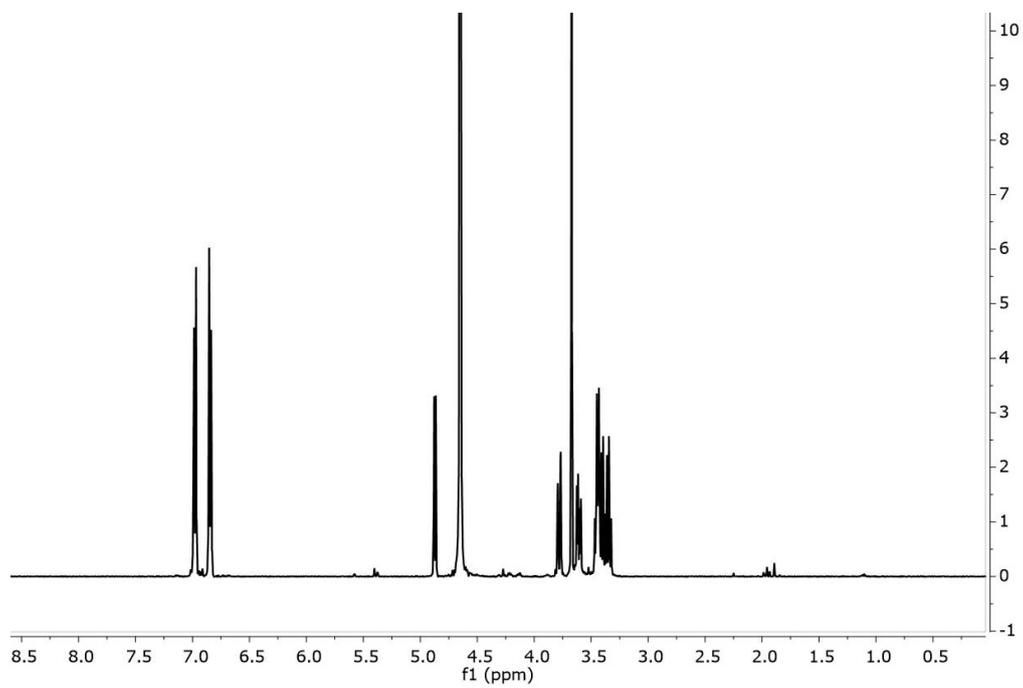


## 7 Caracterización

### Compuesto 23:

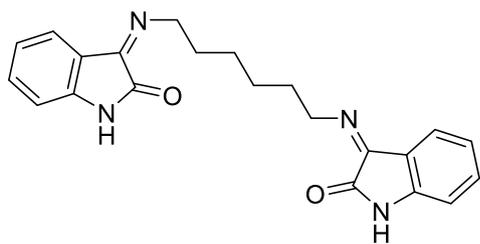


### $^1\text{H-RMN}$ (400 Hz, $\text{CDCl}_3$ )

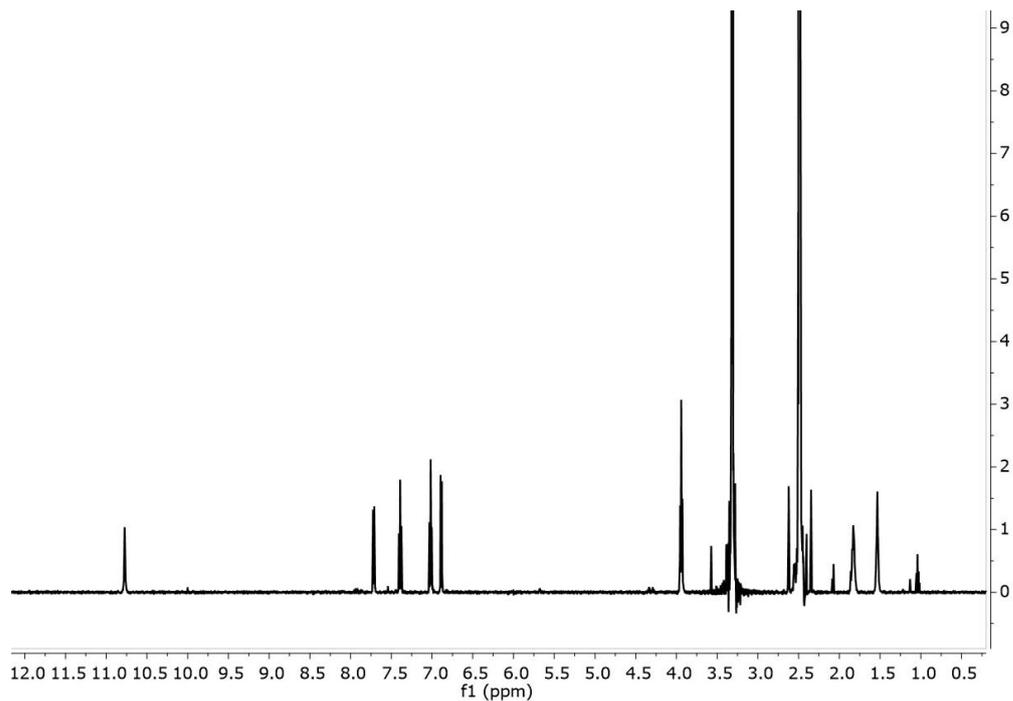


## 7 Caracterización

### Compuesto 20:



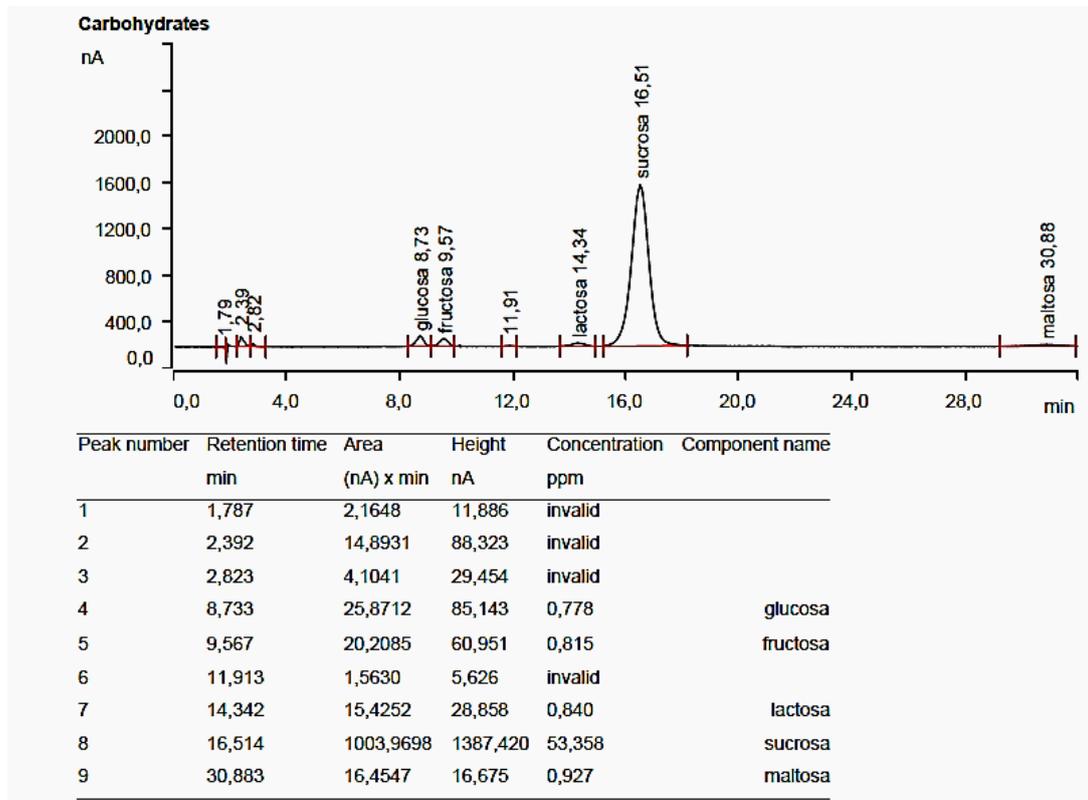
### $^1\text{H}$ -RMN (400 Hz, $\text{CDCl}_3$ )



