

Valorización de residuos domiciliarios: su empleo como anticorrosivos para la protección de aluminio

Recovery of household waste: its use as anticorrosive agents to aluminum protection

CHRISTIAN BYRNE^{1 y 2}
c.byrne@cidepint.ing.unlp.edu.ar
ORCID 0000-0003-0813-9157

ORIANA D'ALESSANDRO^{1 y 2}
o.dalessandro@cidepint.ing.unlp.edu.ar
ORCID 0000-0001-7096-5527

¹Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata

²Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CICPBA-CONICET

Recibido: 15-10-2023

Aceptado: 22-02-2024

Publicado: 03-12-2024

RESUMEN

Con el fin de disminuir el impacto socio ambiental de las pinturas anticorrosivas se han sustituido los pigmentos y aditivos anticorrosivos tradicionales por otros amigables con el medio ambiente. Entre estos se encuentran los extractos acuosos de especies vegetales. Los restos de TÉ, CAFÉ y YERBA son residuos domiciliarios pertenecientes a la fracción compostable y han sido utilizados como material de partida para la obtención de un segundo extracto acuoso con capacidad anticorrosiva. Esta forma de trabajo basada en los principios de la economía circular, nos permitió obtener extractos inhibidores de la corrosión para la protección del aluminio AA 1050.

Las propiedades anticorrosivas de los extractos inhibidores se estudiaron mediante curvas de polarización potenciodinámicas en medio NaCl 0,1 M. Las eficiencias inhibitoras obtenidas resultaron más que aceptables. Un análisis a ojo desnudo de los electrodos de trabajo permitió observar el efecto protector de los extractos, en contraste con la clara formación de productos de corrosión en la muestra sin inhibidor. Se seleccionó el extracto de yerba por presentar la mayor eficiencia inhibitora, y se encontró que el mismo modifica el potencial de corrosión del aluminio hacia valores más positivos. El estudio MEB-EDS evidenció la mayor relación Al/O y la ausencia de Cl en la superficie para la muestra con inhibidor. Finalmente, se realizó una prueba de compatibilidad entre los componentes de una imprimación y el extracto, obteniendo muy buenos resultados a escala de laboratorio.

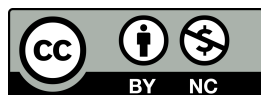
PALABRAS CLAVE: AA 1050, residuos, té, café, yerba, extractos, corrosión, imprimación.

ABSTRACT

In order to reduce the socio-environmental impact of anticorrosive paints, traditional anticorrosive pigments and additives have been replaced with other environmentally friendly ones. Among these are aqueous extracts of plant species. TEA, COFFEE and YERBA wastes are household waste belonging to the compostable fraction and have been used as starting material to obtain a second aqueous extract with anticorrosive capacity. This way of work, based on the principles of the circular economy, allowed us to obtain corrosion-inhibitors extracts for the protection of AA 1050 aluminum.

The anticorrosive properties of the inhibitor extracts were studied by potentiodynamic polarization curves in NaCl 0,1 M medium. The inhibitory efficiencies obtained were more than acceptable. A naked eye analysis of the working electrodes allowed us to observe the protective effect of the extracts, in contrast with the clear formation of corrosion products in the sample without inhibitors. The yerba extract was selected for presenting the highest inhibitory efficiency, and it was found that it modifies the corrosion potential of aluminum towards more positive values. The SEM-EDS study showed the highest Al/O ratio and the absence of Cl on the surface for the sample with inhibitor. Finally, a compatibility test was carried out between the components of a primer and the extract, obtaining very good results in the laboratory.

KEYWORDS: AA1050, waste, tea, coffee, yerba, extracts, corrosion, primer.



Novedad u originalidad local en el conocimiento

El aluminio y sus aleaciones deben su alta resistencia a la corrosión a una delgada

