

Guía de Mejores Técnicas  
Disponibles en España  
del Sector de Tratamiento de Superficies  
Metálicas y Plásticas



GOBIERNO  
DE ESPAÑA

MINISTERIO  
DE MEDIO AMBIENTE  
Y MEDIO RURAL Y MARINO

2009

## EQUIPO DE TRABAJO Y REDACCIÓN

### Directora del equipo:

- Carmen Canales Canales. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino.

### Coordinadores técnicos:

- Alfred Vara Blanco. CEMA-Generalitat de Catalunya.
- Begoña Nava de Olano. TRAGSA.

### Colaboradores:

- José Lucea Tortajada. ASESAN
- Jon de Olabarria. ASESAN
- Antonio Ponce. AECIM
- Manuel García. AIAS
- Benet Rins. AIAS



## MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE Y MEDIO RURAL Y MARINO

**Secretaría General Técnica:** Alicia Camacho García. **Subdirector General de Información al ciudadano, Documentación y Publicaciones:** José Abellán Gómez. **Director del Centro de Publicaciones:** Juan Carlos Palacios López. **Jefa del Servicio de Producción y Edición:** M<sup>a</sup> Dolores López Hernández.

### Edita:

© Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino  
Secretaría General Técnica  
Centro de Publicaciones

**Maquetación, Impresión y Encuadernación**  
Akasa S.L.

NIPO: 770-09-099-2  
ISBN: 978-84-491-0917-1  
Depósito Legal: M-20646-2009  
Catálogo General de publicaciones oficiales:  
<http://www.060.es> (servicios en línea/oficina virtual/Publicaciones)

### Distribución y venta

Paseo de la Infanta Isabel, 1  
Teléfono: 91 347 55 51- 91 347 55 41  
Fax: 91 347 57 22

Plaza San Juan de la Cruz, s/n  
Teléfono: 91 597 60 81  
Fax: 91 597 66 01

Tienda virtual: [www.marm.es](http://www.marm.es)  
e-mail: [centropublicaciones@marm.es](mailto:centropublicaciones@marm.es)

**Datos técnicos:** Formato: 21 x 29,7 cm. Caja de texto: 16 x 24,7 cm. Composición: una columna. Tipografía: Palatino Linotype a cuerpos 10, 11, 12 y 18. Encuadernación: Rústica. Papel: Estucado mate reciclado al 100% de 90 grs. Cubierta en Invercote creator mate de 300 grs. Tintas: 4/4 plastificado mate. Impreso en papel reciclado al 100% totalmente libre de cloro.

# PRESENTACIÓN

El Sexto Programa de Acción Comunitaria en Materia de Medio Ambiente, adoptado en julio de 2002, confirma que la aplicación y el cumplimiento más efectivo de la legislación comunitaria en materia de medio ambiente constituyen una prioridad.

Sigue por tanto, surgiendo la necesidad de dotarnos de herramientas que, partiendo del respeto al medio ambiente, concluyan el proceso de interpretación entre éste y el crecimiento económico, es decir, de crear instrumentos que pongan en práctica el Desarrollo Sostenible.

En nuestro caso, los principales instrumentos integradores dirigidos a los sectores industriales y a las Autoridades Competentes, cuyos ejes más importantes son fundamentalmente la concesión de la Autorización Ambiental Integrada (AAI) y el concepto de Mejor Técnica Disponible, son la Ley 16/2002 de Prevención y Control Integrados de la Contaminación y los documentos de Mejores Técnicas Disponibles, tanto europeos –documentos BREF- como las Guías de Mejores Técnicas Disponibles en España de diversos sectores industriales.

El sistema de permisos tiene como meta garantizar que los titulares de las instalaciones adopten medidas de prevención de la contaminación, en especial mediante la aplicación de las Mejores Técnicas Disponibles, que no se produzca ninguna contaminación importante, que los residuos inevitables se recuperen o se eliminen de manera segura, que se utilice la energía de manera eficiente, que se tomen medidas para prevenir los accidentes y, en el caso que se produzcan, limitar sus consecuencias y que el lugar de la explotación vuelva a quedar en un estado satisfactorio tras el cese de las actividades.

Teniendo en cuenta este enfoque integrador y para ayudar a las autoridades competentes en la tarea de conceder la AAI y especificar los límites de emisión de las distintas sustancias, a los diferentes medios, que deben estar basados necesariamente en las Mejores Técnicas Disponibles, el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, siguiendo con la continuación de la serie que inició en el 2003, publica esta **Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España del Sector de Tratamiento de superficies metálicas y plásticas**.

Es importante señalar y destacar la estrecha colaboración que todo el sector ha tenido en la elaboración de esta Guía y el interés mostrado en la innovación tecnológica y la mejora de procesos, con el objetivo de incluir metodologías de mejora ambiental continua, en su estrategia empresarial como criterios de competitividad.

Por último me gustaría destacar que los documentos de MTD en España están facilitando el paso hacia una nueva forma de compromiso de mejora del medio ambiente y desear que, de las ideas expuestas en la Guía y del diálogo común, surjan nuevas iniciativas que puedan redundar en beneficio y mejora del medio ambiente.

M<sup>a</sup> JESÚS RODRÍGUEZ DE SANCHO  
Directora General de Calidad y  
Evaluación Ambiental



# ÍNDICE

## CAPÍTULO 1. INFORMACIÓN DEL SECTOR EN ESPAÑA Y EUROPA.....21

1.1 INTRODUCCIÓN.....	21
1.2 INFORMACIÓN GENERAL DEL SECTOR .....	21
1.2.1 Descripción general del sector .....	21
1.2.2 Distribución geográfica.....	22
1.2.3 Subsectores más representativos.....	28
1.2.4 Número total de empresas del sector y por subsectores .....	30
1.2.5 Ocupación total del sector .....	30
1.2.6 Producción anual del sector y por subsectores .....	30
1.2.7 Facturación anual del sector.....	31
1.2.8 Porcentaje de valor añadido del sector y por subsectores .....	31
1.2.9 Breve comparación con el sector en el ámbito europeo .....	31
1.3 GRADO DE CUMPLIMIENTO DE LA LEGISLACIÓN AMBIENTAL APLICABLE .....	36

## CAPÍTULO 2. PROCESOS Y TÉCNICAS APLICADOS .....39

2.1 INTRODUCCIÓN.....	39
2.2 ALMACENAMIENTO Y MANIPULACIÓN .....	40
2.2.1 Piezas o superficies a ser tratadas.....	40
2.2.2 Materias primas.....	41
2.2.3 Piezas tratadas .....	41
2.3 PREPARACIÓN PREVIA DE LA SUPERFICIE.....	41
2.3.1 Pretratamientos mecánicos .....	42
2.3.2 Pretratamientos químicos .....	42
2.3.3 Decapado.....	44
2.4 TRATAMIENTOS DE SUPERFICIE APLICADOS .....	45
2.4.1 Tratamientos electrolíticos principales .....	45
2.4.1.1 Cincado.....	46
2.4.1.2 Cadmiado.....	49
2.4.1.3 Niquelado.....	51
2.4.1.4 Cobreado .....	54
2.4.1.5 Latonado y acabados en bronce.....	58
2.4.1.6 Cromo decorativo, duro y negro. ....	59
2.4.1.7 Estañado .....	61
2.4.1.8 Metales preciosos: oro, plata, rodio, paladio, platino.....	61
2.4.1.9 Fabricación de circuitos impresos.....	65
2.4.1.10 Metalizado de plástico.....	70
2.4.1.11 Anodizado de aluminio.....	71
2.4.1.12 Electropulido .....	75
2.4.1.13 Tratamiento de fleje en continuo.....	77
2.4.1.13.1 Pretratamientos .....	78
2.4.1.13.2 Recubrimiento electrolítico.....	78
2.4.1.13.3 Postratamientos.....	79
2.4.2 Tratamientos químicos .....	80
2.4.2.1 Niquelado.....	80
2.4.2.1.1 Níquel autocatalítico en plásticos.....	80
2.4.2.2 Cobreado .....	81
2.4.2.3 Pavonado.....	81
2.4.2.4 Fosfatado .....	82

2.4.3 Otros tratamientos.....	83
2.4.3.1 Pasivado.....	83
2.4.3.2 Sellado.....	85
2.4.3.3 Lacado electrolítico.....	85
2.4.4 Lavado .....	86
2.4.5 Secado .....	86
2.4.6 Desmetalizado.....	88
2.4.6.1 Desniquelado.....	88
2.4.6.2 Descromado.....	88