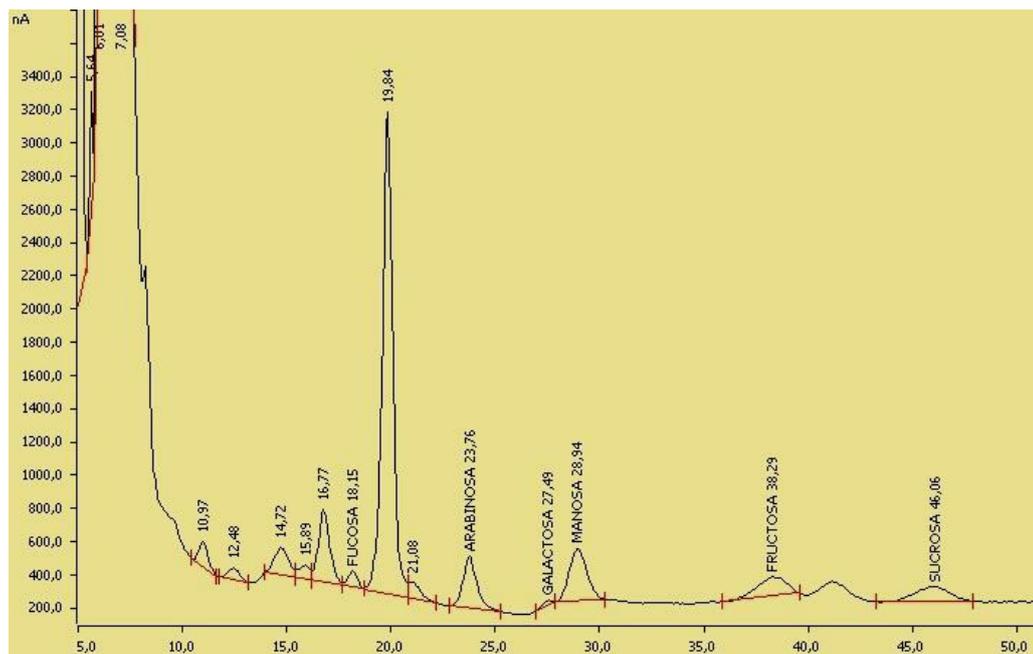
## 7 Caracterización

### 7.2 Análisis cromatográficos de melaza y lías

#### HPLC de melazas



#### HPLC de lías



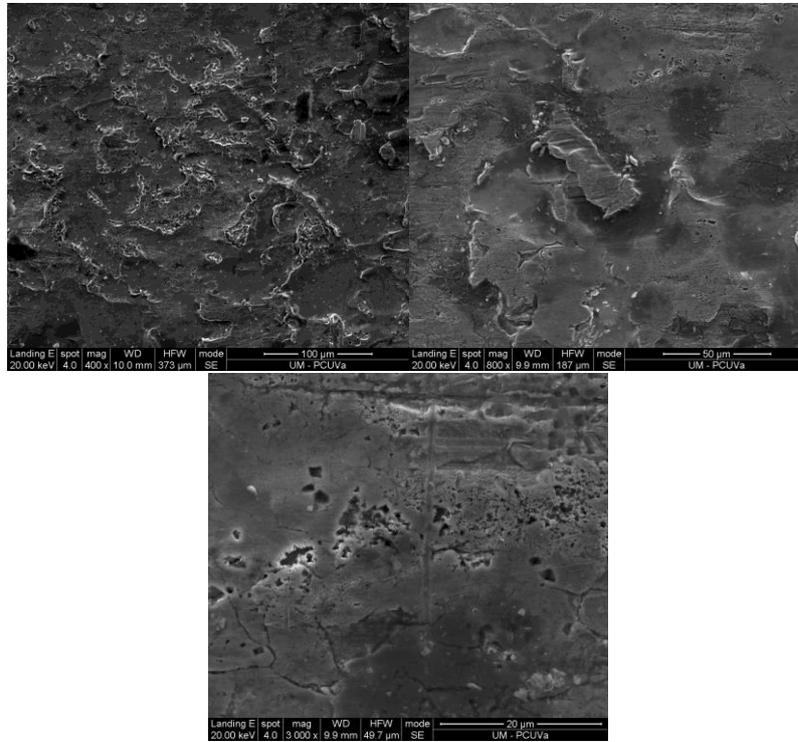
## 7 Caracterización

<b>TR (min)</b>	<b>Área (nA) x min</b>	<b>Altura nA</b>	<b>Concentración ppm</b>	<b>Nombre</b>
18,154	48,7812	94,854	1,710	FUCOSA
23,762	235,4538	312,55 2	6,886	ARABINOSA
27,492	12,4972	27,845	1,812	GALACTOSA
28,940	306,0609	318,74 0	6,294	MANOSA
38,287	186,3817	117,24 7	16,817	FRUCTOSA
46,058	161,4536	88,647	9,890	SUCROSA

## 7 Caracterización

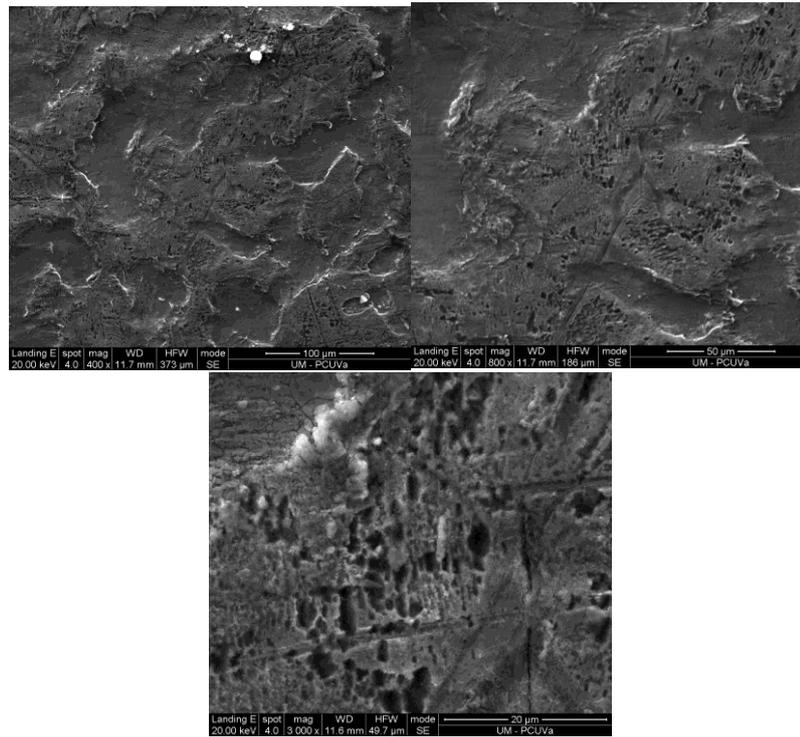
### 7.3 SEM

Acero al Carbono después 96 horas con salmuera convencional (magnificaciones de 400x, 800x y 3000x según figura en la leyenda de las imágenes).