capa nativa de óxido. Si bien esta capa pasiva y protectora es estable entre valores de pH 4 y 9, es susceptible a la corrosión por picaduras inducida por los iones cloruro, la que da lugar a la aparición de agujeros y cavidades de formas irregulares en la superficie del metal (Wysocka et al., 2018). Es por esta razón que se adicionan inhibidores de la corrosión (inorgánicos, orgánicos o híbridos), sustancias que agregadas en pequeñas concentraciones al medio corrosivo reducen la velocidad de corrosión metálica (Ma, 2022). Debido a la tendencia mundial a reemplazar los tóxicos inhibidores tradicionales por otros amigables con el medio ambiente, se han empezado a utilizar como inhibidores de la corrosión metálica extractos de varias especies vegetales (Popoola, 2019; Eddy, 2022; Byrne, D'Alessandro y Deyá, 2022). Estas especies son fuente de glicósidos naturales, los cuales presentan en su estructura heteroátomos (S, O, N) y/o anillos bencénicos, todos con densidad electrónica elevada que puede interactuar fuertemente con los centros metálicos de la superficie, formando una película protectora y resistente al posterior ataque del oxígeno y del agua (Dariva y Galio, 2014). Enmarcados en el concepto de economía circular, los materiales y productos deben mantenerse en el ciclo tanto como sea posible, lo que puede lograrse convirtiendo los desechos en recursos para otros procesos (Castellet-Viciano, Hernández-Chover y Hernández-Sancho, 2022). Por esta razón, se propone la revalorización de residuos domiciliarios compostables y su incorporación a un potencial desarrollo productivo, dado que se presenta la incorporación de un residuo a una imprimación, un nuevo producto con potencial de comercialización.

Grado de relevancia

El aluminio es un material considerado sustentable porque la mayoría de los productos pueden ser reciclados repetidamente sin que el metal pierda su calidad y propiedades. En la producción de este metal se distingue el aluminio primario del elaborado. El aluminio

primario se obtiene mediante dos procesos consecutivos, el Bayer (producción de alúmina a partir de bauxita) y el Hall-Heroult (reducción electrolítica de la alúmina) (Taberreaux y Peterson, 2014). La aleación de aluminio obtenida es identificada según el grado de impurezas presentes, la serie 1xxx es 99% aluminio. Los productos primarios de aluminio de esta serie pueden ser barros de extrusión, placas para laminación, alambros o lingotes de aluminio puro, los cuales son utilizados en las industrias de la construcción, automotriz, menaje, embalaje, cables y envases. Mientras que en la categoría elaborados se encuentran los productos de laminación como foil, chapas y rollos laminados en frío y planchas laminadas en caliente, los cuales son utilizados en packaging de una gran cantidad de productos alimenticios y medicamentos, carrocías de ómnibus, línea blanca, cosméticos, fabricación de maquinaria y transporte (<https://aluar.com.ar/seccion/divisi-n-primario/4/8>).

Las diferentes industrias proveen los productos finales pintados electrolíticamente (anodizados con tinte) o recubiertos con alguna película polimérica protectora. En los casos en los que este recubrimiento se daña, mecánica o químicamente, el metal es susceptible a la corrosión y cuando el ambiente es agresivo, la capa de óxido se daña, permitiendo que el proceso de corrosión continúe indefinidamente provocando pérdidas económicas.

Grado de pertinencia

En Argentina la Ley 25.916 establece el presupuesto mínimo para la gestión integral de residuos domiciliarios. Se consideran residuos domiciliarios a aquellos elementos, objetos o sustancias que como consecuencia de los procesos de consumo y desarrollo de actividades humanas son desechados y/o abandonados. Los objetivos de esta Ley son lograr un adecuado y racional manejo de estos residuos, promover la valorización de los mismos, minimizar los impactos negativos que estos puedan producir sobre el ambiente, y lograr la minimización de los residuos con destino a disposición final.

El Anexo I de esta Ley establece una jerarquía para la gestión integral de este tipo de residuos: minimización, reutilización, recupero,

tratamiento y disposición final. Por otra parte, el Anexo II presenta el código unificado de colores y clase de residuos. Los residuos orgánicos valorizables, restos de alimentos como cáscaras de fruta y verdura, yerba, té y café, residuos vegetales no voluminosos como hojas secas y ramas son identificados con el color marrón (Decreto 779/2022).

Estos residuos pertenecientes a la fracción compostable, no contando con políticas públicas de compostaje centralizado que promuevan la producción agrícola local, suelen ser descartados en cada domicilio en la bolsa común sin ningún aprovechamiento.

Grado de demanda

Los residuos domiciliarios compostables son los que se generan por la actividad humana en casas, comercios, etc. La Ley de residuos domiciliarios tiene como objetivos proteger el ambiente y la calidad de vida de la población, valorizar los residuos por medio del reciclaje y reducir los impactos negativos que los residuos puedan producir en el ambiente. Como en la actualidad no se cuenta con mecanismos de compostaje centralizados, este tipo de residuos son descartados incumpliendo uno de los objetivos de la Ley.

