

UNIVERSIDAD DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA



**DESARROLLOS TECNOLÓGICOS EN EL
PRETRATAMIENTO QUÍMICO DE PIEZAS
DE ACERO LAMINADO PARA UN
POSTERIOR PROCESO DE PINTADO EN
POLVO ELECTROSTÁTICO**

TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

Para optar el grado de bachiller en Ingeniería Química

Autor:

Roberto Fernando Milla-León Rodríguez (ORCID: 0000-0001-8833-458X)

Asesora:

Patricia Araujo Pantoja (ORCID: 0000-0002-6653-5900)

Lima – Perú

2020

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	5
ABSTRACT	6
INTRODUCCIÓN	7
CAPÍTULO I: OBJETIVOS	8
1.1 General	8
1.2 Específicos.....	8
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO.....	9
2.1 Pintado electrostático	9
2.2 Pretratamiento de los metales.....	11
CAPÍTULO III: ESTADO DEL ARTE.....	13
3.1 Desengrasado.....	13
3.2 Enjuague.....	17
3.3 Fosfatado	18
3.4 Sellado.....	21
CONCLUSIONES.....	23
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	24

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Diferencias de características ofrecidas por el fosfatado de hierro y fosfatado de zinc. Fuente: Elaboración Propia. Adaptado de [24]	20
---	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Etapas del proceso en una línea de pintado. Adaptado de fuente: [22]	12
Figura 2: Proceso de pretratamiento típico para el acero de 4 estaciones. Fuente: Elaboración propia	12
Figura 3: Esquema básico de una cámara de desengrasado por vapor. Fuente [26]	13
Figura 4: Evolución de la producción de solventes clorinados. Fuente [26]	14

RESUMEN

La industria metal-mecánica tiene un factor muy importante en los productos terminados: el acabado metálico para prevenir la corrosión. El buen recubrimiento de una pieza metálica garantizará su durabilidad y dará la estética al producto final. Un método que ha ganado mucha presencia en el mercado en los últimos años es el pintado en polvo, debido a su casi nula emisión de componentes volátiles orgánicos, menor consumo energético y por brindar mayor protección ante la corrosión, en comparación al pintado en líquido tradicional.

Las líneas de pintura en polvo cuentan con un proceso de pretratamiento con el fin de garantizar una buena adherencia entre la pintura y el sustrato metálico. Ante fallas en el proceso, se tendrán problemas de calidad, tales como falta de adherencia o defectos estéticos como *pinholes*, cráteres, sangrado, piel de naranja, entre otros. Además, se perderá durabilidad (desprendimiento del recubrimiento), lo cual se expresará eventualmente como corrosión. Es por ello, que las etapas del pretratamiento para la preparación de la superficie son cruciales en esta industria.

Para el acero se suele seguir un proceso de pretratamiento de 4 etapas: desengrasado, enjuague, fosfatado y sellado que involucran un consumo de materia prima (agua para el enjuague y varios insumos químicos para el resto de las etapas). Los insumos forman una parte considerable de los costos operativos en las líneas de pintura en polvo, por ello es necesario comprender a detalle el funcionamiento de las diferentes etapas de pretratamiento.

Palabras clave: pintura en polvo, pretratamiento químico, desengrasado, enjuague, fosfatado, sellado

ABSTRACT

TECHNOLOGICAL DEVELOPMENTS IN THE CHEMICAL PRETREATMENT OF LAMINATED STEEL FOR AN ELECTROSTATIC POWDER COATING PROCESS

The metalworking industry has a very important factor regarding the final product: the coating applied to prevent rusting. The good coating applied will guarantee durability and give good appearance to the metallic piece. A method that has gained a lot of presence in the market in the last years is powder coating, because of its almost null emission of volatile organic compounds, less energy consumption and more protection against corrosion in comparison with the traditional liquid coating.

Powder coating lines have a pretreatment process that aims to guarantee adherence. If there are failures in the pretreatment process, quality problems such as lack of adherence or esthetical defects pinholes, craters, bleeding, orange bleeding, among others will arise. Also durability will be lost (paint peeling), which will eventually be expressed as corrosion. Therefore, pretreatment stages for surface preparation are crucial for the industry.

Steel usually follows a 4 stage pretreatment process: degreasing, rinsing, phosphating and sealing. This stages involve a raw material consumption (water for rinsing and many chemicals for the others). Raw materials form an important part on the operational costs of powder coating lines. Hence, the importance of understanding the operational details of the process.

Keywords: powder coating, chemical pretreatment, degreasing, rinsing, phosphating, sealing.

INTRODUCCIÓN

Las estructuras metálicas utilizadas en el mundo tienen por lo general sus superficies recubiertas de pintura. Este tipo de recubrimiento, fue ampliamente difundido con la revolución industrial, con el objetivo de darle un mayor tiempo de vida a las estructuras metálicas mediante esta capa de protección. La distribución de una sustancia de naturaleza líquida en una capa delgada y uniforme ha sido durante muchos años el método adoptado para la protección de sustratos y/o mejorar su apariencia, siendo la típica forma de aplicación mediante brochas o rodillos [1]. El mejoramiento tecnológico fue permitiendo la aparición de otras formas de recubrimiento de superficies, tales como la atomización por aire y la atomización por carga electrostática. Esta última utiliza pintura en polvo seca y es la que en la actualidad se aplica en la gran mayoría de industrias que necesitan recubrir un determinado metal [2].

Para poder realizar un pintado en polvo electrostático se debe adecuar la superficie mediante un pretratamiento. Esto es esencial, porque la condición de la superficie previa al pintado es un factor crítico en la calidad final del recubrimiento [3]. Es por ello, que el proceso de pretratamiento debe realizarse de forma correcta para evitar problemas aguas abajo en las líneas de producción.

El pretratamiento consiste en diferentes etapas con la finalidad de promover una mejor unión de la pintura al metal y prevenir la diseminación de la corrosión debajo de la capa de pintura [3]. En cada una de las etapas de pretratamiento se utilizan diferentes insumos químicos para lograr el objetivo correspondiente. Para garantizar un producto de alta calidad con respecto a su acabado, es necesario comprender a detalle la finalidad de cada una de las etapas del pretratamiento químico y potenciales oportunidades de mejora en el proceso.

CAPÍTULO I

OBJETIVOS

1.1 General

- Analizar críticamente el desarrollo tecnológico en las 4 principales etapas de un pretratamiento químico para el pintado en polvo de acero al carbono.