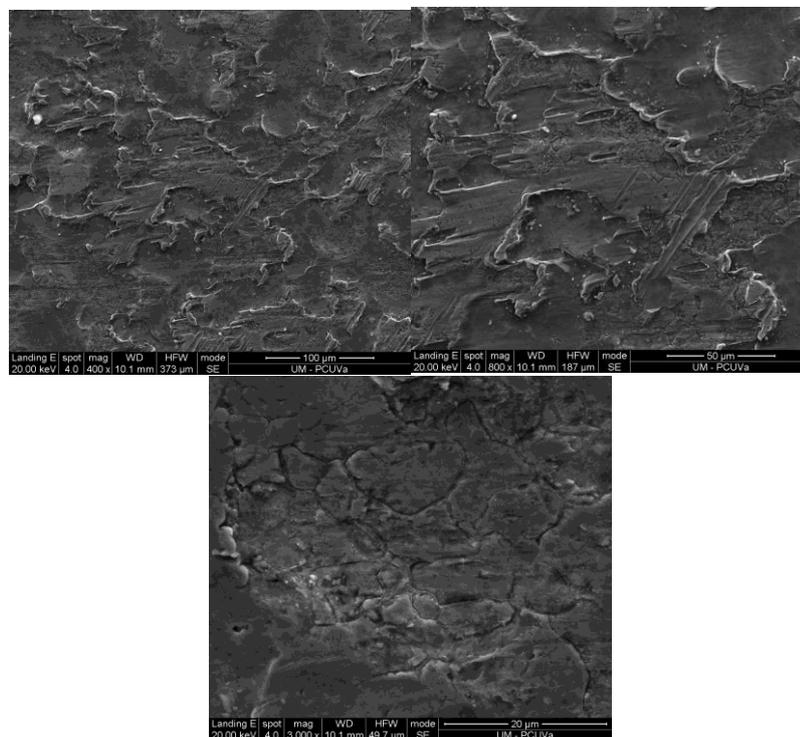


## 7 Caracterización

**Acero Galvanizado después 96 horas con salmuera convencional (magnificaciones de 400x, 800x y 3000x según figura en la leyenda de las imágenes).**

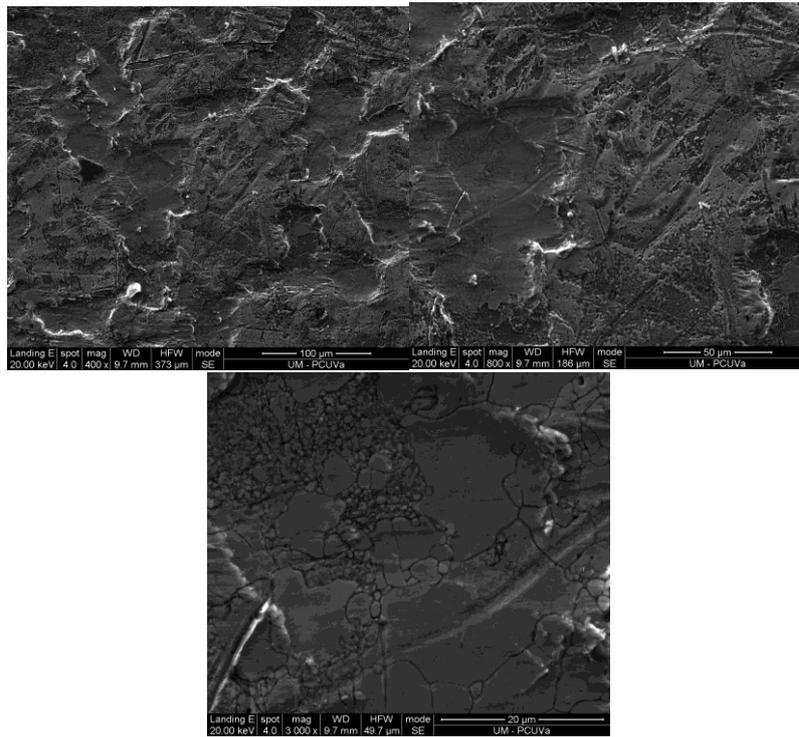


**Acero al Carbono después 96 horas con salmuera, TEOA y melaza (magnificaciones de 400x, 800x y 3000x según figura en la leyenda de las imágenes ).**



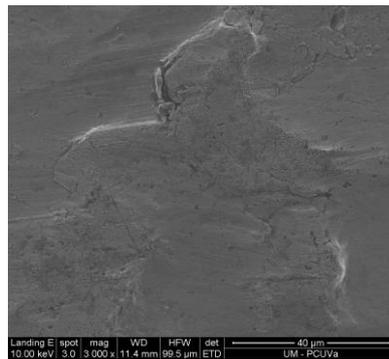
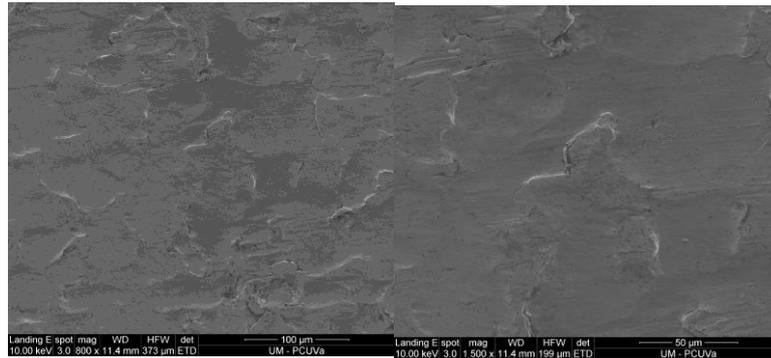
## 7 Caracterización

**Acero Galvanizado después 96 horas con salmuera, TEOA y melaza (magnificaciones de 400x, 800x y 3000x según figura en la leyenda de las imágenes ).**