En este trabajo se presenta la utilización de residuos de té, café y yerba como inhibidores de la corrosión para la protección de la aleación aluminio AA1050 y su potencial incorporación a una imprimación, una pintura de bajo espesor que puede actuar como protección temporaria y/o como promotora de adhesión de la siguiente capa de pintura.

Desarrollo del producto

Caracterización del material de partida

Los materiales de partida utilizados fueron saquitos de TÉ, CAFÉ y YERBA comercializados en la actualidad en Argentina.

El té negro proviene de la especie *Camellia sinensis*. El producto se obtiene por marchitado (proceso de secado natural o en horno hasta 35°C), enrollado (corte de la hoja en presencia de oxígeno promoviendo la

activación química), fermentado completo (oxidación de polifenoles por la acción del oxígeno y la polifenoloxidasas), secado (secador de aire caliente desde 55°C) y selección por tamaño (tamización entre 10 y 20 Mesh) (Kumar et al., 2013). Durante el proceso se obtienen polifenoles oligoméricos (teaflavinas) y polifenoles poliméricos (tearubiginas) (Nagini y Murugan, 2013).

El café torrado proviene de dos especies, *Coffea arabica* L y *Coffea canephora*. El producto se obtiene por secado (evaporación de agua y eliminación de compuestos orgánicos volátiles), tostado (se agrega azúcar blanca, la cual queda completamente quemada y adherida a los granos, otorgándoles un color brillante y negruzco a los mismos) y enfriamiento (detiene las reacciones químicas que otorgan las propiedades de la bebida) (Ludwig et al., 2013). El componente característico es la cafeína, un metabolito secundario (Oestreich-Janzen, 2016).

La yerba mate se obtiene a partir de la especie *Ilex paraguariensis*. Su producción consta de las etapas de cosecha (recolección de tallos y hojas), secado en horno (inactiva las enzimas oxidativas, retarda la descomposición natural y preserva las propiedades sensoriales), estacionamiento (el producto seco se coloca en cámaras durante un año) y tamizado (separación de las ramitas de las hojas para volver a mezclarlas en proporciones específicas) (Gawron-Gzella, Chanaj-Kaczmarek & Cielecka-Piontek, 2021). Los componentes principales son la cafeína, la teobromina y varios polifenoles (Souza, 2021).

Los compuestos mencionados (teaflavinas, tearrubiginas, cafeína y teobromina), poseen en su estructura heterociclos, grupos carbonilos, oxhidrilos e insaturaciones, lo que indica una potencial adsorción sobre la superficie metálica.

En la Figura 1 se presentan las fotografías tomadas con el microscopio estereoscópico Leica S 8 APO y la cámara digital Leica modelo MC 170 HD con una magnificación 10x del contenido de cada uno de los saquitos. Se observa un grado de molienda gruesa (800-1200 µm) para los tres productos.

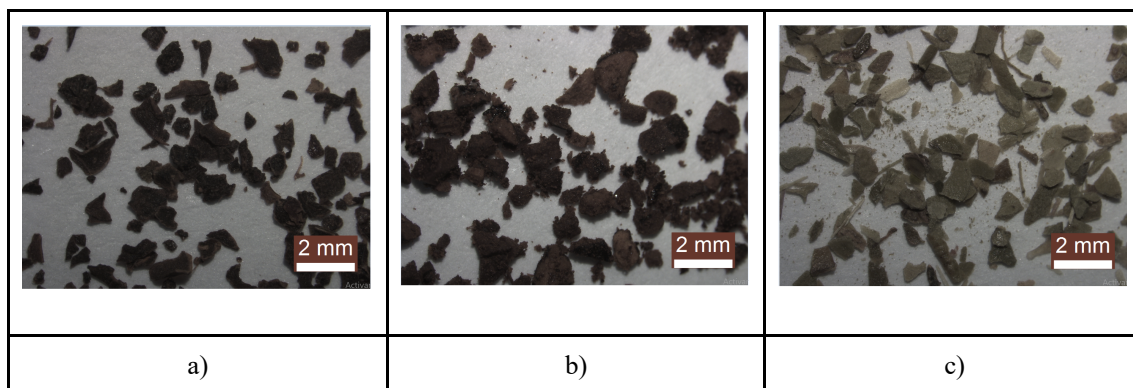


Figura 1: a) muestra TÉ, b) muestra CAFÉ y c) muestra YERBA
Figure 1: a) TEA sample, b) COFFEE sample and c) YERBA sample