1.2 Específicos

- Evaluar el avance tecnológico y métodos de aplicación en el proceso de pretratamiento.
- Identificar tendencias a futuro del proceso con respecto a los insumos químicos utilizados.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Pintado electrostático

El pintado en polvo aparece en la industria como una tecnología alternativa para sustituir a la clásica pintura en líquido (de aplicación mecánica) cuyos orígenes se remontan a las pinturas rupestres. Desde su surgimiento, en la década de 1940, el pintado en polvo ha ido reemplazando a la pintura en líquido en las industrias debido a sus superioridades en ahorros energéticos, mayor resistencia a la corrosión, mayor eficiencia en la adherencia y protección al ambiente [4]. Los componentes volátiles orgánicos (VOC por sus siglas en inglés) son agentes contaminantes que empezaron a ser regulados en la década de 1970 [5]. Los acabados con pintura líquida requieren de solventes que emiten VOC, mientras que el polvo es un acabado seco que no requiere de solventes orgánicos en su manufactura [6].

Sin embargo, todas estas ventajas que ofrece el pintado en polvo fueron producto de una evolución tecnológica; desde el polvo usado como pintura hasta la forma de aplicación. Los ingredientes de estos polvos son resinas poliméricas, agentes curadores, aditivos, pigmentos y rellenos [7]. Las resinas poliméricas son el componente principal y el resto se colocan en diferentes proporciones para dar propiedades específicas; estos ratios son añadidos dependiendo del uso final [7]. Debido a la variedad de aplicaciones que se le da al pintado en polvo, son muchas veces formulados individualmente para brindar necesidades específicas de acabado definidas por el usuario final [8].

En la industria existen 2 tipos principales de polvos para el recubrimiento de superficies: termoplásticos y termoestables. En el año 1937, la empresa DuPont inventó la primera versión del polvo termoplástico que fue el primer tipo de partículas en polvo usadas para la pintura [9]. Cuando se les aplica calor se derriten y fluyen para formar una capa, que luego cuando se solidifica sigue manteniendo las mismas propiedades químicas [8]. Están hechos de polímeros de alto peso molecular que brindan una buena resistencia química y alta dureza [7]. Por otro lado, los termoestables (desarrollados a fines de la década de 1940) están formados por polímeros de bajo peso molecular que no se derriten,

sino que cuando son calentados, reaccionan químicamente formando enlaces cruzados resultando en pesos moleculares más elevados (proceso de curado) [8].

Los polvos termoplásticos carecían de una forma efectiva de aplicarlos cuando surgieron. Aunque la historia del pintado en polvo está fuertemente influenciada por temas ambientales, se inició mediante la pulverización por llama de polvo termoplástico a finales de la década de 1940 [10]. En este proceso, el polvo era alimentado por un aparato de pulverizado por llama que lo derretía y los gases calientes lo propulsaban al sustrato (superficie del material a recubrir) [11]. Sin embargo, la práctica de este proceso era costosa y difícil de ejercer en la práctica, por lo que nunca consiguió éxito comercial [12]. Un gran avance se logró en la década de 1950 cuando Erwin Gemmer concibió el recubrimiento de superficies usando un lecho fluidizado [13]. Esta tecnología fue la primera patente que existió en el pintado en polvo, dada en el año 1955 en Alemania, que utilizaba principalmente polvo termoestable [12]. Sin embargo, en los primeros años su uso no fue difundido ampliamente. Al igual que la pulverización por llama existían problemas similares en su aplicación [13]. En esa época preexistían tres barreras principales: limitaciones en la manufactura del polvo, tanto en el tamaño de partícula (que tenían un tamaño heterogéneo) como en los ingredientes específicos (con el objetivo de dar propiedades específicas para un determinado uso final) y la forma de aplicación [13]. La pulverización por llama requería mucha energía y el lecho fluidizado resultaba en capas muy gruesas, por lo que se consumía más pintura de lo necesario [13].

En la década de 1960 se dieron 3 hechos clave en la historia del pintado en polvo; la invención de la pistola electrostática, la aparición de nuevas técnicas de manufactura para la pintura en polvo por extrusión y el uso de nuevos insumos químicos en la manufactura para los polvos termoestables, que terminaron eclipsando a los termoplásticos [13].

El pintado en polvo por spray electrostático es el método de aplicación más utilizado para los recubrimientos en polvo [14]. El tipo de pintura en polvo que se usa para este proceso es la pintura termoestable [13]. En la operación de estos sistemas, el polvo es impulsado por un compresor de aire, desde una fuente de almacén hacia la pistola, la cual lo expulsa hacia la unidad a recubrir [15]. La fuerza que impulsa al polvo es tanto mecánica como electrostática, debido al aire que impulsa al polvo y la carga que la pistola electrostática le da al polvo, respectivamente [15]. Existen dos mecanismos de carga aplicables al proceso, por el efecto corona (o descarga de corona) y por el efecto

triboeléctrico [4]. El efecto corona es el proceso en el cual la corriente fluye desde un electrodo hacia el aire y lo ioniza, mientras que el efecto triboeléctrico es causado por fricción entre dos materiales [4].

El efecto corona estaba estudiado desde 1629, pero no había una buena forma de controlarlo [16] hasta que se inventó una pistola electrostática con el efecto corona a fines de la década de 1960. Típicamente, el sistema de corona tiene una configuración punto a plano con un alto voltaje negativo (voltaje que es menor en magnitud que la tierra del circuito), en donde la pistola y el metal conectado a tierra actúan como el electrodo corona (punto) y el electrodo colector (plano), respectivamente [14]. Este voltaje negativo se suministra en la punta de la pistola, en donde se activa a la corona [15]. Por último, antes de salir de la pistola al ambiente, el polvo cargado negativamente atraviesa un deflector agujereado en la salida de la pistola para formar una nube de polvo [15]. Es preferible que se forme una nube controlada a que el polvo tenga una trayectoria recta, para que se adhiera la mayor cantidad de polvo a la pieza que se desea pintar.