### **CAPÍTULO 3. NIVELES ACTUALES DE CONSUMOS Y EMISIONES.....91**

3.1 INTRODUCCIÓN.....	91
3.2 CONCEPTO DE ARRASTRE Y SU INCIDENCIA EN LOS CONSUMOS Y NIVELES DE EMISIÓN .....	91
3.2.1 Arrastre en procesos a bastidor .....	92
3.2.2 Arrastre en procesos a tambor .....	92
3.3 CONSUMO DE AGUA.....	93
3.3.1 Agua sin tratar.....	97
3.3.2 Agua tratada .....	97
3.4 CONSUMO DE MATERIAS PRIMAS.....	97
3.5 CONSUMO ENERGÉTICO .....	99
3.5.1 Electricidad.....	100
3.5.2 Combustibles fósiles.....	100
3.5.3 Enfriamiento de soluciones.....	100
3.6 AGUAS RESIDUALES DE ENJUAGUE .....	100
3.7 BAÑOS AGOTADOS O CONTAMINADOS .....	104
3.8 LODOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS Y BAÑOS .....	104
Fosfatado .....	105
3.9 OTROS RESIDUOS INDUSTRIALES.....	107
3.9.1 Residuos peligrosos .....	107
3.9.2 Residuos no peligrosos.....	108
3.10 VAPORES Y OTRAS EMISIONES A LA ATMÓSFERA .....	108
3.11 RUIDOS Y VIBRACIONES.....	109
3.12 COMPARATIVA DEL SECTOR A NIVEL EUROPEO.....	109
3.12.1 Consumos de materias primas .....	109
3.12.2 Consumo de recursos naturales .....	110

### **CAPÍTULO 4. LAS MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES (MTD) EN ESPAÑA Y VALORES DE EMISIÓN ASOCIADOS (VEA).....111**

4.1 INTRODUCCIÓN.....	111
4.2 TÉCNICAS DE GESTIÓN .....	114
4.2.1 Sistemas de gestión ambiental .....	114
4.2.2 Control de calidad y especificación de proceso .....	115
4.2.3 Otras herramientas de gestión.....	116
4.3 DISEÑO DE LA INSTALACIÓN, MONTAJE Y OPERACIÓN .....	116
4.3.1 Planificación, diseño, montaje y otros sistemas .....	116
4.3.2 Almacenamiento de materias primas .....	117
4.3.2.1 Manipulación de materiales .....	118
4.4 ASPECTOS GENERALES OPERATIVOS .....	120
4.4.1 Almacenamiento y protección de piezas y superficies antes y después del tratamiento.....	120

4.4.2 Minimización y optimización en el uso de aceites y grasas procedentes de tratamientos mecánicos previos.....	120
4.4.3 Operaciones en planta.....	121
4.4.4 Segregación de residuos.....	122
4.4.5 Bastidores.....	123
4.4.6 Agitación de soluciones de proceso.....	123
4.4.7 Mantenimiento de la planta y de los equipos.....	124
4.4.7.1 Limpieza de equipos y de instalaciones.....	125
4.5 GESTIÓN DE ENTRADAS.....	126
4.5.1 Electricidad.....	127
4.5.2 Calentamiento de soluciones de proceso o enjuagues.....	128
4.5.3 Reducción de las pérdidas de calor en soluciones de proceso.....	128
4.5.4 Enfriamiento de soluciones de proceso.....	129
4.6 CONSUMO DE AGUA.....	130
4.6.1 Acondicionamiento del agua previo a su utilización.....	130
4.6.2 Medidas generales de minimización del consumo de agua.....	131
4.6.3 Mejora de la calidad de enjuague.....	133
4.6.4 Reutilización de determinadas aguas.....	134
4.7 REDUCCIÓN DEL ARRASTRE.....	136
4.7.1 Reducción de arrastre en bastidores.....	140
4.7.2 Reducción de arrastre en procesos a tambor.....	142
4.8 TÉCNICAS DE ENJUAGUE.....	144
4.8.1 Enjuague simple.....	148
4.8.2 Enjuague múltiple en cascada a contracorriente.....	149
4.8.3 Enjuague químico.....	153
4.8.4 Enjuague estático.....	153
4.8.4.1 Enjuague estático múltiple con enjuague recirculado.....	156
4.8.5 Enjuague tipo eco.....	157
4.8.6 Enjuagues múltiples con limitaciones de espacio en la línea.....	158
4.8.7 Enjuague por aspersión.....	159
4.8.8 Enjuague con agua caliente.....	160
4.9 RECUPERACIÓN DEL ARRASTRE.....	161
4.9.1 Enjuague estanco de recuperación.....	161
4.9.2 Enjuagues en cascada a contracorriente en circuito cerrado.....	162
4.9.3 Enjuague tipo ECO de recuperación.....	163
4.9.4 Enjuagues por niebla o aspersión de recuperación.....	163
4.9.5 Evaporación en recuperación del arrastre.....	164
4.9.6 Electrodialisis en recuperación del arrastre.....	167
4.9.7 Ósmosis inversa en recuperación del arrastre.....	168
4.10 REGENERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL AGUA DE ENJUAGUE.....	170
4.10.1 Técnica de skip.....	171
4.10.2 Resinas de intercambio iónico en la regeneración del agua de enjuague.....	172
4.10.3 Ósmosis inversa en la regeneración del agua de enjuague.....	173
4.11 OPTIMIZACIÓN EN EL USO DE MATERIAS PRIMAS:	
CONTROL DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS COMPONENTES DEL BAÑO.....	175
4.12 TÉCNICAS APLICABLES A LOS ELECTRODOS.....	176
4.13 SUSTITUCIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y PROCESOS.....	176
4.13.1 EDTA (ácido etilendiaminotetracético).....	177
4.13.2 PFOS (perfluorooctano sulfonato).....	177
4.13.3 Cianuros.....	178
4.13.3.1. Zincado electrolítico.....	178
4.13.3.2. Cobreado y latonado.....	179
4.13.3.3. Cadmiado.....	179

4.13.3.4. Metales preciosos: plata y oro.....	179
4.13.4 Cromo hexavalente.....	179
4.13.4.1. Cromado decorativo .....	179
4.13.4.2 Cromado duro.....	180
4.13.4.3 Pasivado crómico.....	182
4.13.4.4 Anodizado con ácido crómico .....	183
4.13.4.5 Fosfo-cromatado .....	183
4.13.5 Desengrase.....	183
4.13.5.1. Pre-limpieza mecánica-centrifugación .....	183
4.13.5.2 Desengrase con solventes.....	184
4.13.5.3 Desengrase acuoso alcalino.....	185
4.13.6 Decapado de hierro .....	188
4.14 MANTENIMIENTO DE SOLUCIONES DE PROCESO .....	188
4.14.1 Filtración de soluciones de proceso .....	188
4.14.2 Filtración de componentes orgánicos con carbón activado.....	189
4.14.3 Electrodiálisis en soluciones de proceso .....	190
4.14.4 Retardo iónico en soluciones de proceso .....	190
4.14.5 Cristalización de sales metálicas en soluciones de proceso.....	191
4.14.6 Intercambio iónico para eliminar contaminación metálica .....	193
4.14.7 Electrolisis en la recuperación de metales.....	195
4.14.8 Mantenimiento de soluciones de desengrase.....	196
4.14.8.1 Filtración con filtros de celulosa y separación física .....	196
4.14.8.2 Centrifugación en la eliminación de aceites .....	197
4.14.8.3 Filtración por membrana (ultra –o micro filtración) .....	198
4.14.9 Mantenimiento de soluciones de decapado .....	199
4.14.9.1 Filtración sobre resinas de intercambio iónico en soluciones de decapado ácido .....	200
4.14.9.2 Diálisis en soluciones de decapado ácido.....	201
4.14.9.3 Retardo iónico en soluciones de decapado ácido.....	202
4.14.9.4 Cristalización de sales metálicas en soluciones de decapado.....	202
4.15 RECUPERACIÓN DE METALES.....	203
4.15.1 Recuperación electrolítica de metales.....	203
4.15.2 Resinas de intercambio iónico en recuperación de metales .....	204
4.16 MTD'S ESPECÍFICAS POR SUBSECTORES.....	205
4.16.1 Anodizado de aluminio .....	205
4.16.2 Fosfatado.....	207
4.16.3 Latonado .....	207
4.16.4 Cadmiado.....	208
4.16.5 Cobreado.....	209
4.16.6 Metales preciosos: oro y plata.....	210
4.16.7 Zincado.....	211
4.16.8 Cromado (decorativo y duro) .....	212
4.16.9 Niquelado .....	214
4.16.10 Recubrimientos químicos (cobreado y niquelado) .....	215
4.16.10.1 Cobreado químico.....	216
4.16.10.2. Niquelado químico .....	216
4.16.11 Pasivado .....	217
4.16.12 Desmetalizado.....	217
4.17 INSTALACIONES DE FLEJE EN CONTINUO.....	218
4.18 FABRICACIÓN DE CIRCUITOS IMPRESOS.....	218
4.19 TÉCNICAS DE GESTIÓN Y TRATAMIENTO DE EMISIONES.....	219
4.19.1 Técnicas de reducción de emisiones a la atmósfera.....	219
4.19.1.1 Aditivos y esferas flotantes .....	220