Obtención del residuo y del extracto del residuo

En una primera instancia se realizaron las infusiones colocando tres saquitos de TÉ (6 g), un saquito de CAFÉ (5 g) o dos saquitos de YERBA (6 g) en un vaso de precipitados en contacto con 200 ml de agua potable a 80°C durante 5 minutos. De esta manera se obtuvieron los residuos domiciliarios compostables, los saquitos TÉ, CAFÉ y YERBA que serían descartados. Luego los saquitos (previamente escurridos) se pusieron en un vaso de precipitados en contacto con 200 ml de una solución de NaCl 0,1 M durante 30 minutos, obteniéndose los extractos acuosos a ensayar.

Caracterización de las propiedades anticorrosivas del extracto del residuo

La capacidad inhibidora sobre la corrosión del aluminio de los extractos acuosos de los residuos de TÉ, CAFÉ y YERBA se evaluó mediante curvas de polarización potenciodinámica luego de 5 horas de contacto con agitación mecánica constante a 300 rpm, seleccionando un rango de barrido de ± 20 mV a partir del potencial a circuito abierto y utilizando una velocidad de barrido de $0,25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. La celda utilizada estuvo constituida por un electrodo de aluminio AA1050 de 1 cm^2 de área expuesta como electrodo de trabajo, un electrodo de Pt como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl saturado como electrodo de referencia. Los electrodos de trabajo fueron pulidos con lijas "al agua" (con alúmina como

mineral abrasivo y con número de granos 220, 320, 400 y 600) mojadas con alcohol etílico. Luego fueron limpiados con un algodón embebido con el mismo alcohol, secados al aire (5 min, 20°C) y utilizados inmediatamente. El ensayo BLANCO se realizó con NaCl 0,1 M en ausencia de extractos.

Los valores de corriente de corrosión (I_c) se obtuvieron por extrapolación de las regiones lineales catódica y anódica de cada curva de polarización potenciodinámica. La eficiencia inhibidora EI% para los distintos extractos se calculó según la Ecuación 1:

$$EI(\%) = 100 \cdot (I_0 - I) / I_0$$

en donde I_0 indica la I_c del BLANCO, mientras que I es la I_c de la muestra correspondiente.

Las curvas de polarización potenciodinámica se muestran en la Figura 2. Tomando como referencia la curva correspondiente a la solución BLANCO, se observa que ambas ramas de la curva de polarización se desplazan hacia valores de corriente más bajos en presencia de los extractos de los residuos, indicando una reducción en la velocidad de corrosión del aluminio. La disminución más marcada se observa en presencia del extracto YERBA.

La determinación de las respectivas corrientes de corrosión a partir de estas curvas permite calcular una eficiencia inhibidora de la corrosión de un 83, 94 y 97% para los extractos de residuos de TÉ, CAFÉ y YERBA, respectivamente.