Luego, en 1972 se dieron 2 aplicaciones de patentes para una pistola triboeléctrica [17]. Las aplicaciones triboeléctricas, no tienen una fuente de suministro de voltaje [18]. Funcionan dando una geometría especial al equipo, de manera que cuando se impulsa el aire, el polvo se arrastra por las paredes del equipo, generando carga por fricción [20]. Sin embargo, la carga impartida a las partículas está distribuida de forma diferente en el espacio, debido a la naturaleza del flujo turbulento de la pintura en polvo, por lo que el control del proceso es difícil [20]. Como consecuencia de esto, el método más usado es por el efecto corona [20].

En ambos tipos de aplicaciones (corona o triboeléctrica), se usa pintura termoestable, por lo que cualquier línea de pintado, debe finalizar con un horno de curado [21].

2.2 Pretratamiento de los metales

El pretratamiento de la superficie de los metales se realiza para garantizar una buena adherencia entre la pieza a pintar (sustrato) y la pintura. Por tanto, ningún proceso de pintado en polvo se llevará a cabo de manera eficaz, si es que no se realiza un pretratamiento apropiado de su superficie.

En resumen, las etapas de una línea de pintado se presentan esquematizadas en la Figura 1. Se tiene un proceso continuo que inicia desde el pretratamiento, continúa con

el proceso de recubrimiento (donde se suministra pintura y se desechan las partículas no recuperadas) y finaliza con el curado. Cada una de estas etapas son cruciales en cualquier línea de pintado.

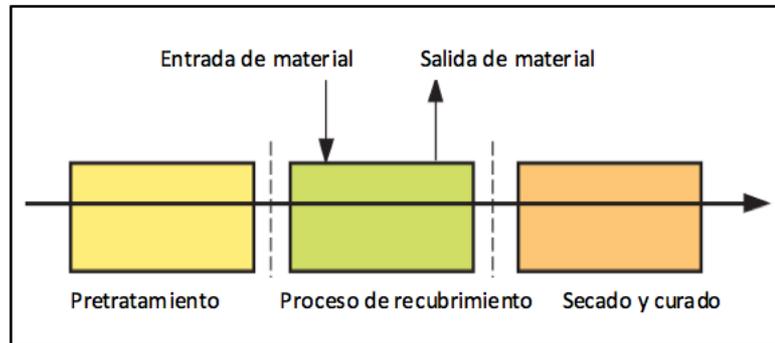


Figura 1: Etapas del proceso en una línea de pintado. Adaptado de fuente: [22]

Sin ninguna excepción, todo sustrato necesitará un pretratamiento específico para garantizar una amplia durabilidad y no tener variaciones con respecto a la calidad deseada [23]. Las variaciones en las configuraciones de los pretratamientos de un sustrato u otro son la principal diferencia que hay entre los pretratamientos existentes. Se procederá a delimitar la explicación al pretratamiento del acero al carbono. El CCAI (*Chemical Coaters Association International*, por sus siglas en inglés) [24] menciona que hay configuraciones de pretratamiento desde tres hasta nueve estaciones diferentes. Típicamente, para el acero al carbono se utilizan 4 estaciones [24]. La secuencia de este proceso se presenta en la Figura 2, donde se muestra la secuencia del pretratamiento. El desengrasado y el enjuague se consideran como tratamiento pasivo del metal, ya que no generan cambios químicos en la superficie [25]. El fosfatado y el sellado se consideran como tratamientos activos del metal, ya que alteran químicamente la superficie del metal [25].

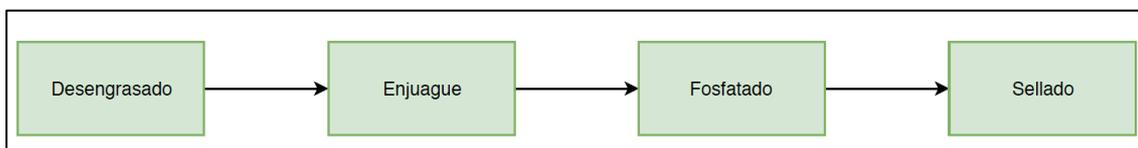


Figura 2: Proceso de pretratamiento típico para el acero de 4 estaciones. Fuente: Elaboración propia

CAPÍTULO III

ESTADO DEL ARTE

3.1 Desengrasado

La eficacia del pintado en polvo dependerá de la remoción las grasas, aceites, polvos y óxidos que se encuentran en la superficie del metal [24]. Estas sustancias son las que impiden una buena adherencia de la pintura en polvo al sustrato [25]. Estas sustancias se deben remover con la aplicación de un desengrasante.

La primera forma de limpieza de las superficies metálicas de forma industrial fue el desengrasado por vapor con tricloroetileno (TCE), tricloroetano (TCA) o con percloroetileno (PCE). Este proceso fue patentado en Alemania en 1864 y aplicado en 1930 por Henry Ford para su industria automovilística [26]. A continuación, se presenta el esquema de un sistema de desengrasante por vapor (Figura 3).

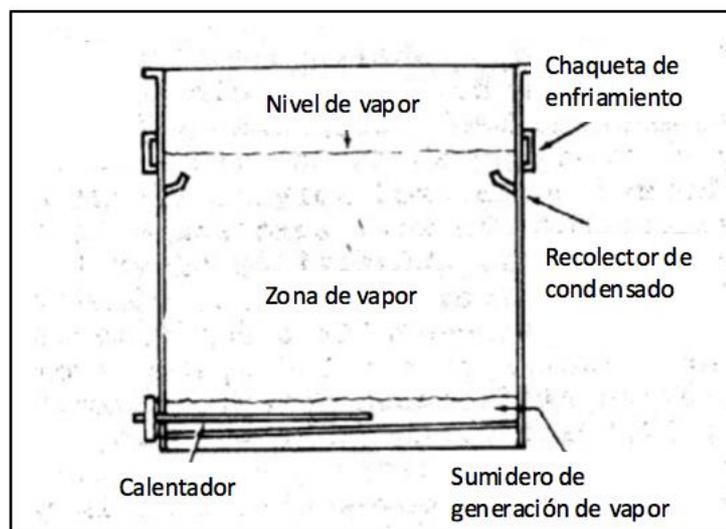


Figura 3: Esquema básico de una cámara de desengrasado por vapor. Fuente [26]

En la Figura 3, el solvente (principalmente TCE, TCA o PCE) se calienta hasta su evaporación por medio de intercambio de calor indirecto con agua caliente o mediante una resistencia eléctrica sumergida en el solvente, o por vapor calefactor en la parte inferior del sistema [26]. Ya que la pieza metálica se encuentra a temperatura ambiente al inicio del proceso, los vapores del solvente escogido empiezan a condensarse y caen con las sustancias removidas [26]. Como la temperatura de ebullición del solvente

incrementa con la presencia de las grasas y aceites, el tiempo de limpieza debía ser rigurosamente controlado [26]. Debido a este problema, en estos sistemas se empleaban técnicas de reaprovechamiento del insumo; principalmente mediante una destilación para separar el solvente desengrasante de los contaminantes limpiados [27].