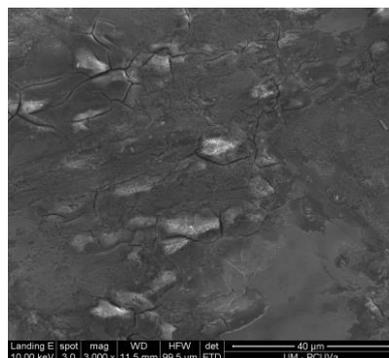
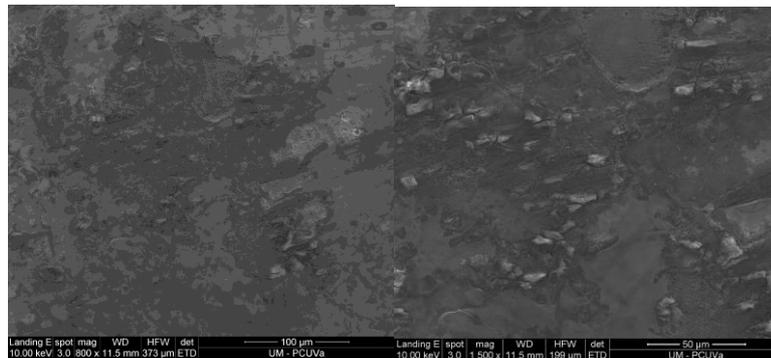


## 7 Caracterización

**Acero al Carbono después 96 horas con salmuera, TEOA y lías (magnificaciones de 800x, 1500x y 3000x según figura en la leyenda de las imágenes ).**



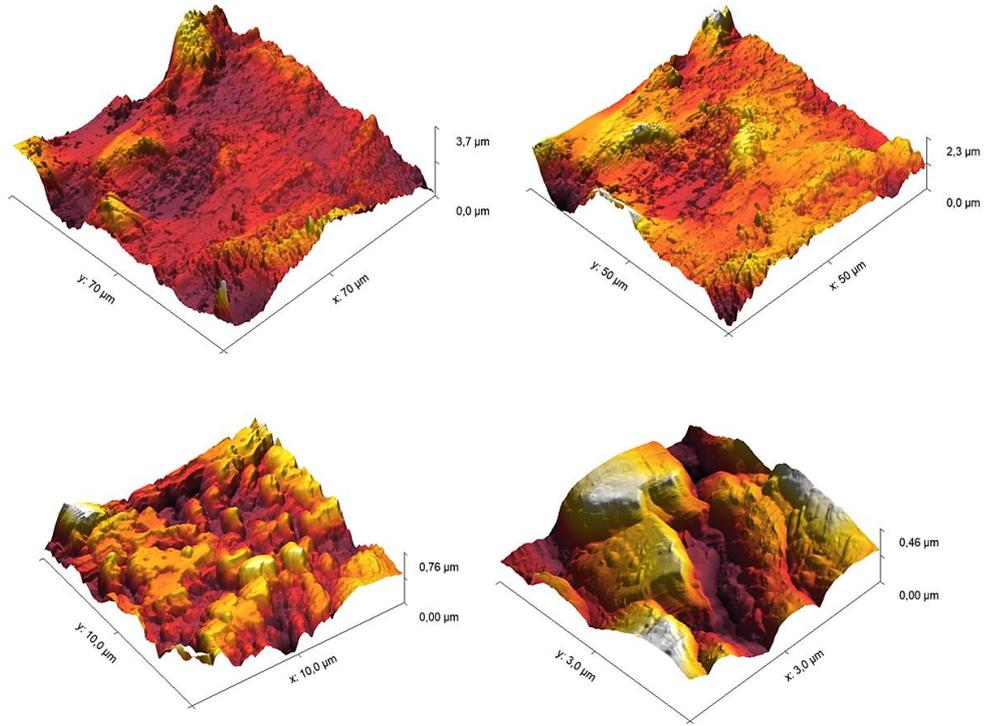
**Acero Galvanizado después 96 horas con salmuera, TEOA y lías (magnificaciones de 800x, 1500x y 3000x según figura en la leyenda de las imágenes ).**