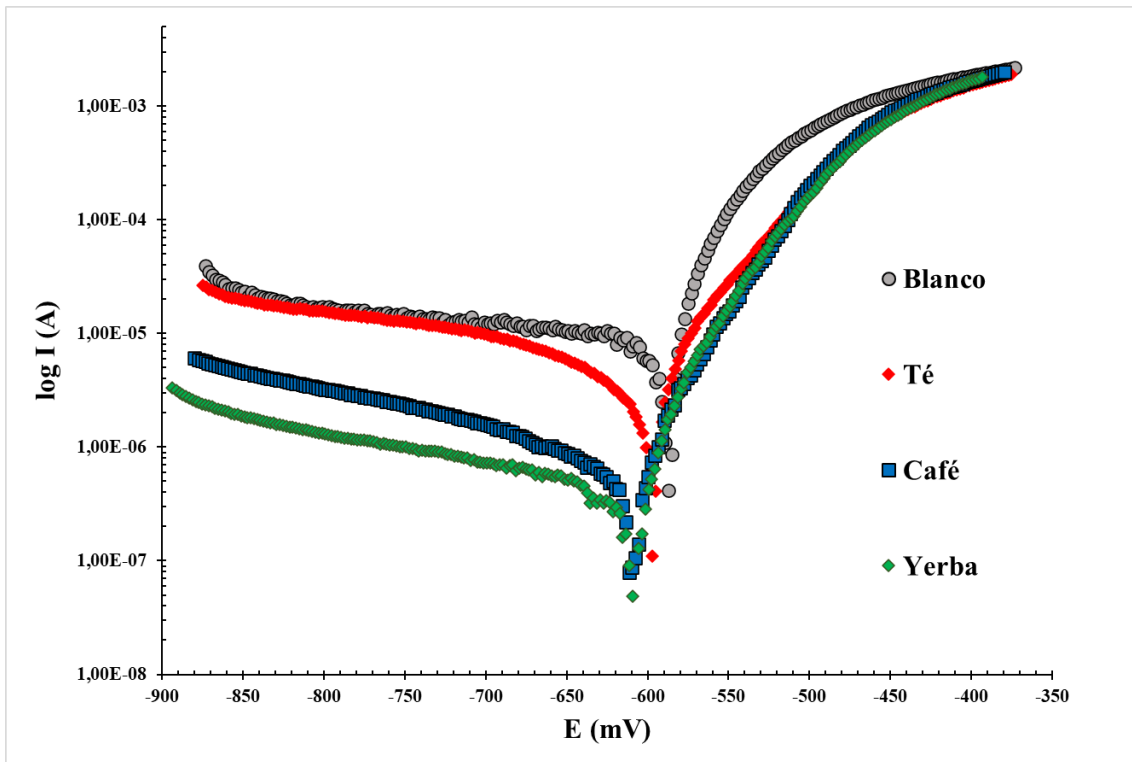


Figura 2. Curvas de polarización potenciodinámica.
Figure 2. Potentiodynamic polarization curves.

En la Figura 3 se presentan las fotografías de los electrodos de trabajo luego de las 5 horas de ensayo, donde se observa la formación de productos de corrosión en la muestra

BLANCO, la adhesión de extracto en la muestra TÉ, y una superficie libre de óxido y homogénea para las muestras CAFÉ y YERBA.

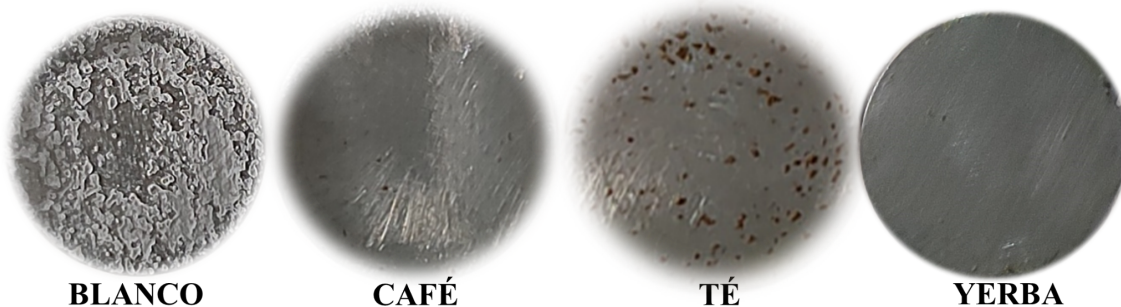


Figura 3. Fotografías de las superficies de electrodos de aluminio expuestos durante 5 horas a una solución de NaCl 0,1 M en ausencia (blanco) o presencia de los distintos extractos.
Figure 3. Photographs of aluminum electrode surfaces exposed for 5 hours to a 0.1 M NaCl solution in the absence (blank) or presence of the different extracts.

Dado que el extracto del residuo YERBA presentó la mayor eficiencia inhibitoria, el mismo se utilizó para hacer estudios adicionales.

En primer lugar, se estudió la variación del potencial de corrosión en función del tiempo para electrodos de aluminio expuestos al

medio corrosivo NaCl 0,1 M en presencia y ausencia de este extracto. Los resultados se presentan en la Figura 4, en donde puede observarse que la presencia del extracto da lugar a un desplazamiento del potencial hacia valores más nobles.