El TCE siguió siendo el solvente de preferencia por casi 40 años, hasta que en la década de 1970 surgió un estudio del *National Cancer Institute* (agencia de Estados Unidos) que vinculaban los solventes clorinados al cáncer [26]. Aparte de esto, en años previos se habían publicado varios estudios del impacto ambiental de estos solventes [27]. En 1970, se desarrollaron las primeras versiones en Estados Unidos de la *Clean Water Act* que prohibía la descarga de restos industriales al agua pública y el *Clean Air Act* el cual colocaba al TCE como un precursor de ozono [26]. La Figura 4, muestra gráficas de producción de solventes clorinados entre 1940 y 2000. Desde 1970 en adelante, los niveles de producción fueron decreciendo notoriamente, debido al impacto que tuvo la legislación ambiental estadounidense.

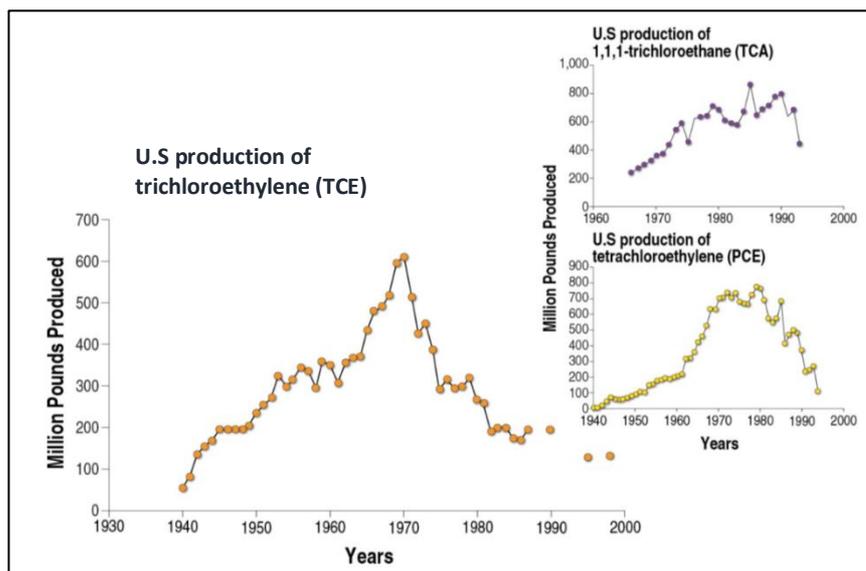


Figura 4: Evolución de la producción de solventes clorinados. Fuente [26]

Como se puede observar, cerca al fin de siglo la producción de estos solventes clorinados estaba totalmente en declive. La industria de pintado de metales seguía en crecimiento y lo que sucedió fue la sustitución del desengrasado por vapor hacia técnicas menos contaminantes. Se reemplazó por un proceso de limpiado con soluciones acuosas mediante spray que es utilizado hasta el día de hoy.

Existen desengrasantes acuosos ácidos y alcalinos. Para el caso de los metales, se utiliza una desengrasante alcalino para la limpieza a una temperatura entre 50-70 °C [25].

Para promover la remoción de los contaminantes, este se suele aplicar a presión (2.5-3.5 bares) mediante boquillas de aspersión [25].

Los limpiadores alcalinos son formulados de naturaleza diferente, dependiendo del sustrato [24]. Resultados de estudios del CCAI [24], indican que los elementos más importantes de una limpieza alcalina son las fuentes y niveles de alcalinidad y la adición de quelatos y/o surfactantes; específicamente lo más importante es la fuente de alcalinidad seleccionada. Además, agregan que la fuente más usada para el acero al carbono es el hidróxido de potasio [24]. La combinación de estos elementos para la elaboración del desengrasante fue ampliamente desarrollada en las décadas de 1970 y 1980, ya que se deseaba tener una eficiencia similar a la del desengrasado por vapor, tanto en porcentaje de remoción de grasas como en tiempo de operación [26].

Algunos factores que afectan el proceso de limpieza son el tiempo, la temperatura, la presión de aspersión y la concentración a la que el desengrasante se encuentre disuelto [24]. Otra publicación del CCAI [28], muestra la evolución de la protección contra la corrosión cuando se incrementa la temperatura y los minutos de aplicación de una solución alcalina desengrasante típica. Estos resultados se presentan a continuación en las Figuras 5 y 6.

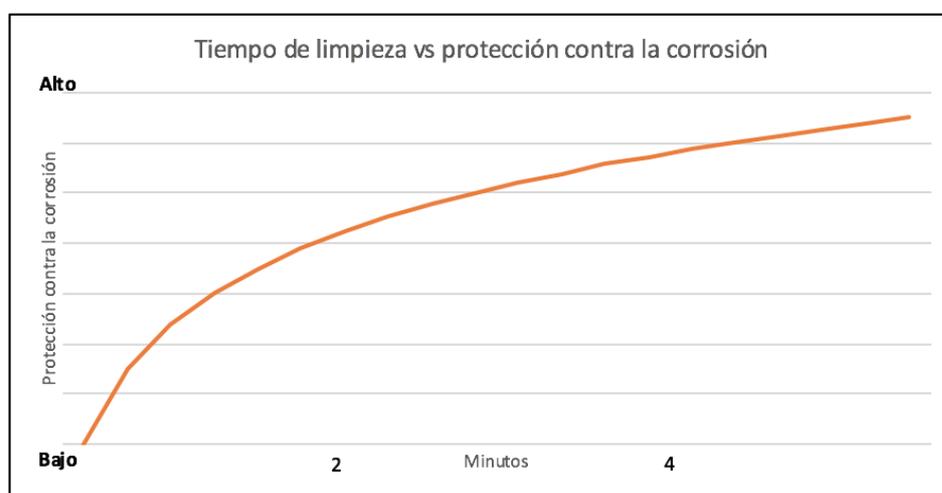


Figura 5: Tiempo de limpieza vs resultados obtenidos de protección contra la corrosión. Fuente: Elaboración Propia. Adaptado de: [28]