4.19.1.2 Capotas extractoras y técnicas de tratamiento.....	220
4.19.1.3 Valores de emisión asociados en el tratamiento de emisiones a la atmósfera .....	221
4.19.2 Técnicas de reducción de emisión de aguas residuales (tratamiento de aguas residuales).....	222
4.19.2.1 Eliminación y/o separación de corrientes contaminantes en su origen.....	223
4.19.2.2 Oxidación de cianuros .....	224
4.19.2.3 Tratamiento de cromo hexavalente .....	224
4.19.2.4 Tratamiento de nitritos .....	225
4.19.2.5 Neutralización, floculación y precipitación de metales .....	226
4.19.2.6 Electrocoagulación/floculación electrolítica .....	229
4.19.2.7 Agentes complejantes .....	229
4.19.2.8 Precipitación de aniones.....	231
4.19.2.9 Tratamiento final del efluente y combinación de técnicas.....	234
4.19.2.10 Técnicas de vertido cero .....	234
4.19.2.11 Filtración/separación por membrana .....	236
4.19.2.12 Monitorización, control final y descarga del vertido.....	237
4.19.2.13 Intervalos de valores de emisión asociados al uso de las MTD's en el tratamiento de aguas residuales, excepto para el subsector de anodizado de aluminio. ....	237
4.19.2.14 Intervalos de valores de emisión asociados al uso de las MTD's en el tratamiento de aguas residuales para el subsector de anodizado de aluminio .....	239
4.19.3 Técnicas de residuos: eficiencia en el uso de materiales .....	239
4.19.4 Gestión del ruido .....	240

## **CAPÍTULO 5. SISTEMAS DE MEDIDA Y CONTROL ..... 241**

5.1 INTRODUCCIÓN .....	241
5.2 SISTEMAS DE MEDICIÓN Y CONTROL .....	242
5.2.1 Sistemas de medición y control empleados para cada emisión .....	242
5.2.1.1 Aguas residuales .....	242
5.2.1.2 Emisiones a la atmósfera.....	243
5.2.1.3 Residuos .....	243
5.2.2 Sistemas para evaluar las emisiones no medidas.....	244
5.2.3 Estimación de las emisiones no medidas .....	244
5.3 EXISTENCIA DE VALORES LÍMITE EN LA NORMATIVA ESPAÑOLA Y EUROPEA.....	244
5.3.1 Emisiones a la atmósfera.....	244
5.3.2 Emisión de aguas residuales .....	245
5.4 EXISTENCIA DE VALORES LÍMITE EN LOS ACUERDOS VOLUNTARIOS NACIONALES.....	249
5.5 REFERENCIA A LOS CONTAMINANTES RECOGIDOS EN EL EPER PARA EL SECTOR .....	250
5.5.1 Datos medidos.....	251
5.5.1.1 Atmósfera .....	251
5.5.1.2 Agua .....	252
5.5.2 Datos calculados.....	252
5.5.2.1 Atmósfera .....	252
5.5.2.2 Agua .....	255
5.5.3 Datos estimados .....	256
5.6 CONTAMINANTES MEDIDOS Y SISTEMA DE MEDICIÓN .....	257

5.6.1 Aguas residuales .....	257
5.6.2 Emisiones atmósfera .....	259
5.7 CONTAMINANTES NO MEDIDOS: EMISIONES DIFUSAS .....	260
5.8 SITUACIÓN ACTUAL EN ESPAÑA.....	260
<b>CAPÍTULO 6. TÉCNICAS EMERGENTES Y TÉCNICAS OBSOLETAS .....</b>	<b>263</b>
6.1 INTRODUCCIÓN.....	263
6.2 TÉCNICAS EMERGENTES.....	263
6.2.1 Técnicas de producción .....	263
6.2.2 Sustitución de cromo hexavalente .....	263
6.2.3 Nuevos procesos en el tratamiento del aluminio.....	264
6.2.4 Nuevos procesos en la fabricación de circuitos impresos.....	265
6.3 TÉCNICAS OBSOLETAS.....	265
<b>CAPÍTULO 7. ANEXOS.....</b>	<b>267</b>
7.1 METODOLOGÍA DE TRABAJO .....	267
7.2 LEGISLACIÓN AMBIENTAL APLICABLE POR CCAA .....	268
7.3 EXISTENCIA DE ACUERDOS VOLUNTARIOS .....	282
7.4 GLOSARIO .....	283
7.5 BIBLIOGRAFÍA.....	289
7.6 SISTEMAS PARA EL CÁLCULO DE ARRASTRES .....	290
7.7 SISTEMAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CALIDAD DE ENJUAGUE.....	292

# ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Distribución total por zona.....	23
Ilustración 2. Distribución cincado.....	25
Ilustración 3. Distribución Ni-Cr .....	25
Ilustración 4. Distribución metales preciosos .....	25
Ilustración 5. Distribución cromo duro.....	26
Ilustración 6. Distribución fosfatado .....	26
Ilustración 7. Distribución circuitos impresos .....	26
Ilustración 8. Distribución anodizado.....	27
Ilustración 9. Distribución estañado .....	27
Ilustración 10. Distribución metalizado de plásticos .....	27
Ilustración 11. Distribución lacado .....	28
Ilustración 12. Distribución total por subsectores .....	29
Ilustración 13. Distribución total por tamaño de la empresa .....	29
Ilustración 14. Distribución por subsector y tamaño .....	29
Ilustración 15. Distribución por nº trabajadores.....	30
Ilustración 16. Facturación anual del sector .....	31
Ilustración 17. Producción total en Europa .....	32
Ilustración 18. Producción en Europa del estañado-cromado .....	32
Ilustración 19. Porcentaje producción estañado .....	33
Ilustración 20. Porcentaje producción cromado .....	34
Ilustración 21. Distribución consumo acero estañado-cromado por subsectores .....	34
Ilustración 22. Evolución producción en Europa .....	34
Ilustración 23. Distribución producción en Europa .....	35
Ilustración 24. Esquema general de los procesos comunes.....	40
Ilustración 25. Esquema general proceso electrolítico .....	46
Ilustración 26. Principales acabados.....	51
Ilustración 27. Esquema recubrimiento metales preciosos .....	62
Ilustración 28. Esquema metalizado plástico .....	72
Ilustración 29. Esquema de fleje en continuo .....	78
Ilustración 30. Consumo anual de agua.....	96
Ilustración 31. Consumo agua / generación lodos empresas con volumen < 30m <sup>3</sup> .....	106
Ilustración 32. Consumo agua/generación lodos empresas con volumen > 30m <sup>3</sup> .....	106
Ilustración 33. Enjuague simple .....	148
Ilustración 34. Enjuague múltiple en cascada a contracorriente .....	149
Ilustración 35. Enjuague ECO .....	157
Ilustración 36. Diagrama corrientes residuales.....	241

# ÍNDICE TABLAS

Tabla 1. Clasificación actividad .....	22
Tabla 2. Distribución geográfica por subsectores .....	24
Tabla 3. Distribución-tamaño .....	28
Tabla 4. N° total empresas.....	30
Tabla 5. Producción anual.....	30
Tabla 6. Producción por país .....	33
Tabla 7. Producción electrolítica por país.....	25
Tabla 8. Incumplimientos por n° muestras.....	36
Tabla 9. Incumplimientos por n° empresas .....	36
Tabla 10. Incumplimientos por parámetros .....	37
Tabla 11. Aspectos ambientales decapado mecánico .....	42
Tabla 12. Desengrase con disolventes .....	42
Tabla 13. Aspectos ambientales desengrase con disolventes.....	43
Tabla 14. Desengrase electrolítico .....	44
Tabla 15. Aspectos ambientales desengrase electrolítico.....	44
Tabla 16. Composición baño decapado.....	45
Tabla 17. Aspectos ambientales decapado.....	45
Tabla 18. Composición baño cinc ácido .....	47
Tabla 19. Condiciones trabajo baño cinc ácido .....	47
Tabla 20. Aspectos ambientales cincado ácido.....	47
Tabla 21. Composición baño cinc alcalino .....	48
Tabla 22. Condiciones trabajo cinc alcalino .....	48
Tabla 23. Aspectos ambientales cinc alcalino .....	48
Tabla 24. Composición baño cinc cianurado .....	48
Tabla 25. Condiciones trabajo cinc cianurado .....	48
Tabla 26. Aspectos ambientales cinc cianurado .....	49
Tabla 27. Aspectos ambientales pasivación .....	49
Tabla 28. Composición baño cadmio (cianuro).....	50
Tabla 29. Composición baño cadmio (fluoroborato).....	50
Tabla 30. Composición baño cadmio (sulfato) .....	50
Tabla 31. Composición baño cadmio (cloruro) .....	50
Tabla 32. Aspectos ambientales cadmiado .....	50
Tabla 33. Composición baño níquel.....	51
Tabla 34. Condiciones trabajo baño níquel.....	51
Tabla 35. Composición baño níquel wood.....	52
Tabla 36. Condiciones trabajo baño níquel wood.....	52
Tabla 37. Composición baño níquel (fluoborato) .....	52
Tabla 38. Composición baño níquel (hierro) .....	52
Tabla 39. Composición baño níquel base alcalina .....	53
Tabla 40. Composición baño níquel base ácida .....	53
Tabla 41. Composición baño níquel (electroconformado).....	53
Tabla 42. Condiciones trabajo electroconformado .....	54
Tabla 43. Aspectos ambientales niquelado .....	54
Tabla 44. Composición baño cobre cianurado .....	54
Tabla 45. Condiciones trabajo baño cobre cianurado.....	54
Tabla 46. Composición 2 baño cobre cianurado .....	55
Tabla 47. Aspectos ambientales cobre cianurado .....	55
Tabla 48. Composición baño cobre (no cianurado) .....	55
Tabla 49. Condiciones trabajo baño cobre (no cianurado) .....	55
Tabla 50. Aspectos ambientales cobreado (no cianurado).....	56