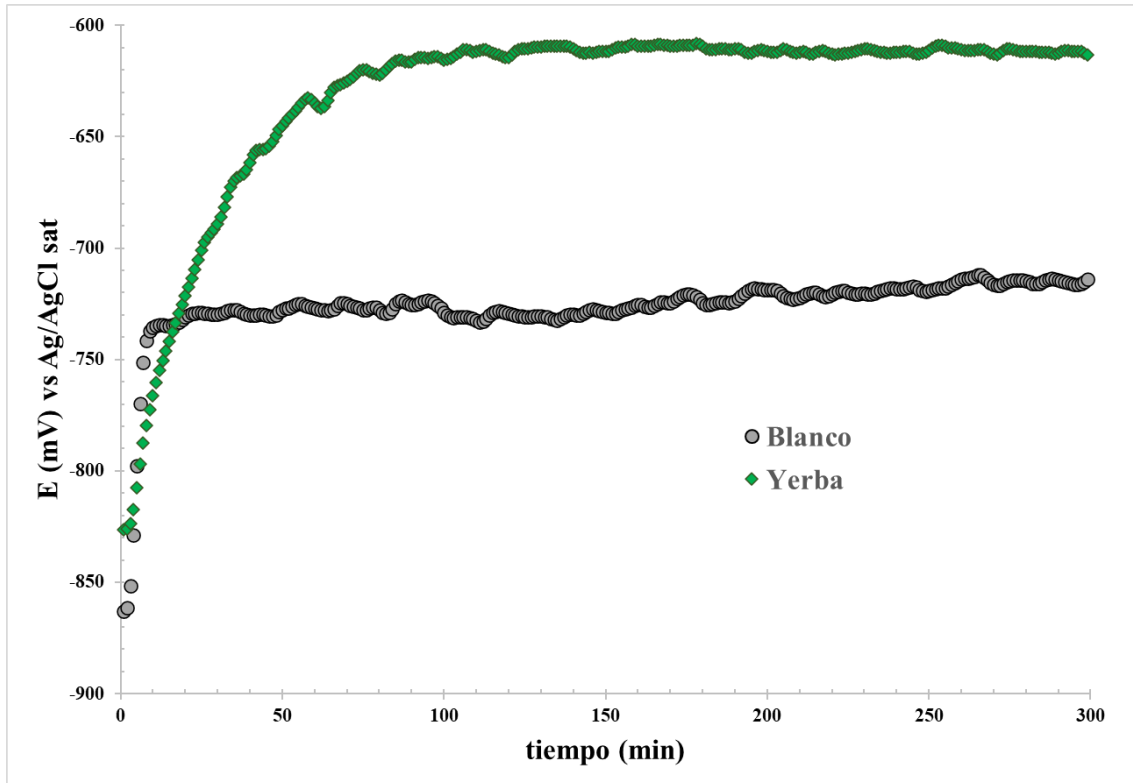


Figura 4. Curvas de potencial de corrosión en función del tiempo.
Figure 4. Corrosion potential curves as a function of time.

Por otro lado, una vez transcurridas las 5 horas de inmersión, los electrodos de aluminio utilizados en los ensayos de potencial de corrosión se enjuagaron con agua destilada y se secaron a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ y $70 \pm 5\%$ de humedad relativa. Luego se cortó con sierra el extremo de cada electrodo y se conservó en desecador. Finalmente se estudió la microestructura de la superficie expuesta mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y su composición elemental se obtuvo por medio de una microsonda de rayos X dispersiva en energía (EDS), utilizando un método de análisis cuantitativo sin patrones (denominado análisis "standardless"). El equipamiento utilizado fue un Microscopio FEI, modelo Quanta 200 y un microanalizador dispersivo en energía marca EDAX con detector Apollo 40.

Los resultados se presentan en la Figura 6. La micrografía MEB de la superficie del aluminio 1050 luego de 5 horas de inmersión en una solución de NaCl 0,1 M sin adición del extracto muestra una superficie donde las rayas de lijado son difíciles de visualizar, debido a la extensa acumulación de productos de

corrosión. Algunos de estos productos muestran una morfología típica de partículas coloidales con una fuerte tendencia a aglomerarse en racimos. El espectro EDS indica que los productos de corrosión están compuestos principalmente por Al y O, lo que confirma la presencia de hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio. Además, el análisis EDS también identifica la presencia de cloro, lo que indica la existencia de compuestos clorurados adsorbidos en la superficie del metal. En presencia del extracto YERBA, la superficie del aluminio luego de las 5 horas de exposición al medio corrosivo es totalmente diferente, ya que las rayas de lijado son visibles y no hay evidencia de formación de productos de corrosión. Esto también se evidencia por la mayor relación Al/O en presencia del extracto, lo que indica una menor formación de productos de corrosión oxigenados. La presencia de C indicaría la formación de una capa protectora de naturaleza orgánica. No se detectó la presencia de Cl en la superficie expuesta, lo que sugiere la protección de dicha capa frente al ataque corrosivo inducido por el cloruro.