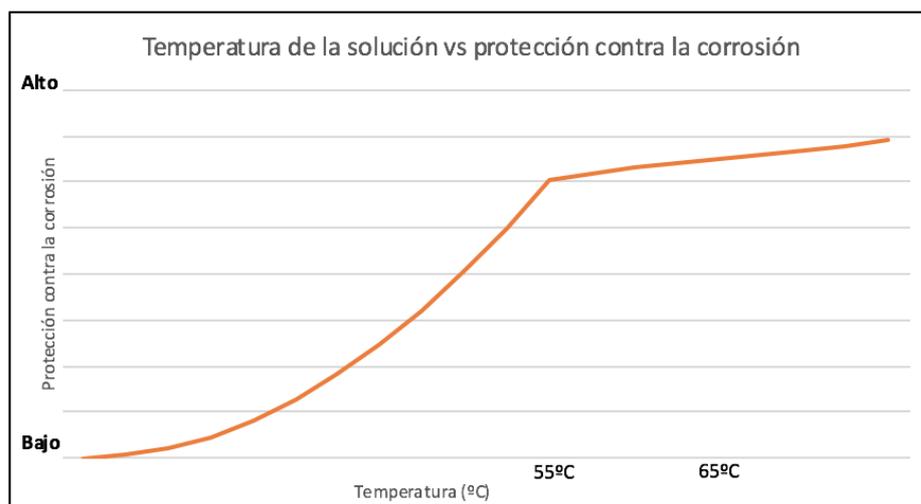


Figura 6: Temperatura de la solución vs resultados obtenidos de protección contra la corrosión.
Fuente: Elaboración Propia. Adaptado de: [28]

Como se puede apreciar en las Figuras 5 y 6, es sumamente importante operar en los intervalos de tiempo y temperatura apropiados con el fin de tener la mejor protección contra la corrosión posible. Cabe mencionar que se debe tener en cuenta el gasto energético y el costo de operación por una mayor temperatura y tiempo respectivamente. Además, todos los parámetros mencionados anteriormente dependen uno del otro. Por ejemplo, si se incrementa la temperatura de operación de la solución o la presión de salida de las boquillas en los sistemas por aspersión, el tiempo se puede reducir. Todas estas consideraciones se deben evaluar previo a la instalación de una línea de pretratamiento que incluya una etapa de desengrase.

Las impurezas removidas durante la limpieza se acumulan en la solución con el paso del tiempo [29]. Aunque los desengrasantes acuosos no tienen el riesgo asociados a la disposición de desechos en comparación a los solventes clorinados, el reemplazo constante del baño origina un problema [30], debido a que en aplicaciones industriales semi-continuas en donde los volúmenes usados son muy considerables, una fracción del baño es desechada para limpiar la solución [29] y esto implica que se detenga la producción. Es deseable remover los contaminantes de la solución limpiadora, porque conlleva a varios beneficios como la reducción de costos y volumen en la disposición, mayor tiempo de operación y una mejora de la calidad de la solución aplicada, lo cual se traduce en un producto con una calidad final mayor y en un menor número de productos defectuosos [29]. Los aceites pueden formar fases diferentes con la solución y suspenderse en la superficie, así como también pueden dispersarse y formar emulsiones debido a la agitación del sistema y la presencia de surfactantes [31]. Cuando esto último

ocurre (algo común), solo se podrán remover con la aplicación de las técnicas de separación más elaboradas, como la separación por membrana [31].

Otros métodos usados para separar los aceites y grasas han sido separaciones gravimétricas, flotación y desmenuzación [32]. El método más convencional consiste en realizar un trasvase hacia un tanque cónico, con el objetivo de que los aceites se suspendan. Luego de un tiempo se remueven y la solución remanente se retorna al tanque original, sin embargo, este método no remueve a los contaminantes disueltos en la solución. Por tanto, desde la década de 1990 empezaron a plantearse los sistemas de separación por membrana en estas soluciones, específicamente de la ultrafiltración, que consta de membranas de poros con diámetros muy finos entre 10^{-9} a 10^{-6} m [29]. Varias patentes se desarrollaron con sistemas de este tipo [33-35]. Esta membrana no impedirá totalmente el paso de sales (esto dependerá del material de membrana, flujos de entrada, diámetros de poro, entre otros factores), por lo que se debe monitorear el contenido de sales para evitar problemas en el desempeño de la limpieza [31]. Además, se debe tener un especial cuidado en su selección; ya que esta debe ser compatible con la temperatura y el pH de la solución desengrasante [36]. Incluso, se debe considerar el tipo de desengrasante usado, ya que existen membranas que retendrán el paso de los surfactantes y otros agentes limpiadores [36]. Las membranas más utilizadas en este proceso son las poliméricas o de cerámicos [29]. Hoy en día, la ultrafiltración es el método más utilizado por la mayoría de las industrias que desean mejorar su proceso de desengrasado [37]. Sin embargo, tienen como desventaja el mantenimiento (limpieza de las membranas) debido a la contaminación y acumulación de las impurezas [38].

3.2 Enjuague

El proceso continúa con el enjuague, en donde se busca remover el limpiador alcalino remanente de la pieza con agua. La introducción del agua en el tratamiento de superficies metálicas apareció con el fin de evitar contaminación de la solución de fosfato (que se empleará en el proceso subsiguiente al desengrasado) con el desengrasante [24].

Sin embargo, se ha demostrado que, si el enjuague es inadecuado, pueden quedar sales y otros residuos que luego del secado interferirán en la unión de la pintura [24]. Según los resultados de estudios del PCI (*Powder Coating Institute*, por sus siglas en inglés), el agua de enjuague debe ser de buena calidad, sin sobrepasar los 300 ppm de

dureza [39]. Caso contrario, estas sales de principalmente Mg y Ca pueden quedar impregnadas en las piezas metálicas, generando así problemas de adherencia [24].

Con el paso del tiempo del proceso, el agua alimentada empieza a acumular el desengrasante acuoso (enjuagado de la superficie de las piezas). De igual forma que en el desengrasado, se debe realizar un reemplazo del baño. El método tradicional de reemplazo consiste en vaciar el tanque y llenarlo nuevamente con agua fresca. No obstante, con la creciente preocupación de escasez del agua en el futuro, las técnicas de reaprovechamiento de agua tienden a ganar mayor importancia. La selección de la técnica de separación dependerá del tipo de insumo químico usado en esta etapa y dureza del agua usada en el proceso. A continuación, se describirá brevemente la separación por membrana y la adsorción.