Tabla 51. Composición baño cobre ácido.....	56
Tabla 52. Condiciones trabajo cobre ácido.....	56
Tabla 53. Aspectos ambientales cobre ácido.....	56
Tabla 54. Composición baño cobre (fluoborato).....	57
Tabla 55. Condiciones trabajo baño cobre (fluoborato) .....	57
Tabla 56. Aspectos ambientales cobreado (fluoborato) .....	57
Tabla 57. Composición baño cobre (pirofosfato) .....	57
Tabla 58. Aspectos ambientales cobreado (pirofosfato).....	57
Tabla 59. Composición baño latonado .....	58
Tabla 60. Condiciones trabajo baño latonado .....	58
Tabla 61. Composición baño bronce.....	58
Tabla 62. Condiciones trabajo baño bronce .....	58
Tabla 63. Aspectos ambientales baño bronce .....	58
Tabla 64. Composición baño cromo brillante.....	59
Tabla 65. Condiciones trabajo cromo brillante.....	59
Tabla 66. Composición baño cromo III brillante.....	59
Tabla 67. Condiciones trabajo cromo decorativo .....	59
Tabla 68. Composición cromo duro.....	60
Tabla 69. Composición baño cromo negro .....	60
Tabla 70. Eficacia catalizadores .....	60
Tabla 71. Aspectos ambientales cromado .....	60
Tabla 72. Composición baño estaño .....	61
Tabla 73. Composición baño simple de estaño .....	61
Tabla 74. Aspectos ambientales estañado.....	61
Tabla 75. Composición baño plata.....	62
Tabla 76. Condiciones trabajo baño plata .....	62
Tabla 77. Aspectos ambientales baño plata .....	62
Tabla 78. Composición baño oro.....	63
Tabla 79. Condiciones trabajo baño oro .....	63
Tabla 80. Aspectos ambientales baño oro .....	63
Tabla 81. Composición baño paladio .....	64
Tabla 82. Condiciones trabajo baño paladio.....	64
Tabla 83. Aspectos ambientales baño paladio.....	64
Tabla 84. Composición baño rodio .....	64
Tabla 85. Condiciones trabajo baño rodio.....	64
Tabla 86. Aspectos ambientales baño rodio.....	65
Tabla 87. Composición baño platino .....	65
Tabla 88. Condiciones de trabajo baño platino .....	65
Tabla 89. Aspectos ambientales baño platino.....	65
Tabla 90. Productos preparación mecánica (circuitos impresos) .....	66
Tabla 91. Etapa limpieza (circuitos impresos).....	67
Tabla 92. Condiciones trabajo recubrimiento directo (circuitos impresos) .....	67
Tabla 93. Etapas recubrimiento superficie (circuitos impresos).....	67
Tabla 94. Composición y condiciones trabajo cobreado (circuitos impresos) .....	68
Tabla 95. Composición baño oxidación (circuitos impresos).....	68
Tabla 96. Composición baño oxidación (circuitos impresos).....	68
Tabla 97. Composición baño laminado (circuitos impresos) .....	68
Tabla 98. Composición baño decapado (circuitos impresos).....	69
Tabla 99. Composición baño decapado (circuitos impresos).....	69
Tabla 100. Composición baño decapado (circuitos impresos).....	69
Tabla 101. Condiciones trabajo decapado (circuitos impresos).....	69
Tabla 102. Composición baño decapado estaño (circuitos impresos) .....	69
Tabla 103. Composición baño lavado (metalizado plástico).....	70

Tabla 104. Composición baño mordentado (metalizado plástico).....	70
Tabla 105. Composición baño neutralizado (metalizado plástico) .....	70
Tabla 106. Composición baño catalizador (metalizado plástico) .....	70
Tabla 107. Composición baño acelerado (metalizado plástico).....	71
Tabla 108. Composición baño recubrimiento (metalizado plástico).....	71
Tabla 109. Composición baño cobre ácido (metalizado plástico).....	71
Tabla 110. Aspectos ambientales metalizado plástico .....	71
Tabla 111. Condiciones trabajo anodizado aluminio con ácido sulfúrico.....	73
Tabla 112. Condiciones trabajo anodizado con ácido fosfórico.....	73
Tabla 113. Condiciones de trabajo anodizado con ácido oxálico .....	73
Tabla 114. Condiciones trabajo anodizado aluminio con ácido crómico .....	74
Tabla 115. Coloración por inmersión.....	74
Tabla 116. Coloración electrolítica .....	74
Tabla 117. Aspectos ambientales anodizado aluminio .....	75
Tabla 118. Composición baño electropulido .....	76
Tabla 119. Composición baño electropulido .....	76
Tabla 120. Condiciones trabajo electropulido .....	76
Tabla 121. Aspectos ambientales electropulido .....	76
Tabla 122. Composición baño electropulido .....	76
Tabla 123. Composición baño electropulido aluminio .....	77
Tabla 124. Aspectos ambientales electropulido .....	77
Tabla 125. Composición baño níquel.....	80
Tabla 126. Aspectos ambientales níquelado .....	80
Tabla 127. Composición níquel autocatalítico.....	80
Tabla 128. Aspectos ambientales níquel autocatalítico.....	81
Tabla 129. Composición baño cobre .....	81
Tabla 130. Aspectos ambientales cobreado.....	81
Tabla 131. Composición y condiciones trabajo pavonado .....	82
Tabla 132. Aspectos ambientales pavonado .....	82
Tabla 133. Condiciones de trabajo fosfatado al hierro .....	83
Tabla 134. Condiciones de trabajo fosfatado al cinc.....	83
Tabla 135. Aspectos ambientales fosfatado .....	83
Tabla 136. Composición baño pasivado azul .....	84
Tabla 137. Composición baño pasivado verde.....	84
Tabla 138. Composición baño pasivado amarillo .....	84
Tabla 139. Composición baño pasivado negro.....	84
Tabla 140. Aspectos ambientales pasivados crómicos .....	85
Tabla 141. Composición baño sellado .....	85
Tabla 142. Otros baños sellado .....	85
Tabla 143. Condiciones trabajo sellado .....	85
Tabla 144. Aspectos ambientales sellado .....	85
Tabla 145. Condiciones trabajo lacado electrolítico.....	86
Tabla 146. Aspectos ambientales lacado electrolítico.....	86
Tabla 147. Aspectos ambientales secado por agua caliente .....	87
Tabla 148. Aspectos ambientales secado por aire caliente .....	88
Tabla 149. Composición y condiciones trabajo desniquelado químico.....	88
Tabla 150. Composición y condiciones trabajo desniquelado electrolítico.....	88
Tabla 151. Composición y condiciones trabajo descromado .....	89
Tabla 152. Aspectos ambientales descromado .....	89
Tabla 153. Valores de arrastre.....	92
Tabla 154. Calidad de lavado o razón de dilución .....	93
Tabla 155. Consumo agua empresas < 30m <sup>3</sup> .....	95
Tabla 156. Consumo agua empresas > 30m <sup>3</sup> .....	95



Tabla 157. Consumo agua por superficie tratada .....	96
Tabla 158. Consumo agua por superficie tratada y posición de enjuague .....	96
Tabla 159. Consumo materia prima (cincado) .....	98
Tabla 160. Consumo materia prima (níquel-cromo-cobre) .....	98
Tabla 161. Consumo materia prima (cromo duro) .....	98
Tabla 162. Consumo materia prima metales pesados.....	98
Tabla 163. Consumo materia prima (fosfatado).....	99
Tabla 164. Consumo materia prima (estañado) .....	99
Tabla 165. Consumo materia prima (metalizado plástico).....	99
Tabla 166. Consumo materia prima (anodizado aluminio) .....	99
Tabla 167. Consumo eléctrico .....	100
Tabla 168. Consumo combustibles fósiles .....	100
Tabla 169. Datos vertido Empresa 19 .....	101
Tabla 170. Datos vertido Empresa 15 .....	101
Tabla 171. Datos vertido Empresa 3 .....	102
Tabla 172. Datos vertido Empresa 21 .....	102
Tabla 173. Datos vertido Empresa 17 .....	103
Tabla 174. Datos vertido Empresa 4 .....	103
Tabla 175. Datos vertido Empresa 5 .....	103
Tabla 176. Baños agotados o contaminados .....	104
Tabla 177. Lodos tratamiento aguas y baños .....	104
Tabla 178. Relación superficie-agua-lodos empresas < 30m <sup>3</sup> .....	105
Tabla 179. Relación superficie-agua-lodos empresas > 30m <sup>3</sup> .....	105
Tabla 180. Generación residuos.....	107
Tabla 181. Residuos peligrosos.....	108
Tabla 182. Consumo desengrase (Fuente: Bref September 2005) .....	109
Tabla 183. Consumo decapado(Fuente: Bref September 2005).....	109
Tabla 184. Consumo cincado(Fuente: Bref September 2005) .....	110
Tabla 185. Tabla buenas prácticas profesionales.....	127
Tabla 186. Tabla MTD's reducción consumo agua .....	133
Tabla 187. Tabla MTD's mejora calidad agua .....	134
Tabla 188. Tabla MTD's reutilización aguas enjuague .....	136
Tabla 189 . Valores medios de emisión para enjuague simple.....	138
Tabla 190. Tabla MTD's reducción viscosidad .....	139
Tabla 191. Tabla MTD's agentes humectantes.....	139
Tabla 192. Posición bastidor-arrastre.....	140
Tabla 193. Valores medios de emisión para enjuague simple tras implantación.....	141
Tabla 194. Tabla MTD's bastidores.....	142
Tabla 195. Valores medios de emisión para enjuague simple tras implantación.....	143
Tabla 196. Tabla MTD's bombos.....	144
Tabla 197. Calidad enjuague.....	147
Tabla 198. Valores medios de emisión para enjuague simple.....	148
Tabla 199. Consumo agua-enjuague.....	150
Tabla 200. Valores estándar calidad enjuague.....	151
Tabla 201. Consumo agua-producción.....	151
Tabla 202. Valores medios de emisión para enjuagues múltiples .....	152
Tabla 203. Tabla MTD's enjuague múltiple contracorriente.....	153
Tabla 204. Comparación consumo agua .....	154
Tabla 205. Valores medios de emisión para enjuague simple posterior a enjuague recuperación.....	155
Tabla 206. Tabla MTD's enjuague estático recuperación .....	156
Tabla 207. Valores medios de emisión para enjuague simple después de enjuague ECO .....	158