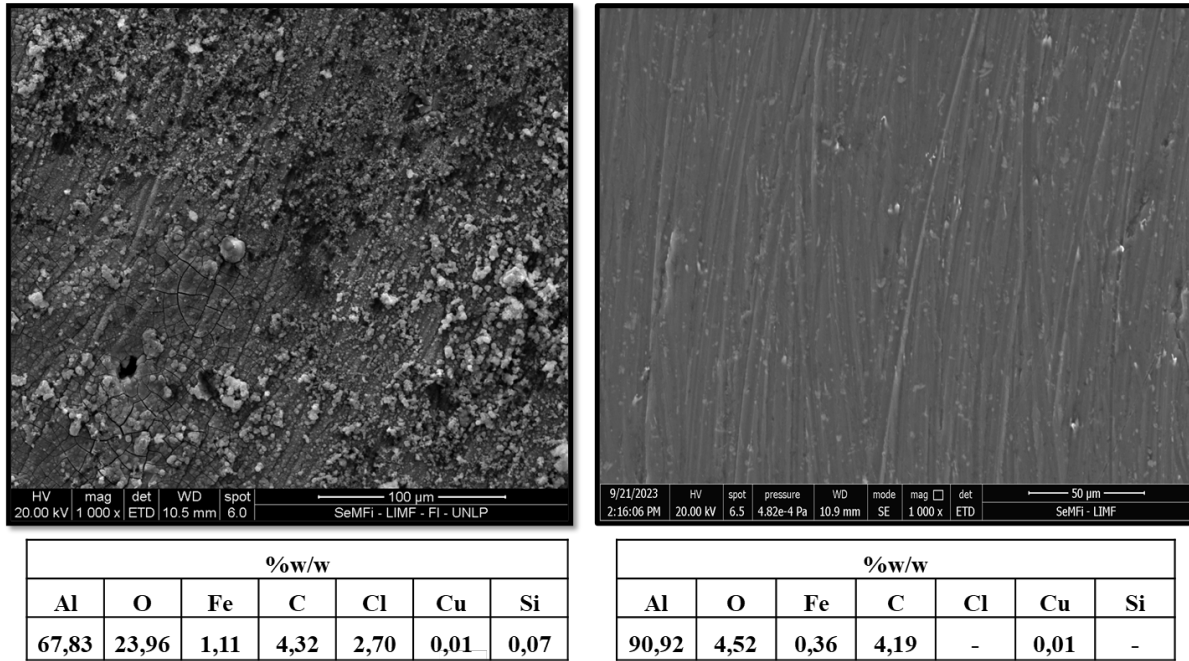


Figura 4. Arriba: Micrografías electrónicas de barrido de la superficie del aluminio expuesto durante 5 horas a una solución de NaCl 0,1 M. Izquierda: sin agregado adicional (blanco). Derecha: en presencia de extracto YERBA. Abajo: Composición elemental de dichas superficies de acuerdo al análisis por EDS.

Figure 4. Top: Scanning electron micrographs of the aluminum surface exposed for 5 hours to a 0.1 M NaCl solution. Left: without additional additive (blank). Right: in the presence of YERBA extract. Below: Elemental composition of these surfaces according to EDS analysis.

Prueba de compatibilidad entre componentes de la imprimación

Las imprimaciones son pinturas de bajo espesor y sus funciones son la protección temporaria y la promoción de adhesión de la siguiente capa de pintura. Estos recubrimientos constan de dos partes, que son mezcladas en una proporción 4:1 al momento de ser aplicados. En una formulación típica los componentes de la parte A son una resina polivinil butiral, talco, negro de humo, butanol, isopropanol y agua; mientras que la parte B contiene ácido cítrico, agua e isopropanol (D'Alessandro et al., 2018). La preparación de ambas partes se realiza en un molino de bolas en la planta piloto, para obtener 250 ml de pintura.

En este caso se realizó la prueba de compatibilidad en escala de laboratorio (unos pocos ml) reemplazando el agua por el extracto del residuo YERBA, obteniéndose muy buenos resultados.

Por lo tanto, los extractos de residuos de infusiones podrían ser utilizados como aditivos en

la formulación de imprimaciones para la protección del aluminio, impulsando el desarrollo de nuevas tecnologías en el campo de las pinturas. Además, este nuevo residuo aún posee propiedades compostables y podría ser recuperado nuevamente mediante un sistema de compostaje centralizado o no.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y a la Comisión de Investigaciones Científicas de Buenos Aires (CICPBA).