Las separaciones por membrana aparecieron como una tecnología emergente en el siglo XXI [38]. Su uso en la etapa de enjuague, presenta las mismas desventajas que su uso en la etapa de desengrasado.

La principal consideración que se debe tener al momento de plantear la implementación este tipo de tecnología en la etapa de enjuague es el tipo de surfactante que contiene el desengrasante [40]. A diferencia del desengrasado, ahora es de interés que la membrana seleccionada impida el paso de los agentes limpiadores para que el enjuague se siga desarrollando de manera apropiada [40].

Cabe mencionar que, si bien las separaciones por membrana son las más efectivas, la adsorción es el mejor método de separación para estos sistemas desde un punto de vista económico [41]. En la última década la adsorción se ha convertido en una técnica establecida para remover soluciones con detergentes [41]. En la literatura hay investigaciones sobre la remoción de detergentes de soluciones acuosas, pero son para compuestos definidos; no para mezclas de detergentes como son vendidos comercialmente [41].

3.3 Fosfatado

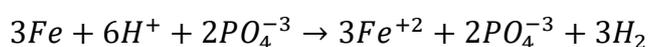
Luego del enjuague, se prosigue con el fosfatado. En esta etapa se forma una capa de fosfato de un metal bivalente, externa a la superficie del acero al carbono. Una capa de fosfato convierte a la superficie en inerte y uniforme, mejorando la adherencia de la

pintura [39]. Además, las capas de fosfato son aislantes eléctricos, por lo que actúan como un agente anticorrosivo en el metal [24].

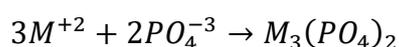
El fosfatado fue concebido antes de la invención de la pintura en polvo, siendo patentado la inmersión por fosfato de hierro y zinc en 1906 y 1909 respectivamente [42]. En 1928 se reconoció que estos podían ser usados como una capa base previo a un proceso de pintado [42]. La formación de la película demoraba inicialmente, alrededor de 1 a 1.5 horas [42]. Por este motivo, en la década de 1930 se estudió el uso de aceleradores mediante catalizadores (tales como nitritos, nitratos, cloratos de Zn, Cu, Ni) y agentes electroquímicos; en donde se concluyó que el uso de aceleradores en el fosfatado de zinc era significativo [42]. En el año 1937, se desarrolló el proceso por spray [43]. Con la aparición del proceso de pintura en polvo, el estudio del fosfatado tomó mayor importancia y entre los años de 1940-1960 se evaluó el efecto de otros tipos de fosfatos en los metales, sin embargo, el único que tuvo un resultado comparable con los ofrecidos por los ya conocidos de hierro y zinc fue el de manganeso [42]. Con la aparición del pintado electrostático, se buscó mejorar entre los años 1960-1980 el proceso en sí de fosfatado y se evaluó el efecto de aditivos, surfactantes y la temperatura en las soluciones [42].

Los tipos de fosfatado más usados en la industria siguen siendo el fosfatado de hierro y el fosfatado de zinc [44]. Ambos requieren de una fuente de calor, ya que deben operar entre 55-80°C [24]. Como ejemplo, se presenta el mecanismo de reacción general para la formación de la película [42]. Se usa la notación M^{+2} para expresar la formación de la capa de fosfato del metal presente en el insumo (típicamente Fe^{+2} ó Zn^{+2}).

En primer lugar, tras aplicar la solución a la pieza de acero al carbono, el hierro de la superficie se disuelve en el ácido fosfórico:



Como producto de la reacción, se precipita la sal del metal (M) usado en el insumo del fosfato, depositándose en la superficie:



Las dos principales diferencias entre los procesos por zinc o hierro, es que el fosfatado de zinc ofrece más protección a la corrosión, pero requiere de más etapas y produce una mayor cantidad de lodos [24]; incrementando así la cantidad de mantenimientos, el tratamiento de efluentes de agua y el costo global del proceso. A

continuación, la Tabla 1 presenta una comparación de las características de ambos procesos.

Característica	Fosfatado de Hierro	Fosfatado de Zinc
<i>Peso promedio de capa</i>	25-65 mg/ft ²	180-300 mg/ft ²
<i>Estructura de superficie</i>	Amorfo (requiere menos pintura para recubrir)	Cristalino (requiere más pintura para recubrir)
<i>Adhesión de pintura</i>	Muy buena	Excelente
<i>Costos</i>	1 producto: \$4 - \$8 (gal)	4 productos: fosfato zinc (\$8/gal), acelerador (\$8/gal), activador (\$7/gal), ajuste de pH (\$3-\$5/gal)
<i>Vida del baño</i>	Muy bueno	Muy bueno
<i>Formación de lodos industriales</i>	Moderado	Muy alto
<i>Equipo necesario</i>	Igual a otras estaciones de aspersión del pretratamiento	Necesariamente debe ser acero inoxidable y sistema de separación de lodos
<i>Mantenimiento</i>	Bajo	Alto

Tabla 1: Diferencias de características ofrecidas por el fosfatado de hierro y fosfatado de zinc. Fuente: Elaboración Propia. Adaptado de [24]

A través de la Tabla 1, se deduce que a pesar de que el fosfatado de zinc ofrece una mejora mayor en las propiedades anticorrosivas, el fosfatado de hierro es el más utilizado en la industria [15]. Como se muestra en la Tabla 1, la complejidad del fosfatado de zinc es mucho mayor que la del hierro. Todo esto, hace que el fosfatado de hierro sea el más prominente en el pretratamiento de acero [45]. Por ello, solo se suele utilizar fosfatado de zinc para productos o especificaciones del cliente, en la que el fosfatado de hierro no pueda llegar a los estándares de calidad deseados [15].