Tabla 208. Tabla MTD's enjuague eco.....	158
Tabla 209. Valores medios de emisión para enjuague simple después enjuague por aspersión .....	160
Tabla 210. Tabla MTD's enjuague aspersión.....	160
Tabla 211. Valores medios de emisión para implantación sistema evaporación .....	165
Tabla 212. Tabla MTD's evaporación .....	166
Tabla 213. Valores medios de emisión implantación sistema electrodiálisis.....	167
Tabla 214. Tabla MTD's electrodiálisis .....	168
Tabla 215. Valores medios de emisión implantación equipo de ósmosis inversa.....	169
Tabla 216. Tabla MTD's ósmosis inversa.....	170
Tabla 217. Tabla MTD's técnica skip .....	171
Tabla 218. Tabla MTD's resinas II.....	173
Tabla 219. Tabla MTD's centrifugación desengrases .....	184
Tabla 220. Tabla MTD's filtración .....	189
Tabla 221. Tabla MTD's retardo iónico .....	191
Tabla 222. Tabla MTD's cristalización.....	193
Tabla 223. Tabla MTD's resinas II.....	195
Tabla 224. Tabla MTD's electrolisis .....	196
Tabla 225. Tabla MTD's filtración desengrases .....	197
Tabla 226. Tabla MTD's micro-ultrafiltración.....	199
Tabla 227. Tabla MTD's diálisis .....	201
Tabla 228. Valores óptimos pH para precipitación metales .....	226
Tabla 229. Intervalos de valores emisión asociados en el tratamiento de aguas residuales .....	238
Tabla 230. Intervalos de valores emisión asociados en el tratamiento de aguas residuales para el subsector de anodizado de aluminio .....	239
Tabla 231. Tabla límites emisión atmósfera RD 833/75 .....	245
Tabla 232. Límites 3 comunidades autónomas .....	247
Tabla 233. Límites 3 organismos locales .....	249
Tabla 234. Contaminantes EPER a declarar .....	251
Tabla 235. Factores normalización .....	252
Tabla 236. Índices calidad .....	253
Tabla 237. Factores emisión. Fuente información:Adaptación de la Guía notificación EPER Junta Andalucía .....	253
Tabla 238. Factores emisión electrodeposición. Fuente información: Guía notificación EPER Junta Andalucía.....	254
Tabla 239. Otros factores emisión. Fuente información: Adaptación de la Guía notificación EPER Junta Andalucía.....	254
Tabla 240. Factores emisión. Fuente información: Guía notificación Junta Andalucía.....	256
Tabla 241. Métodos medición aguas residuales.....	259
Tabla 242. Métodos medición atmósfera .....	259
Tabla 243. Datos evaporación por m <sup>2</sup> .....	260
Tabla 244. Clasificación empresas IPPC.....	260
Tabla 245. Contaminantes declarados EPER por comunidades autónomas .....	262
Tabla 246. Resumen contaminantes declarados .....	262
Tabla 247. Listado legislación en materia de legalización actividades.....	268
Tabla 248. Listado legislación en materia de aguas.....	270
Tabla 249. Listado legislación en materia de residuos.....	273
Tabla 250. Listado legislación en materia de atmósfera y ruido .....	276
Tabla 251. Listado legislación estatal en materia legalización actividades.....	278
Tabla 252. Listado legislación estatal en materia de aguas .....	279
Tabla 253. Listado legislación estatal en materia de residuos .....	279
Tabla 254. Listado de legislación estatal en materia de atmósfera y ruido.....	280



Tabla 255. Listado legislación estatal en materia de suelos .....	280
Tabla 256. Listado legislación europea en materia legalización actividades.....	280
Tabla 257. Listado legislación europea en materia de aguas .....	281
Tabla 258. Listado legislación europea en materia de residuos .....	281
Tabla 259. Listado legislación europea en materia de atmósfera y ruido .....	282
Tabla 260. Calidad enjuague.....	294



# *Capítulo 1. Información del sector en España y Europa*

## **1.1 INTRODUCCIÓN**

El sector de tratamiento de superficies en España está formado por un tejido de empresas principalmente pequeñas y medianas. Esta actividad consiste en una amplia variedad de procesos mediante los cuales se modifica la estructura inicial de una superficie -metálica o plástica- proporcionándoles nuevas propiedades como pueden ser un acabado decorativo o una mayor resistencia a agentes externos.

El tratamiento de superficies plásticas o metálicas está presente también, a menudo, como un subproceso interno o externo, en muchos tipos de industrias de diferentes sectores, como por ejemplo en automoción, aeronáutica, telecomunicaciones, sistemas de la información, ingeniería, construcción, electrodomésticos, utensilios de baño, soportes informáticos (hardware), etc.

La industria dedicada al tratamiento de superficies, como el resto de sectores, tiene como principal preocupación conseguir y mantener la competitividad de la empresa. En muchos casos, la lucha contra la contaminación parece que dificulte la obtención de este objetivo. Actualmente, la industria tiene a su disposición alternativas que pueden permitirle ser competitiva mejorando a su vez su comportamiento medioambiental. A menudo dentro del sector, el origen de la contaminación viene dado por un uso indiscriminado de materias primas y de agua así como de unas prácticas profesionales poco adecuadas.

La racionalización en los consumos y la mejora en las operaciones internas contribuyen, casi siempre, a hacer a la empresa más competitiva y, a menudo, a reducir la generación de corrientes residuales.

## **1.2 INFORMACIÓN GENERAL DEL SECTOR**

### **1.2.1 Descripción general del sector**

De acuerdo con la Clasificación Nacional de Actividades Económicas (CNAE 93), el sector de ingeniería mecánica queda integrado en el grupo de actividades CNAE 28 correspondiente a la «Fabricación de productos metálicos, excepto maquinaria y equipo».

Más concretamente el sector está encuadrado en el código de actividad 28.5, que a su vez comprende dos subsectores o líneas de actividad claramente diferenciadas, siendo una de las cuales el tratamiento y revestimiento de metales (CNAE: 28.51). Este subsector incluye el tratamiento térmico del metal, el revestimiento metálico del metal (anodizado, galvanizado, cromado, etc.), el revestimiento no metálico del metal (plastificación, pintado, lacado, esmalado, etc.), la coloración, grabado e impresión de los metales, diversas técnicas de limpieza y pretratamiento de metal (fosfatado, limpieza por chorro de arena, chorreado al tambor, etc.) así como el endurecimiento y pulido de los metales.

En la actualidad, en el ámbito estatal, debido a la incorporación al ordenamiento interno español de la directiva europea 96/61/CE-IPPC mediante la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación, la actividad de tratamiento y revestimiento de superficies queda incluida en el ámbito de aplicación de esta Ley cuando el volumen de las cubetas sea mayor de 30 m<sup>3</sup>, o bien, se mantiene en el ámbito de aplicación del Reglamento de

actividades molestas, insalubres, nocivas y peligrosas (RAMINP) para un volumen de cubetas menor o igual a 30 m<sup>3</sup>. La aplicación de esta normativa implica que, las empresas a las cuales aplica la Ley 16/2002 deberán solicitar la autorización ambiental integrada, mientras que las que quedan excluidas de su ámbito de aplicación seguirán los trámites establecidos por el RAMINP, y deberán obtener las autorizaciones de carácter ambiental exigibles en todo momento de forma paralela y según la reglamentación aplicable.

Cabe puntualizar que en algunas comunidades autónomas se ha desarrollado legislación autonómica en cuyo ámbito de aplicación ha quedado incluida la actividad de tratamiento y revestimiento de superficies en su totalidad, debiéndose seguir en estos casos lo establecido en dicha normativa.