Referencias bibliográficas

- Byrne, C., D'Alessandro, O. y Deyá, C. (2022). Tannins as interphase corrosion inhibitors for aluminum in near-neutral chloride solutions. *Materials and Corrosion*, 73, 798-810. <https://doi.org/10.1002/maco.202112765>
- Castellet-Viciano, L., Hernández-Chover, V. y Hernández-Sancho, F. (2022). The benefits of circular economy strategies in urban water facilities. *Science of The Total Environment*, 844, 157-172. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157172>
- D'Alessandro, O., Selmi, G.J., Deyá, C., Di Sarli, A. y Romagnoli, R. (2018). Lanthanum Derivative from "Tara" Tannin for Steel Temporary Protection. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57 (9), 3215-3226. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03317>
- Dariva, C.G. y Galio, A.F. (2014). Chap. 16 Corrosion Inhibitors-Principles, Mechanisms and Applications. En M. Aliofkhazraei (Ed.), *Developments in Corrosion Protection* (pp. 365-379). Intech Open.
- Eddy N.O., Ibok U.J., Garg R., Garg R., Iqbal A., Amin M., Mustafa F., Egilmez M. y Galal A.M. (2022). A Brief Review on Fruit and Vegetable Extracts as Corrosion Inhibitors in Acidic Environments. *Molecules*, 27, 2991. <https://doi.org/10.3390/molecules27092991>
- Gawron-Gzella, A., Chanaj-Kaczmarek, J. y Cielecka-Piontek, J. (2021). Yerba Mate-A Long but Current History. *Nutrients*, 13 (11), 3706. <https://doi.org/10.3390/nu13113706>
- Kumar, R.S.S., Murugesan, S., Kottur, G. y Gyamfi, D. (2013). Chap. 4: Black Tea: The Plants, Processing/ Manufacturing and Production. En V.R. Preedy (Ed.), *Tea in Health and Disease Prevention* (pp. 41-57). Elsevier.
- Ludwig, I.A., Bravo, J.M., De Peña, P. y Cid, C. (2013). Effect of sugar addition (torrefacto) during roasting process on antioxidant capacity and phenolics of coffee. *LWT - Food Science and Technology*, 51 (2), 553-559. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.12.010>
- Ma, I.A.W., Ammar, S., Kumar, S.S.A., Ramesh, K. & Ramesh S. (2022). A concise review on corrosion inhibitors: types, mechanisms and electrochemical evaluation studies, *Journal of Coatings Technology and Research*, 19 (1), 241-268. <https://doi.org/10.1007/s11998-021-00547-0>
- Oestreich-Janzen, S. (2016). Caffeine: Characterization and Properties. En Caballero B., Finnglas P.M. y Toldra F. (Ed.), *Encyclopedia of food and health* (pp. 556-572). Elsevier.
- Popoola, L.T. (2019). Organic green corrosion inhibitors (OGCIs): a critical review, *Corrosion Reviews*, 37 (2), 71-102. <https://doi.org/10.1515/correv-2018-0058>
- República Argentina (2004). Ley 25916, <https://www.argentina.gob.ar/normativa/nacional/ley-25916-98327/texto>
- República Argentina (2022). Gestión de residuos domiciliarios Decreto 779/2022. *Boletín Oficial de la República Argentina*. <https://www.boletinoficial.gob.ar/detalleAviso/primera/276572/20221128>
- Nagini, S. y Murugan, R. S. (2013). Chap 62: Cancer Chemoprevention by Black Tea Polyphenols: Emerging Evidence and Molecular Targets. En V.R. Preedy (Ed.), *Tea in Health and Disease Prevention* (pp. 737-750). Elsevier.
- Souza, M.C., Silva, L.C., Chaves, J.O., Salvador, M.P., Sanches, V.L., da Cunha, D.T., Foster Carneiro, T. y Rostagno, M.A. (2021). Simultaneous extraction and separation of compounds from mate (*Ilex paraguariensis*) leaves by pressurized liquid extraction coupled with solid-phase extraction and in-line UV detection. *Food Chemistry: Molecular Sciences*, 2, 100008. <https://doi.org/10.1016/j.fochms.2020.100008>
- Tabereaux, A.T. y Peterson, R.D. (2014). Chap. 2.5 Aluminum Production. En S. Seetharaman (Ed.), *Treatise on Process Metallurgy* (pp. 839-917). Elsevier.
- Wysocka, J., Cieslik, M., Krakowiak, S. y Ryl, J. (2018). Carboxylic acids as efficient corrosion inhibitors of aluminium alloys in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 289, 175-192. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.070>