Cabe mencionar que incluso aunque se aplique el fosfatado de hierro, la formación de lodos es un problema importante en los tiempos de mantenimiento [24]. Además, a pesar del éxito de los fosfatos en el pretratamiento de los metales, han empezado a verse limitados debido a impactos ambientales [46]. Principalmente, el problema es que los fosfatos generan eutroficación en los lagos y ríos [47]. En Estados Unidos, la EPA (*Environmental Protection Agency*, por sus siglas en inglés) ya ha forzado a las industrias a limitar o incluso eliminar las descargas de fosfatos en el agua [46]. En respuesta a esto,

los proveedores químicos empezaron a ofrecer productos libres de fosfatos para el pretratamiento. De acuerdo con la literatura [42], [46], [47], varios compuestos químicos fueron investigados como los molibdatos, permanganatos, metales oxifluorizados, recubrimientos sol-gel, recubrimientos de plasma, polímeros conductores, inhibidores y recubrimientos activos basados en titanio o zirconio. De ellos, el Ti^{+4} y Zn^{+2} (acompañados generalmente con aniones fluorizados) son los que han llegado a una etapa de madurez actual en el mercado [47].

En el año 2009, la empresa Dubois Chemicals patentó el proceso de ZirconizationTM, un proceso que utiliza Zr (también acompañado de aniones fluorizados) y que no requiere de un proceso de calentamiento y no emite lodos [48]. Los beneficios que brinda este proceso son que tiene un gasto menor en consumo del insumo, energía y un menor mantenimiento [42]. Sin embargo, se tiene que operar con una etapa adicional de enjuague [42], por lo que las empresas deben disponer del espacio para instalarla. En un análisis de costos de la empresa Legget & Platt, en donde se implementó este sistema; redujeron su costo de producción en un 38% [36]. Con el proceso de fosfatado de hierro y zinc con un espectro de mejoras limitado, niveles de gasto mayores y mayor contaminación, se espera que a futuro los tratamientos con fosfatos sean reemplazados [42].

3.4 Sellado

Es necesario mencionar que el sellado es la única etapa de este proceso que no se aplica en todos los pretratamientos. La humedad del lugar de uso del metal será un factor importante que considerar en si se debe aplicar un proceso de sellado al pretratamiento. En caso de que no sea requerido, las empresas aplican un último enjuague con agua desionizada [24].

En los sistemas que lo requieren, para finalizar el pretratamiento se realiza el sellado. Cuando la pieza sale de la etapa de fosfatado, queda remanente fosfato que no reaccionó junto a algunos residuos de reacciones secundarias. Si estos no son removidos pueden causar condiciones corrosivas debajo de la capa final [24]. El producto que se aplica se le conoce como sellador y se usan para remover los fosfatos no reaccionados, así como para prevenir la formación de humedad debajo de la capa de pintura en el producto final [24]. Los selladores cromados han sido los más utilizados en este proceso, hasta 1980 en donde se buscaron formas de reemplazarlos debido a su alto grado de contaminación [48].

Como se ha mencionado anteriormente, regulaciones ambientales han determinado el desarrollo de las etapas del pretratamiento, estando en una búsqueda de alternativas no contaminantes. Las principales pruebas con selladores no cromados mostraron resultados decepcionantes, siendo selladores pasivos los utilizados [49]. Sin embargo, en la actualidad ya existen químicos orgánicos que si bien no muestran los resultados obtenidos con los cromados; ofrecen una protección aceptable tras ser sometidos a las cámaras de niebla salina (equipos para realizar ensayos de corrosión acelerada).

CONCLUSIONES

1. Las etapas de desengrasado y enjuague se han visto beneficiadas por la evolución de las tecnologías de separación por membrana, permitiendo prolongar el tiempo de vida de las soluciones en los tanques, lo cual ha permitido minimizar los tiempos muertos en el proceso debido a la reposición de la solución.
2. Actualmente, los procesos de fosfatado más utilizados son el fosfatado por hierro y de zinc. En donde el de zinc proporciona una capa con mejores propiedades que la de hierro. Sin embargo, debido a la excesiva formación de lodos industriales en esta etapa, se están empezando a sustituir por procesos libres de lodos como con el uso de insumos químicos de Zr.
3. Si bien es cierto que la etapa de sellado no se realiza en todas las líneas de pretratamiento, se detecta una oportunidad de desarrollo de otros agentes selladores, teniendo en cuenta que no se ha llegado a obtener los resultados de protección anticorrosiva como el de los selladores cromados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Hughes, J. "Introduction" in *Electrostatic Powder Coating*. 1st ed. Letchworth, United Kingdom: Research Studies Press LTD, 1984, pp 11-14.
- [2] Goldschmidt, A. & Streitberger, H. "Introduction" in *Basics of Coating Technology*. 2nd ed. Hannover, Germany: Vincentz Network, 2007, pp 15-25.
- [3] Song, G.L., Minghong L. (2012). The effect of surface pretreatment on the corrosion performance of Electroless E-coating coated AZ31. *Corrosion Science*. 62(61-72)
- [4] Meng X., Zhang H., & Zhu J. "Characterization of particle size evolution of the deposited layer during electrostatic powder coating processes" in *Powder Technology*, 195(3), 2009, pp 264.
- [5] Government of Canada. "Volatile organic compounds: history" Ottawa, Canada, 2013.
- [6] Geng H. "Coating Processes" in *Manufacturing Engineering Handbook*. 1st ed. McGraw Hill. 2004, AccessEngineering.
- [7] Janardhanan, S., Zvonkina, I., & Soucek, M. D. "Powder Coating Technology" in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. New York, United States: John Wiley & Sons, 2016, pp 1-16.
- [8] Liberto N. "Introduction" in *User's Guide to Powder Coating*. 4th ed. Society of Manufacturing Engineers, 2003, pp 7-11.
- [9] Drobny, J. "A Brief History of Thermoplastic Elastomers" in *Handbook of Thermoplastic Elastomers*. PDL Handbook Series, 2007, pp 9-10.
- [10] Spyrou E. "Introduction" in *Powder Coatings: Chemistry and Technology*. 3rd ed. Hannover, Germany: Vincentz Network, 2012, pp 13.
- [11] Ivosevic I., Coguill S.L., Galbraith S.L. "Polymer Thermal Spraying: A Novel Coating Process" in *International Thermal Spray Conference (ITSC) 2009* American Society for Metals.