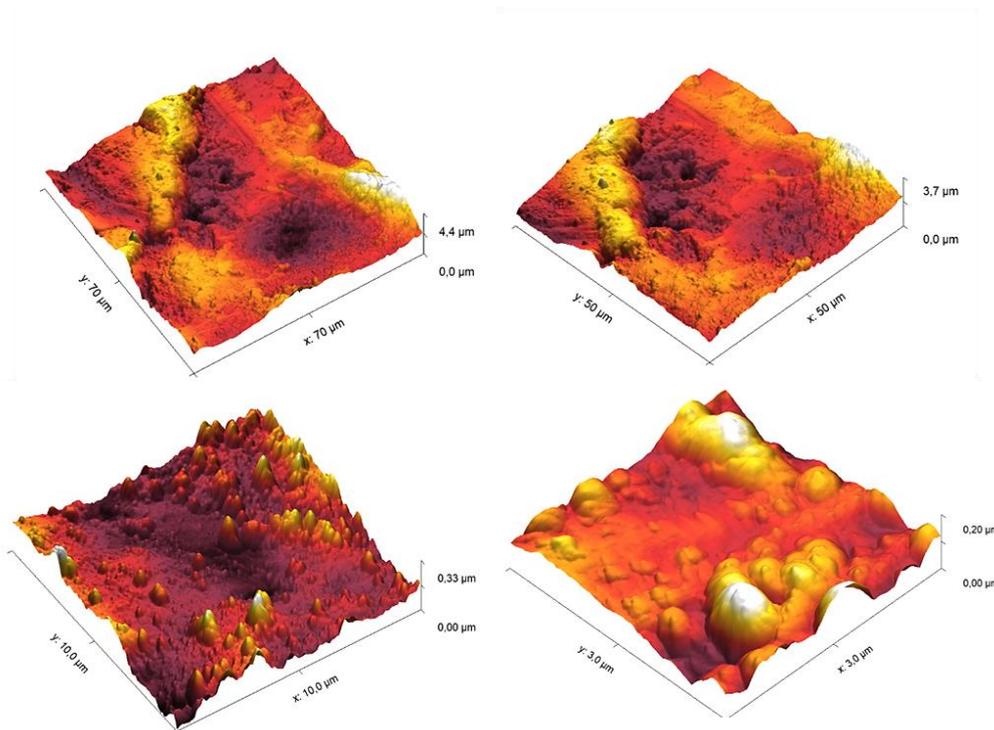
## 7 Caracterización

### 7.4 AFM

**Acero al Carbono después 96 horas con salmuera convencional.**

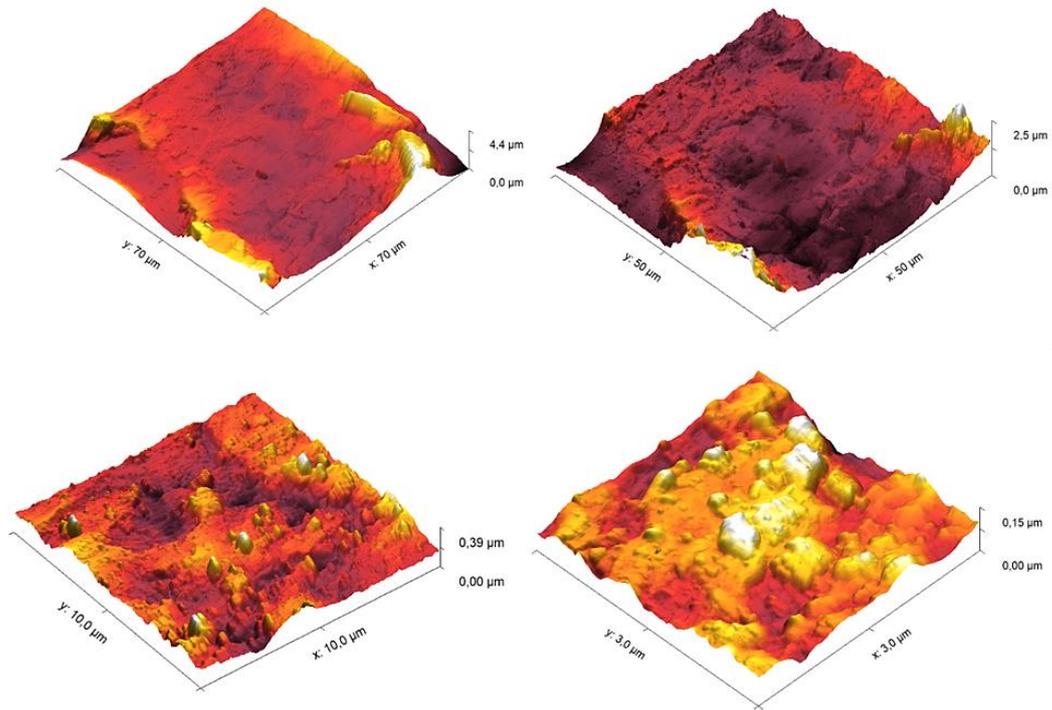


**Acero Galvanizado después 96 horas con salmuera convencional.**

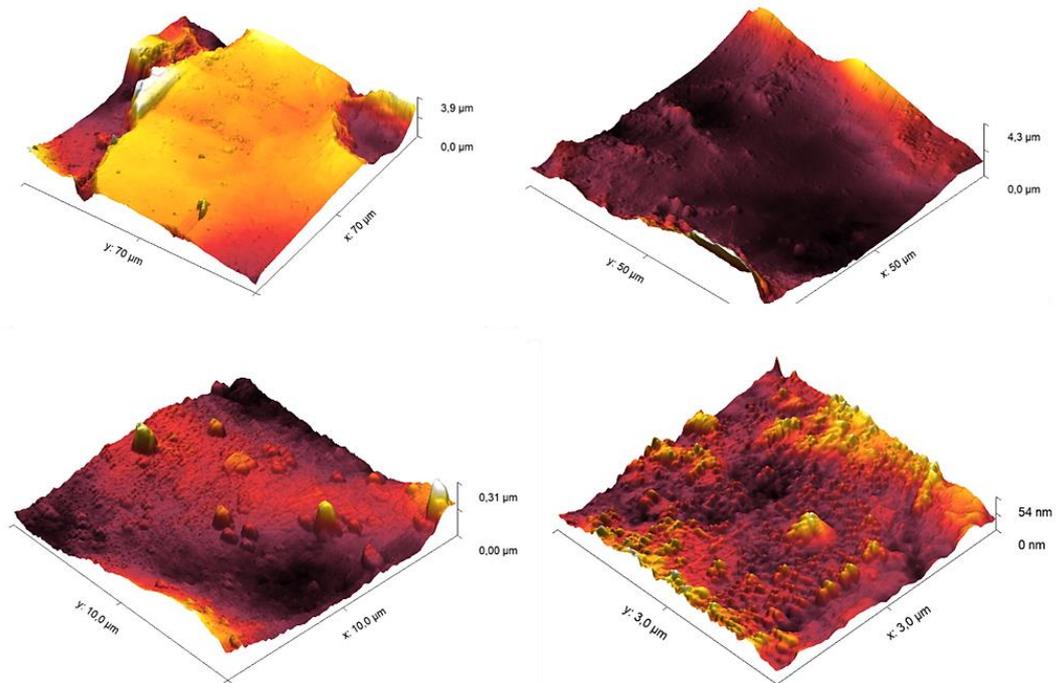


## 7 Caracterización

### Acero al Carbono después 96 horas con salmuera, TEOA y melaza.

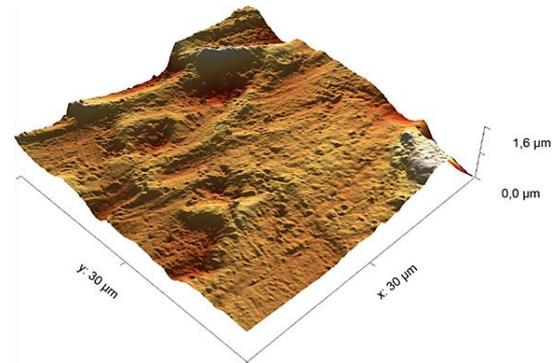
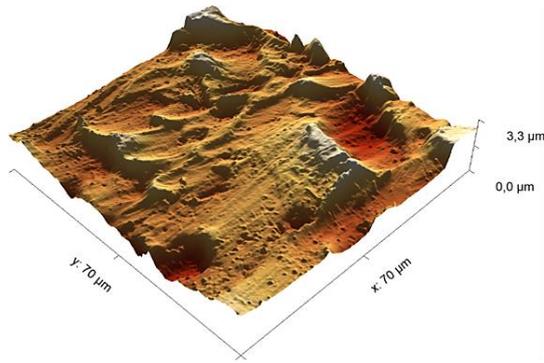


### Acero Galvanizado después 96 horas con salmuera, TEOA y melaza.

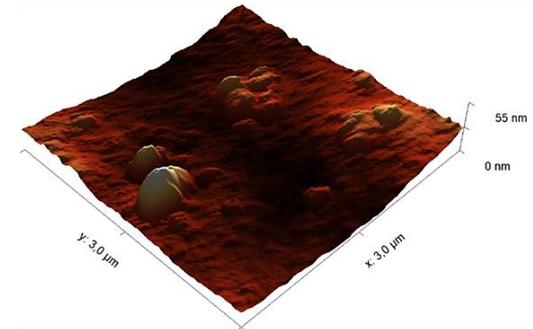
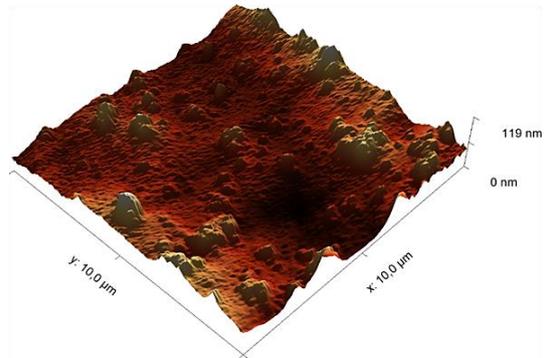
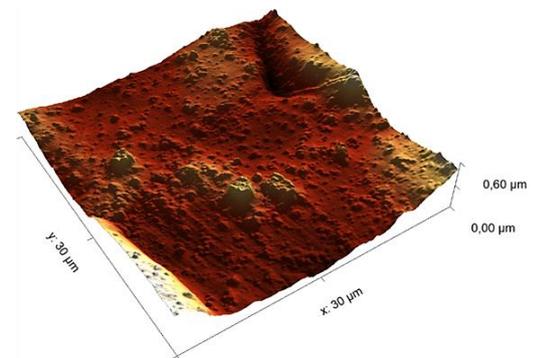
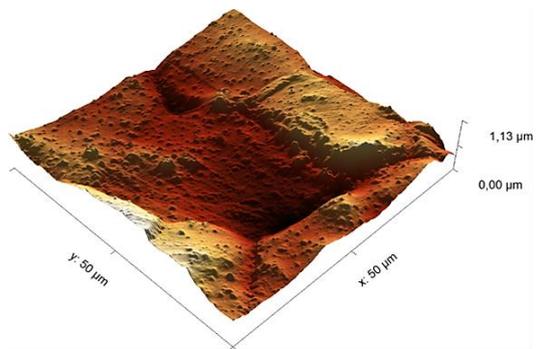