La clasificación de la actividad según la Ley 16/2002 y la directiva europea 96/61/CE-IPPC ubica la actividad en un apartado y subapartado e incorpora un epígrafe y código que se incluyen en la siguiente tabla:

Tratamiento y revestimiento superficies		Código	Descripción
<i>Código Ley 16/2002</i>	Apartado	2	Instalaciones para el tratamiento de superficie de metales y materiales plásticos por procedimiento electrolítico o químico, <b>cuando el volumen de las cubetas o de las líneas completas</b> destinadas al tratamiento empleadas sea superior a 30 m <sup>3</sup> .
	Subapartado	6	
<i>Epígrafe IPPC</i>	Categoría	2.6	Instalaciones para el tratamiento de superficie de metales y materiales plásticos por procedimiento electrolítico o químico, cuando el volumen de las cubetas destinadas al tratamiento empleadas sea superior a 30 m <sup>3</sup> .
	Activitat	2	
<i>Código Proceso NOSE-P</i>		105.1	

**Tabla 1. Clasificación actividad**

El sector de tratamiento de superficies metálicas y plásticas está compuesto por una gran variedad de subprocesos. Para realizar la descripción del sector en España en el presente capítulo, se han clasificado del siguiente modo:

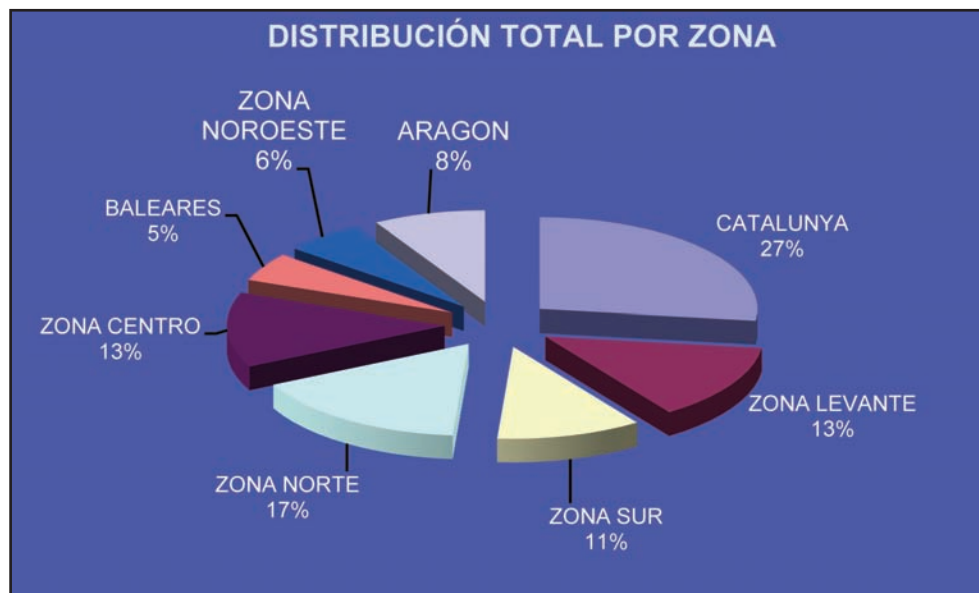
- Cincado
- Níquel cromo
- Recubrimiento con metales preciosos
- Cromo duro
- Circuitos impresos
- Fosfatado
- Pavonado
- Recubrimiento con estaño
- Anodizado aluminio
- Metalizado plástico
- Lacado de aluminio

### 1.2.2 Distribución geográfica

A continuación se presenta, en porcentaje, la distribución geográfica de los distintos subsectores en el territorio español.

Dado que la información ha sido aportada por proveedores del sector, la distribución establecida corresponde a zonas comerciales.

### ***DISTRIBUCIÓN TOTAL DEL SECTOR EN ESPAÑA***

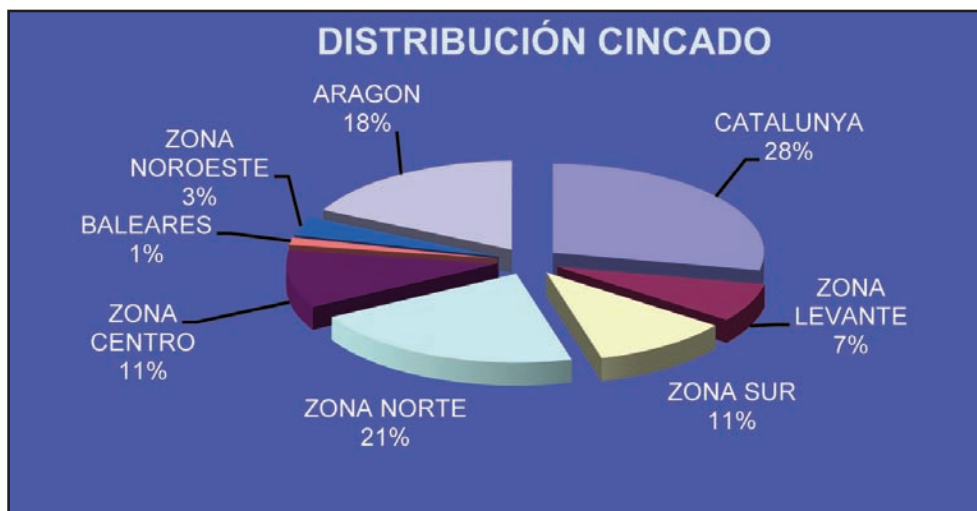
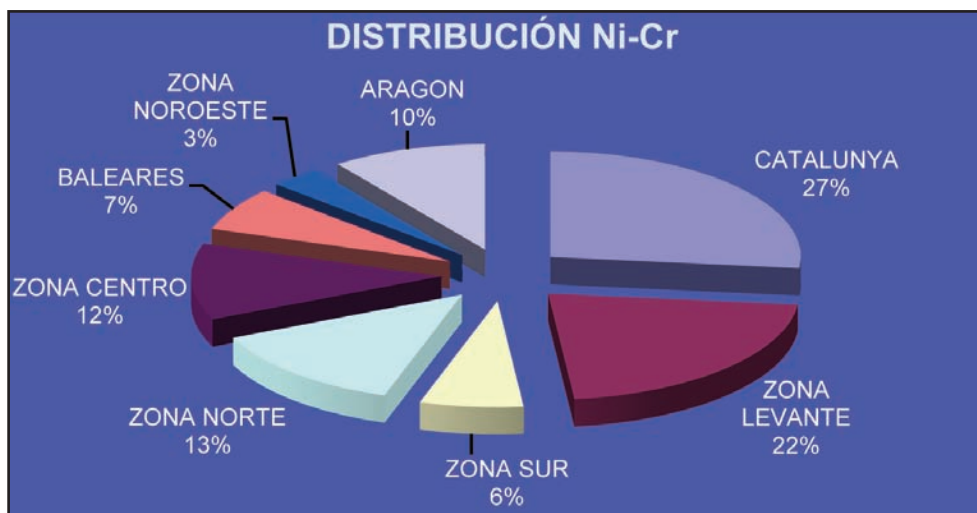
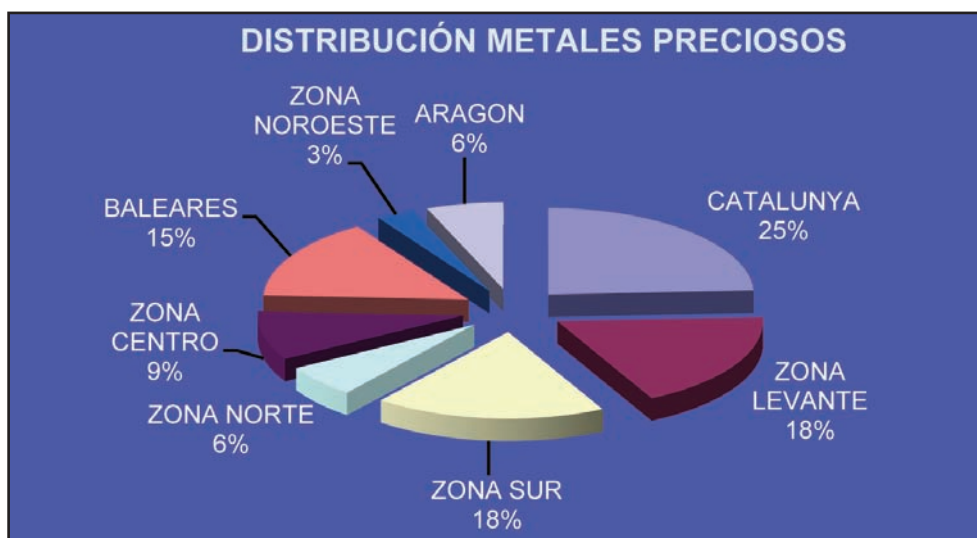


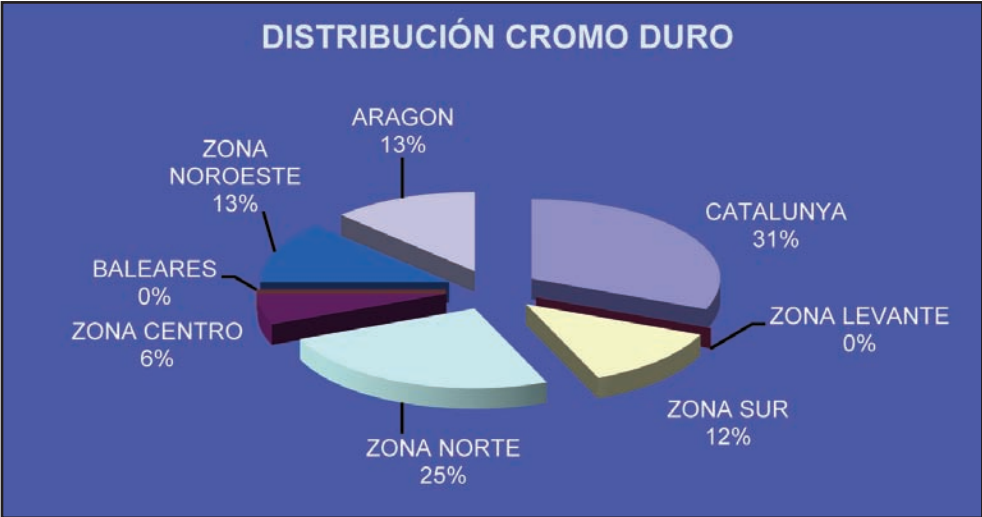
*Ilustración 1. Distribución total por zona*