- [12] Richart, D. S. "Coating Processes in Powder Technology" in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* Vol. 7. 4th ed. New York, United States of America: John Wiley & Sons Inc, 2002, pp 35.
- [13] Brun L., Golini R., Gereffi G. "The Development and Diffusion of Powder Coatings in the United States and Europe". Center on Globalization, Governance & Competitiveness, Duke University. Durham. Carolina del Norte. Estados Unidos. 2010.
- [14] Fazlyakhmatov M., Teveleva A., Kashapov N. "Resistance of the powder coatings obtained in the electrostatic field of the corona discharge to the static action of liquids" in IOP Conf. Series: Journal of Physics, LTP Coatings, 2018, pp 1.
- [15] Liberto N. "Powder Coating Application Methods" in *User's Guide to Powder Coating*. 4th ed. Society of Manufacturing Engineers, 2003, pp 74-82.
- [16] Fylladatakis E., Theodoridis M., Moronis A., "Review on the History, Research and Applications of Electrohydrodynamics" in IEEE Transactions of Plasma Science Vol 42, 2014, pp 358.
- [17] Kleeber W. & Makin B. "Triboelectric Powder Coating: A Practical Approach for Industrial Use" in Particulate Science and Technology, 16(1), pp 43-44
- [18] Meng X., Zhang H., & Zhu J. "Influences of different powders on the characteristics of particle charging and deposition in powder coating processes" in Journal of Electrostatics, 67(4), 2009, pp 663.
- [19] Meng X., Zhang H., & Zhu J. "The characteristics of particle charging and deposition during powder coating processes with ultrafine powder" in Journal of Physics D: Applied Physics, 42(6), 2009, pp 1-2.
- [20] Matsukasa S., Maruyama H., Matsuyama T. & Ghadiri M. "Triboelectric charging of powders: A review" in Chemical Engineering Science, 65(22), 2010, pp 5782-5783.
- [21] Khan M., Schutyser M., Schroën, K., & Boom, R. "Electrostatic powder coating of foods – State of the art and opportunities" Journal of Food Engineering, 111(1), 2012, pp 2.
- [22] Goldschmidt, A. & Streitberger, H. "Coating Technology" in *Basics of Coating Technology*. 2nd ed. Hannover, Germany: Vincentz Network, 2007, pp 437

- [23] Goldschmidt, A. & Streitberger, H. "Principles of Quality Management" in *Basics of Coating Technology*. 2nd ed. Hannover, Germany: Vincentz Network, 2007, pp 668.
- [24] "Pretreatment for Industrial Finishing Applications". 2nd ed. CCAI. Cincinnati, 2010.
- [25] Petrie E. "Surfaces and Surface Preparation" in *Handbook of Adhesives and Sealants*. 2nd ed. Mc Graw Hill. 2007, AccessEngineering.
- [26] Murphy B. "Vapor degreasing with chlorinated solvents" in *Environmental Forensics*, 2016 17(4), pp 282-288.
- [27] Swisdak S. "A historical survey of the use and regulation of trichloroethylene" in *ABA Section of Environment, Energy and Resources*, 2013, pp 5-10.
- [28] "Powder Coating for Industrial Finishing Applications". 6th ed. CCAI. Cincinnati, 2016.
- [29] Wendler B., Wolters R., Schmidt B., Holdinghausen A., & Prade H. "Degreasing bath care in the steel and metal working industry" in *Desalination*, 2010, pp 1031-1032.
- [30] Lindsey T., Ocker A. & Miller G. "Recovery of an Aqueous Iron Phosphating/Degreasing Bath by Ultrafiltration." in *Air & Waste*, 1994, pp 697-698.
- [31] Underwood C., Thomas K., "Closed Loop Aqueous Cleaning" in *Toxics Use Reduction Institute*, 1995, pp 1-3.
- [32] Cheryan M., Rajagopalan N. "Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction" in *Journal of Membrane Science*, 1994, pp 14-15.
- [33] Weaver T. "Recycling and recovery of aqueous cleaner solutions and treatment associated rinse water". U.S. Pat. 5 409 613, October 1991
- [34] Weaver T, "Recycling and recovery of aqueous cleaner solutions". U.S. Pat. 5 207 917, May 1993
- [35] Marshall S., Cragg G., "Dioxole coated membrane module for ultrafiltration or microfiltration of aqueous suspensions" U.S. Pat. 6 221 247, April 2001
- [36] Paint & Coatings Industry. "Troubleshooting Pretreatment Systems", 2005.

- [37] Shi X., Tal G., Hankins N. & Gitis V. “Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review” in *Journal of Water Processing Engineering*, 2014, pp 123-124
- [38] Padaki M., et al. “Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review” in *Desalination*, 2015, pp. 197-199.
- [39] Metal Pretreatment for Powder Coatings in “PCI Technical Briefs: Complete Set.” 1st ed. PCI. Texas, 2010
- [40] Go G., Lee E., Kang S. & Jang. A. “Combined coagulation/ceramic membrane ultrafiltration system for reclamation of degreasing washing water.” in *Desalination and Water Treatment*, 2015, pp. 7479-7481
- [41] Tsyntsarsku B., et al. “Removal of detergents from water by adsorption on activated carbons obtained from various precursors.” in *Desalination and Water Treatment*, 2013, pp. 3445-3447.
- [42] Narayanan S., “Phosphate Conversion Coatings – A Metal Pretreatment Process” in *Reviews on advanced materials science*, 9(2), 2005, pp 205-206.
- [43] Miller C., “Metal Pretreatment: From Concept to Current Practice”, Chemetall Ltd, Renania, Alemania, 2014
- [44] Walsh R. “Plating Practices and Finishes for Metal” in *Machining and Metalworking Handbook*. 3rd ed. McGraw-Hill Professional, 2016, AccesEngineering.
- [45] Jegdić, B., Bajat, J., Popić, J., Stevanović, S. & Mišković-Stanković, V. “The EIS investigation of powder polyester coatings on phosphated low carbon steel: The effect of NaNO₂ in the phosphating bath”. *Corrosion Science*, 53(9), 2011.
- [46] Moore, R., Dunham, B. “Zirconization™ The Future of Coating Pretreatment”, Dubois Chemicals, Cincinnati, United States, 2018.
- [47] Milošev I., Frankel G., “Review - Conversion Coatings Based on Zirconium and or Titanium”, *Journal of Electrochemical Society*, 165(3), 2018
- [48] Górecki G. “Function of final (seal) rinses in a phosphating operation” in *Metal Finishing*, 98(6), 2000, pp 98.

[49] Gruss B. "History and development of TMC and New Technology Conversions" in Proc. 2010 Twin Cities Chapter CCAI Symp., pp 2.