## 7 Caracterización

### Acero al Carbono después 96 horas con salmuera, TEOA y lías.



### Acero Galvanizado después 96 horas con salmuera, TEOA y lías.



## 8 Relación de abreviaturas

AFM: *atomic force microscopy*

BBPA: *N*-bencil-*N,N*-bis[(3,5-dimetil-1H-pirazol-1-il)metil]amina

BOC: terc-butoxicarbonilo

DEEA: dietiletanolamina

DIPA: diisopropilamina

DIPOA: diisopropanolamina

DSC: *differential scanning calorimetry*

EDA: etilendiamina

EGA: etilen-1,2-*bis*(*N*-D-glucopiranosilamina)

EDTA: ácido etilendiaminotetraacético

HGA: hexameten-1,6-*bis*(*N*-D-glucopiranosilamina)

HII: 1,6-hexilen-*bis*-isatinimina

MA: metilarbutina

MIPA: isopropilamina

MIPOA: isopropanolamina

OCP: *open circuit potential*

PBTCA: ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico

PIB: producto interior bruto

SEM: *scanning electron microscopy*

SEM-EDX: *scanning electron microscopy with energy dispersive X-Ray Spectroscopy*

TEA: trietilamina

TEOA: trietanolamina

## 9 Bibliografía

1. Cushman, A. S., *Journal of the Franklin Institute* **1908**, 165 (2), 111-120.
2. Mohammed, H.; Giuntini, F.; Sadique, M.; Shaw, A.; Bras, A., *Construction and Building Materials* **2022**, 317, 125771.
3. Sedriks, A J. *Corrosion of stainless steel*, 2. edition. United States: N. p. **1996**.
4. Arrhenius, S., *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1887**, 1, 631.
5. BONHOEFFER, K. F., *Corrosion* **1955**, 11 (7), 32-36.
6. Mann, C. A.; Lauer, B. E.; Hultin, C. T., *Industrial & Engineering Chemistry* **1936**, 28 (9), 1048-1051.
7. Hatch, G.; Rice, O., *Industrial & Engineering Chemistry* **1940**, 32 (12), 1572-1579.
8. Rogers, A. H., *Journal (American Water Works Association)* **1940**, 32 (9), 1498-1500.
9. Wippermann, K.; Schultze, J. W.; Kessel, R.; Penninger, J., *Corrosion Science* **1991**, 32 (2), 205-230.
10. Lorenz, W. J.; Heusler, K. E., Anodic dissolution of iron group metals. In *Corrosion mechanisms*, CRC Press: 1987; pp 1-83.
11. Luo, H.; Guan, Y.; Han, K., *Corrosion* **1998**, 54 (9), 721-731.
12. Hackerman, N.; Snavely, E.; Payne, J., *Journal of the Electrochemical Society* **1966**, 113 (7), 677.
13. TrabANELLI, G., Corrosion inhibitors. In *Corrosion mechanisms*, CRC Press: 1987; pp 119-163.
14. McCafferty, E.; Hackerman, N., *Journal of the Electrochemical Society* **1972**, 119 (2), 146.
15. Tsuji, N.; Nozawa, K.; Aramaki, K., *Corrosion Science* **2000**, 42 (9), 1523-1538.
16. Suzuki, T.; Nishihara, H.; Aramaki, K., *Corrosion Science* **1996**, 38 (8), 1223-1234.
17. Duprat, M.; Dabosi, F.; Moran, F.; Rocher, S., *Corrosion* **1981**, 37 (5), 262-266.
18. Bommersbach, P.; Alemany-Dumont, C.; Millet, J. P.; Normand, B., *Electrochimica Acta* **2005**, 51 (6), 1076-1084.
19. Tiu, B. D. B.; Advincula, R. C., *Reactive and Functional Polymers* **2015**, 95, 25-45.
20. Verma, C.; Ebenso, E. E.; Vishal, Y.; M.A.Quraishi, *Journal of Molecular Liquids* **2016**, 224, 1282-1293.
21. Newkome, G. R.; Yao, Z.; Baker, G. R.; Gupta, V. K., *The Journal of Organic Chemistry* **1985**, 50 (11), 2003-2004.
22. Tomalia, D. A.; Fréchet, J. M. J., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, 40 (16), 2719-2728.
23. Rodrigo, A. C.; Rivilla, I.; Pérez-Martínez, F. C.; Monteagudo, S.; Ocaña, V.; Guerra, J.; García-Martínez, J. C.; Merino, S.; Sánchez-Verdú, P.; Ceña, V.; Rodríguez-López, J., *Biomacromolecules* **2011**, 12 (4), 1205-1213.
24. Tomalia, D. A., *Progress in Polymer Science* **2005**, 30 (3), 294-324.
25. M<sup>a</sup> Ángeles Muñoz-Fernández, M. D. G.-A. y; Reguera, R. M., Nanotecnología y Células Dendríticas en el desarrollo de una Vacuna Terapéutica frente al VIH. 2017.
26. Klajnert, B.; Bryszewska, M., *Acta biochimica polonica* **2001**, 48 (1), 199-208.
27. Tomalia, D. A., *Soft Matter* **2010**, 6 (3), 456-474.
28. Buhleier, E.; Wehner, W.; VÖGtle, F., *Synthesis* **1978**, 1978 (02), 155-158.
29. García-Gallego, S.; Franci, G.; Falanga, A.; Gómez, R.; Folliero, V.; Galdiero, S.; De la Mata, F. J.; Galdiero, M., *Molecules* **2017**, 22 (10), 1581.
30. Wörner, C.; Mülhaupt, R., *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, 32 (9), 1306-1308.
31. Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P., *Polymer Journal* **1985**, 17 (1), 117-132.
32. Hawker, C. J.; Fréchet, J. M., *Macromolecules* **1990**, 23 (21), 4726-4729.