SUBSECTOR												
ZONA	Zn	Ni-Cr	Metales preciosos	Cr duro	Circuitos impresos	Fosfatado	Pavonado	Estaño	Anodizado aluminio	Metalizado plástico	Lacado aluminio	TOTAL (%)
Cataluña	28	27	24	31	36	25	50	30	23	39	12	28
Zona Levante	7	22	18	0	0	13	0	0	15	11	21	13
Zona Sur	11	7	18	13	9	13	0	10	15	0	10	11
Zona Norte	21	13	6	25	18	21	50	30	15	17	6	16
Centro	11	12	9	6	18	17	0	20	15	28	29	13
Baleares	1	7	15	0	0	2	0	10	0	0	0	5
Zona Noroeste	4	3	3	13	9	8	0	0	15	0	13	6
Aragón	18	10	6	13	9	3	0	0	0	6	10	8

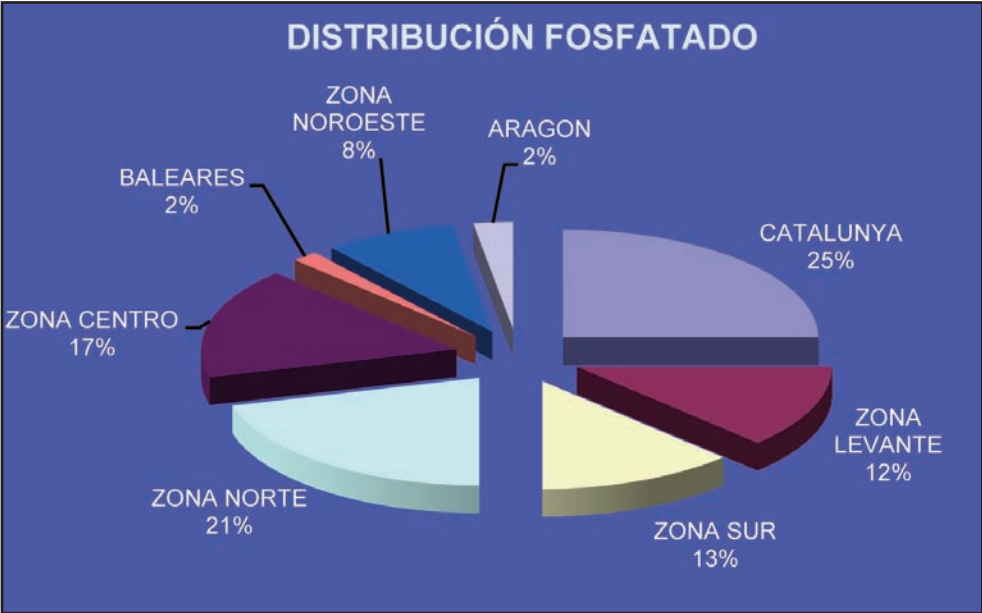
Tabla 2. Distribución geográfica por subsectores

Zona Levante: Comunidad Valenciana y Región de Murcia  
Zona Sur: Andalucía y Extremadura,  
Zona Norte: País Vasco, Comunidad Floral de Navarra, La Rioja  
Zona Centro: Comunidad de Madrid, Castilla León y Castilla la Mancha  
Zona Noroeste: Galicia, Principado de Asturias, Cantabria

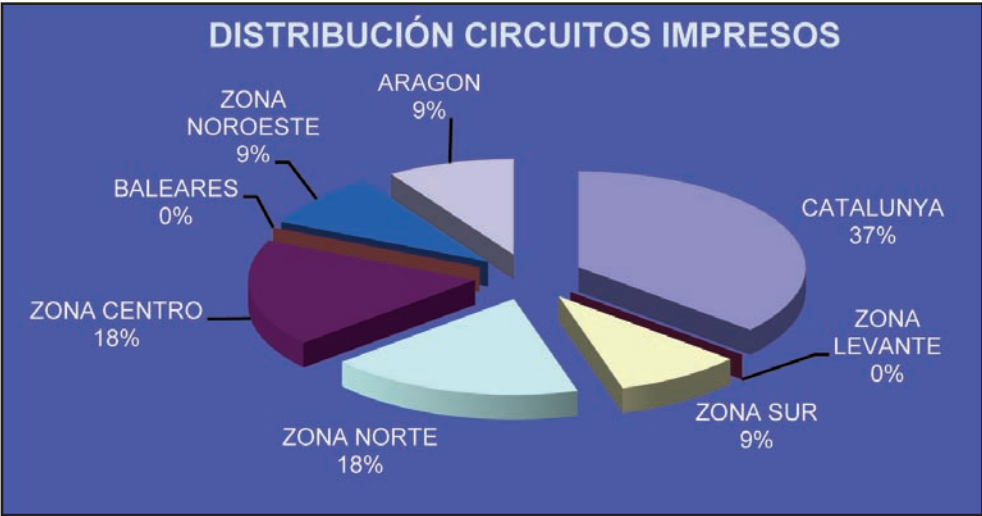
**DISTRIBUCIÓN TOTAL DEL SECTOR EN ESPAÑA***Ilustración 2. Distribución cincado**Ilustración 3. Distribución Ni-Cr**Ilustración 4. Distribución metales preciosos*



*Ilustración 5. Distribución cromo duro*

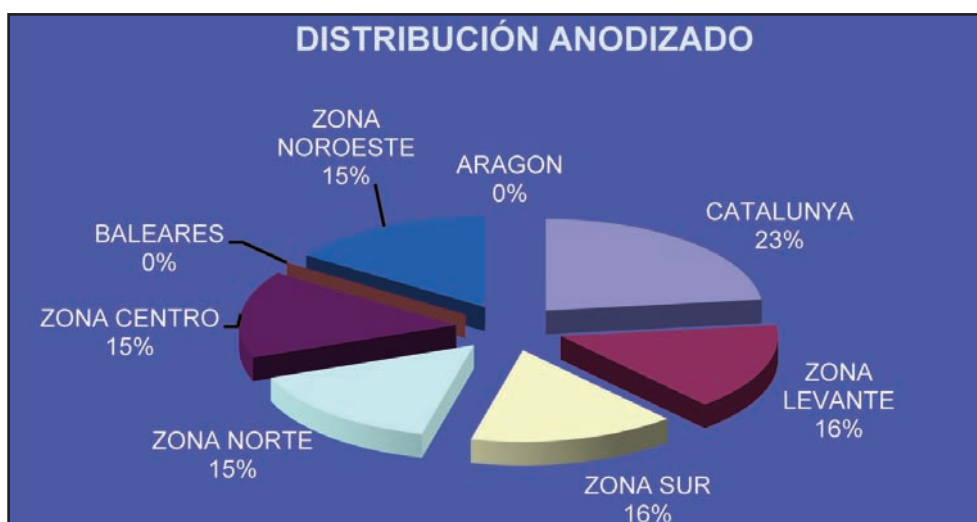
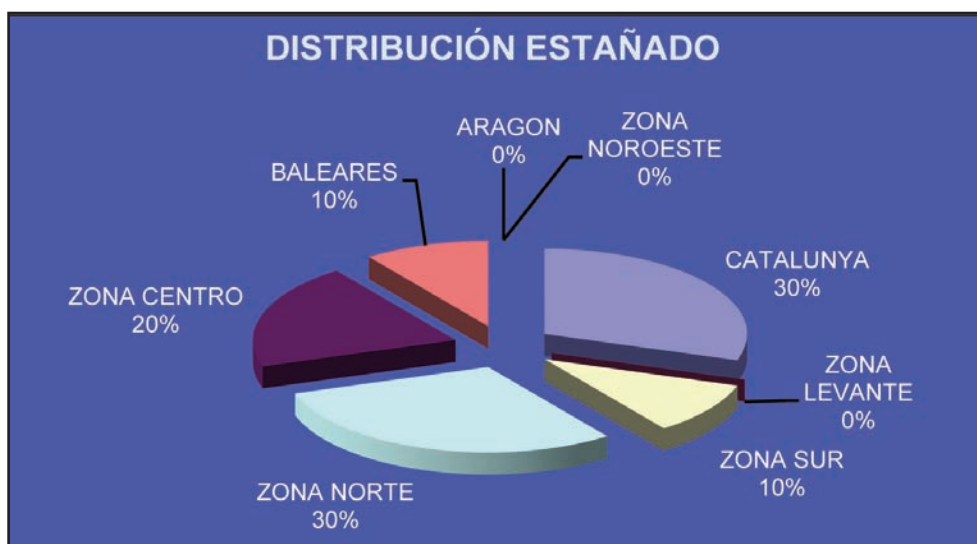
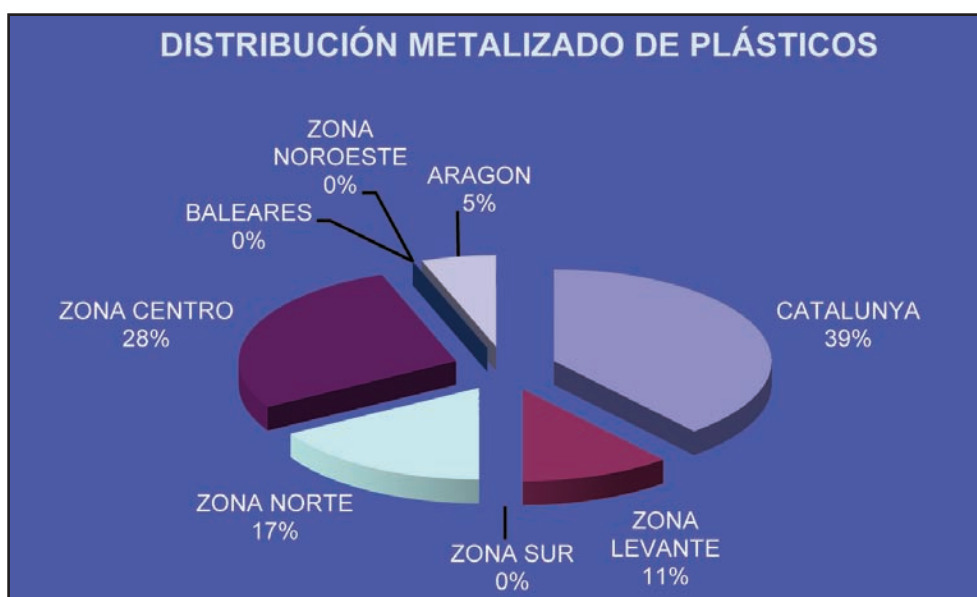