33. Grayson, S. M.; Fréchet, J. M., *Chemical reviews* **2001**, 101 (12), 3819-68.
34. Deb, S. K.; Maddux, T. M.; Yu, L., *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119 (38), 9079-9080.
35. Liu, Y.; Bruening, M. L.; Bergbreiter, D. E.; Crooks, R. M., *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, 36 (19), 2114-2116.
36. Khaled, K.; Atta, A.; Abdel-Shafi, N., *adsorption* **2014**, 1, 2.
37. He, Y.; Zhou, Y.; Yang, R.; Ma, L.; Chen, Z., *Russian Journal of Applied Chemistry* **2015**, 88, 1192-1200.
38. Verma, C.; Quraishi, M. A., *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry* **2016**, 8 (1), 104-123.
39. Huang, H.; Yao, Q.; Liu, B.; Shan, N.; Chen, H., *New Journal of Chemistry* **2017**, 41 (20), 12205-12217.
40. Ma, L.; He, Y.; Luo, P.; Zhang, L.; Zhou, Y.; Zhang, L., *Materials and Corrosion* **2018**, 69 (9), 1268-1278.
41. Burtwell, M.; Wilson, M., *Highways* **2002**, 71 (10), 13-15.
42. Mitts, A. E., *Iowa State University*, <https://lib.dr.iastate.edu/rtd/13725> **1943**.
43. Kuhn, R.; Weygand, F., *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1937**, 70 (4), 769-772.
44. Sangwan, R.; Khanam, A.; Mandal, P. K., *European Journal of Organic Chemistry* **2020**, 2020 (37), 5949-5977.
45. Etchison, J. R.; Holland, J. J., *Analytical Biochemistry* **1975**, 66 (1), 87-92.
46. Allen, A.; Kent, P., *Biochemical Journal* **1968**, 107 (4), 589-598.
47. Wipf, P.; Eyer, B. R.; Yamaguchi, Y.; Zhang, F.; Neal, M. D.; Sodhi, C. P.; Good, M.; Branca, M.; Prindle Jr, T.; Lu, P., *Tetrahedron letters* **2015**, 56 (23), 3097-3100.
48. Heidlas, J. E.; Lees, W. J.; Pale, P.; Whitesides, G. M., *The Journal of Organic Chemistry* **1992**, 57 (1), 146-151.
49. Biswas, N. N.; Yu, T. T.; Kimyon, Ö.; Nizalapur, S.; Gardner, C. R.; Manefield, M.; Griffith, R.; Black, D. S.; Kumar, N., *Bioorganic & medicinal chemistry* **2017**, 25 (3), 1183-1194.
50. Costamagna, J.; Barroso, N.; Matsuhira, B.; Villagrán, M., *Inorganica chimica acta* **1998**, 273 (1-2), 191-195.
51. Costamagna, J.; Lillo, L. E.; Matsuhira, B.; Nosedá, M. D.; Villagrán, M., *Carbohydrate research* **2003**, 338 (15), 1535-1542.
52. Emmadi, M.; Kulkarni, S. S., *The Journal of Organic Chemistry* **2011**, 76 (11), 4703-4709.
53. Chang, K.-L.; Zulueta, M. M. L.; Lu, X.-A.; Zhong, Y.-Q.; Hung, S.-C., *The Journal of Organic Chemistry* **2010**, 75 (21), 7424-7427.
54. Liberek, B.; Melcer, A.; Osuch, A.; Wakieć, R.; Milewski, S.; Wiśniewski, A., *Carbohydrate research* **2005**, 340 (11), 1876-1884.
55. Chida, N., *Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan* **2008**, 66 (11), 1105-1115.
56. Bradley, H.; Fitzpatrick, G.; Glass, W. K.; Kunz, H.; Murphy, P. V., *Organic Letters* **2001**, 3 (17), 2629-2632.
57. Sangwan, R.; Javed; Dubey, A.; Mandal, P. K., *ChemistrySelect* **2017**, 2 (17), 4733-4743.
58. Maunier, V.; Boullanger, P.; Lafont, D., *Journal of carbohydrate chemistry* **1997**, 16 (2), 231-235.
59. Bertho, A., *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1930**, 63 (4), 836-843.
60. Tropper, F. D.; Andersson, F. O.; Braun, S.; Roy, R., *Synthesis* **1992**, 1992 (07), 618-620.
61. Salunke, S. B.; Babu, N. S.; Chen, C.-T., *Chemical Communications* **2011**, 47 (37), 10440-10442.
62. Kawabata, H.; Kubo, S.; Hayashi, M., *Carbohydrate Research* **2001**, 333 (2), 153-158.
63. Yadav, J.; Reddy, B.; Rao, C. V.; Chand, P. K.; Prasad, A., *Synlett* **2001**, 2001 (10), 1638-1640.

## 9 Bibliografía

64. Ding, F.; William, R.; Gorityala, B. K.; Ma, J.; Wang, S.; Liu, X.-W., *Tetrahedron Letters* **2010**, *51* (23), 3146-3148.
65. Sorokin, B., *Journal für Praktische Chemie* **1888**, *37* (1), 291-317.
66. Wang, L.; Maniglia, C. A.; Mella, S. L.; Sartorelli, A. C., *Journal of Medicinal Chemistry* **1983**, *26* (9), 1323-1326.
67. Bridiau, N.; Benmansour, M.; Legoy, M. D.; Maugard, T., *Tetrahedron* **2007**, *63* (19), 4178-4183.
68. Tanaka, T.; Nagai, H.; Noguchi, M.; Kobayashi, A.; Shoda, S.-i., *Chemical communications* **2009**, (23), 3378-3379.
69. Tanwer, S.; Shukla, S. K., *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* **2022**, *5*, 100227.
70. Ganjoo, R.; Sharma, S.; Verma, C.; Quraishi, M. A.; Kumar, A., *International Journal of Biological Macromolecules* **2023**, *235*, 123571.
71. Verma, C.; Quraishi, M. A., *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, *446*, 214105.
72. Abdallah, M.; Zaafarany, I.; Al Jahdaly, B., *J Mater Environ Sci* **2016**, *7* (4), 1107-1118.
73. Shukla, S. K.; Singh, A. K.; Ahamad, I.; Quraishi, M., *Materials Letters* **2009**, *63* (9-10), 819-822.
74. Samide, A.; Iacobescu, G. E.; Tutunaru, B.; Grecu, R.; Tigae, C.; Spînu, C., *Coatings* **2017**, *7* (11), 181.
75. Umoren, S. A.; Obot, I. B.; Madhankumar, A.; Gasem, Z. M., *Carbohydrate Polymers* **2015**, *124*, 280-291.
76. Chauhan, D. S.; Mazumder, M. J.; Quraishi, M.; Ansari, K., *International Journal of Biological Macromolecules* **2020**, *158*, 127-138.
77. Ansari, K.; Chauhan, D. S.; Quraishi, M.; Mazumder, M. A.; Singh, A., *International journal of biological macromolecules* **2020**, *144*, 305-315.
78. Chauhan, D. S.; Mazumder, M. J.; Quraishi, M.; Ansari, K.; Suleiman, R., *International journal of biological macromolecules* **2020**, *158*, 231-243.
79. J. A. Puértolas, R. R., M. Castro, Tecnología de los materiales. Modificación de superficies, comportamiento en servicio, uniones, ensayos y selección de materiales. . 2016; Vol. 2, pp 105-124.
80. Baltrenas, P.; Kazlauskienė, A.; Zaveckytė, J., *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* **2006**, *14* (2), 83-88.
81. Puértolas, J.; Ríos, R.; Castro, M., *Síntesis, SA* **2016**.
82. Umoren, S. A.; Solomon, M. M., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, *21*, 81-100.
83. <https://www.rrutc.msm.cam.ac.uk/outreach/articles/the-scanning-electron-microscope>.
84. <https://www.mdpi.com/1999-4915/14/3/648>.
85. Wang, B.-B.; Li, W.-S.; Jia, X.-R.; Gao, M.; Ji, Y.; Zhang, X.; Li, Z.-C.; Jiang, L.; Wei, Y., *Journal of colloid and interface science* **2007**, *314* (1), 289-296.
86. Onyeachu, I.; Chauhan, D.; Ansari, K.; Obot, I.; Quraishi, M.; Alamri, A. H., *New Journal of Chemistry* **2019**, *43* (19), 7282-7293.
87. Brycki, B.; Szulc, A., *Plos one* **2014**, *9* (1), e84936.
88. Tabassum, S.; Afzal, M.; Arjmand, F., *European Journal of Medicinal Chemistry* **2014**, *74*, 694-702.
89. Singh, D. D. N.; Singh, M. M.; Chaudhary, R. S.; Agarwal, C. V., *Journal of Applied Electrochemistry* **1980**, *10* (5), 587-592.
90. Singh, A. K.; Quraishi, M., *International Journal of Electrochemical Science* **2012**, *7* (4), 3222-3241.
91. Yadav, M.; Sharma, U.; Yadav, P., *Egyptian Journal of Petroleum* **2013**, *22* (3), 335-344.
92. Ansari, K.; Quraishi, M., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, *20* (5), 2819-2829.

93. Ansari, K.; Quraishi, M.; Singh, A., *Corrosion Science* **2015**, *95*, 62-70.
94. Panda, S. S.; Jain, N.; Jehan, N.; Bhagat, S.; Jain, S. C., *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2012**, *187* (1), 101-111.
95. Tebbji, K.; Bouabdellah, I.; Aouniti, A.; Hammouti, B.; Oudda, H.; Benkaddour, M.; Ramdani, A., *Materials Letters* **2007**, *61* (3), 799-804.
96. Roque, J. M.; Pandiyan, T.; Cruz, J.; García-Ochoa, E., *Corrosion Science* **2008**, *50* (3), 614-624.
97. DVORETZKY, I.; RICHTER, G. H., *The Journal of Organic Chemistry* **1950**, *15* (6), 1285-1288.
98. Banerjee, I.; Samanta, P. N.; Das, K. K.; Ababei, R.; Kalisz, M.; Girard, A.; Mathoniere, C.; Nethaji, M.; Clérac, R.; Ali, M., *Dalton Transactions* **2013**, *42* (5), 1879-1892.
99. Garai, S.; Garai, S.; Jaisankar, P.; Singh, J. K.; Elango, A., *Corrosion Science* **2012**, *60*, 193-204.
100. Capicciotti, C. J.; Mancini, R. S.; Turner, T. R.; Koyama, T.; Alteen, M. G.; Doshi, M.; Inada, T.; Acker, J. P.; Ben, R. N., *ACS omega* **2016**, *1* (4), 656-662.
101. Wang, J.; Qi, W.; Chen, G., *Chinese Chemical Letters* **2019**, *30* (3), 587-591.
102. Acker, J. P.; Capicciotti, C. J.; Kurach, J. D.; Turner, T. R.; Mancini, R. S.; Ben, R. N., *Transfusion Medicine Reviews* **2015**, *4* (29), 277.
103. Garcia Serrada, C., Vara Pazos, E., Additive Anticorrosive Composition for De-icing and Anti-freezing Products, Product Comprising Same and Method for the Preparation Thereof. Construcciones y Obras Llorente SA. WO 2017/017295 A1., **2017**.
104. Denison, I. A.; Romanoff, M., *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1952**, *49* (5), 299-316.
105. Karthick, S.; Muralidharan, S.; Saraswathy, V., *Arabian Journal of Chemistry* **2020**, *13* (1), 3301-3318.
106. Padilla, V.; Ghods, P.; Alfantazi, A., *Construction and Building Materials* **2013**, *40*, 908-918.
107. Hosking, N. C.; Ström, M. A.; Shipway, P. H.; Rudd, C. D., *Corrosion Science* **2007**, *49* (9), 3669-3695.
108. Kawafuku, J.; Katoh, J.; Toyama, M.; Ikeda, K.; Nishimoto, H.; Satoh, H. *Properties of zinc alloy coated steel sheets obtained by continuous vapor deposition pilot-line*; 0148-7191; SAE Technical Paper: 1991.
109. Hatamzad, M.; Polanco Pinerez, G. C.; Casselgren, J., *Applied Sciences* **2022**, *12* (7), 3508.
110. Ebenso, E. E.; Oguzie, E. E., *Materials Letters* **2005**, *59* (17), 2163-2165.
111. Maxwell, G., *Synthetic nitrogen products: a practical guide to the products and processes*. Springer Science & Business Media: 2004.
112. Micskei, K., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1987**, (1), 255.
113. Yang, B. Y.; Montgomery, R., *Bioresource technology* **2003**, *90* (3), 265-273.
114. [https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/aqueous\\_corrosion/tafel\\_plot.php](https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/aqueous_corrosion/tafel_plot.php).
115. Mourya, P.; Singh, P.; Rastogi, R. B.; Singh, M. M., *Applied Surface Science* **2016**, *380*, 141-150.
116. Stern, M.; Geaby, A. L., *Journal of The Electrochemical Society* **1957**, *104* (1), 56.
117. Chappelow, C. C.; McElroy, A. D.; Blackburn, R. R.; Darwin, D.; de Noyelles, F. G.; Locke Jr, C. E. *Handbook of test methods for evaluating chemical deicers*; Strategic Highway Research Program: 1992.
118. Perrin, D. D.; Armarego, W. L.; Perrin, D. R., *Purification of laboratory chemicals*. 1988.
119. Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; White, H. S., *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons: 2022.
120. Li, B.; Li, Y.; Tomkiewicz-Raulet, C.; Dao, P.; Lietha, D.; Yen-Pon, E.; Du, Z.; Coumoul, X.; Garbay, C.; Etheve-Quellejeu, M.; Chen, H., *Journal of Medicinal Chemistry* **2020**, *63* (21), 12707-12724.
121. Li, X.; Zhang, Q.; Zhang, X., *Chemical Communications* **2021**, *58* (1), 104-107.

## 10 Divulgación de resultados

Los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral cuyo título versa “Síntesis y aplicación de compuestos con potencial efecto inhibidor de la corrosión de acero”, ha sido utilizada para las siguientes actividades de divulgación científica:

- Publicación de un artículo “Addition of amines to molasses and lees as corrosion inhibitors in sustainable de-icing materials”, en la revista internacional “Sustainable Chemistry and Pharmacy” (<https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100789>) de la prestigiosa editorial Elsevier y que se encuentra en el primer cuartil (año 2022) dentro de la categoría "Environmental Sciences" de la base de datos Web of Science y con un índice de impacto 6.0.

Adicionalmente, este trabajo de tesis, ha sido expuesto como póster, con el título “Carreteras de inviernos constantes y un futuro rentable” en el congreso “II Encuentro de Jóvenes Investigadores de la Universidad de Valladolid” organizado por la Escuela de Doctorado y celebrado el 23 de junio de 2022.

Finalmente, esta tesis ha sido el objeto final de la colaboración público-privada entre la Universidad de Valladolid y la empresa COLLOSA. Esta fructífera interacción ha dado lugar a la consecución del premio de investigación del consejo social “Modalidad de empresas e instituciones”, en la edición del 2020 para la empresa COLLOSA.