*Ilustración 6. Distribución fosfatado*



*Ilustración 7. Distribución circuitos impresos*



*Ilustración 8. Distribución anodizado**Ilustración 9. Distribución estañado**Ilustración 10. Distribución metalizado de plásticos*

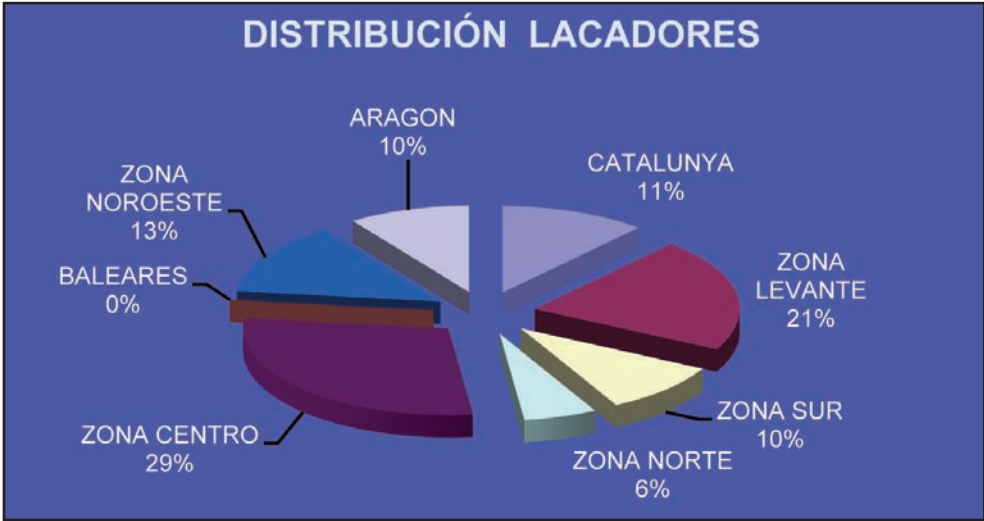


Ilustración 11. Distribución lacado

1.2.3 Subsectores más representativos

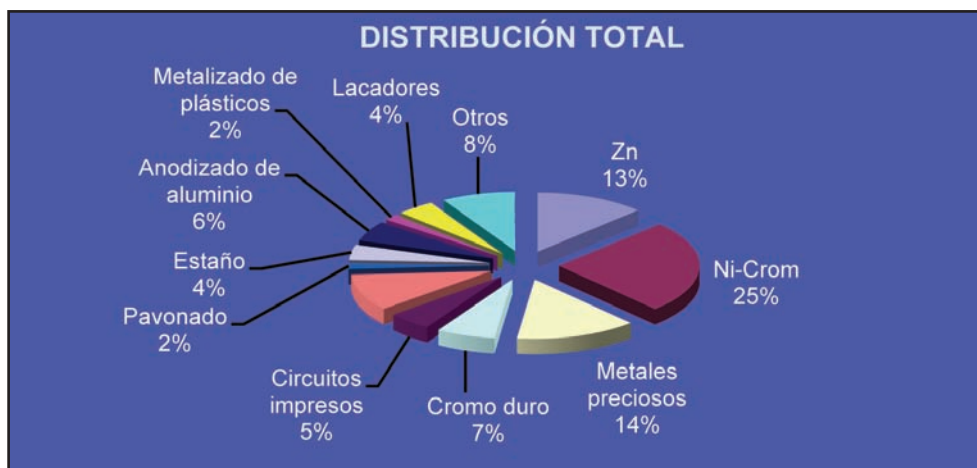
A continuación, se representa la distribución total de los subsectores en el conjunto del territorio español y su distribución teniendo en cuenta el tamaño de la empresa (mayor o menor de 30 m³).

SUBSECTOR	% DISTRIBUCIÓN	% > 30 m³	% < 30 m³
Zn	13	7	93
Ni-Crom	25	50	50
Metales preciosos	14	0	100
Cromo duro	7	75	25
Circuitos impresos	5	0	100
Fosfatado	10	42	58
Pavonado	2	0	100
Estaño	4	0	100
Anodizado de aluminio	5	31	69
Metalizado de plásticos	2	75	25
Lacadores	4	----	----
Otros	8	0	100

Tabla 3. Distribución-tamaño

Destaca la importancia, en número de empresas, de las dedicadas a Ni-Cr (25%), seguidas por las de metales preciosos (14%) y las de cincado (13%). Los subsectores que tienen menor representatividad son las de metalizado de plástico y pavonado, con un 2% cada una.

La distribución total de los diferentes subsectores en el territorio español es la siguiente:



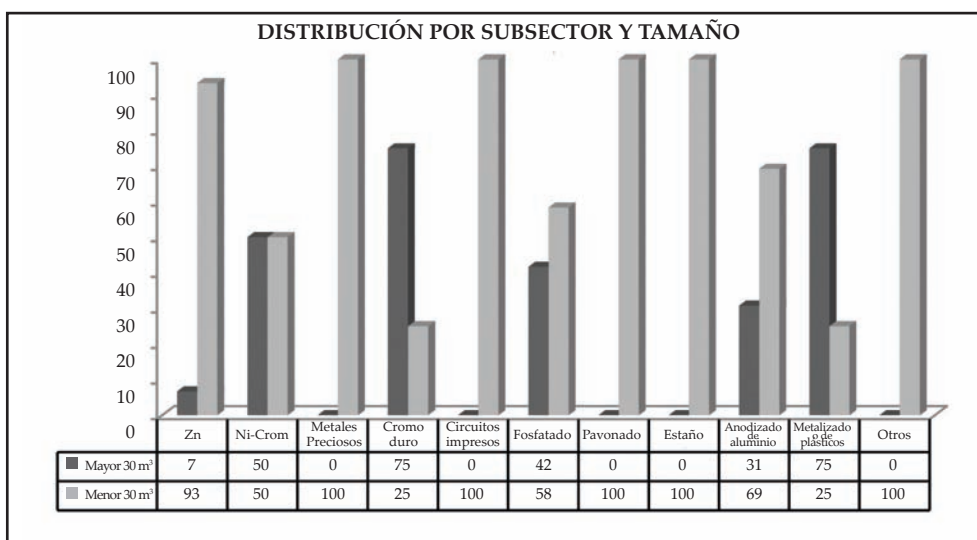
*Ilustración 12. Distribución total por subsectores*

La distribución total del sector, teniendo en cuenta el tamaño de la empresa, es la siguiente:



*Ilustración 13. Distribución total por tamaño de la empresa*

Así pues, de la tabla anterior, la comparación del total de empresas de cada subsector teniendo en cuenta el tamaño (mayor o menor de 30 m³) es la siguiente:



*Ilustración 14. Distribución total por subsector y tamaño*

### 1.2.4 Número total de empresas del sector y por subsectores

Según datos del Instituto Nacional de Estadística (INE), el total de empresas con CNAE 28.51 (tratamiento y revestimiento de superficies) distribuidas en el territorio español es:

AÑO	2000	2001	2002	2003
Nº EMPRESAS	1.843	1.762	1.580	1.658

Tabla 4. Nº total empresas

El número de empresas por subsector está detallado, en porcentaje, en el punto 1.2.2 de la presente Guía.

### 1.2.5 Ocupación total del sector

La ocupación total del sector, según los datos del INE de los últimos 4 años es:

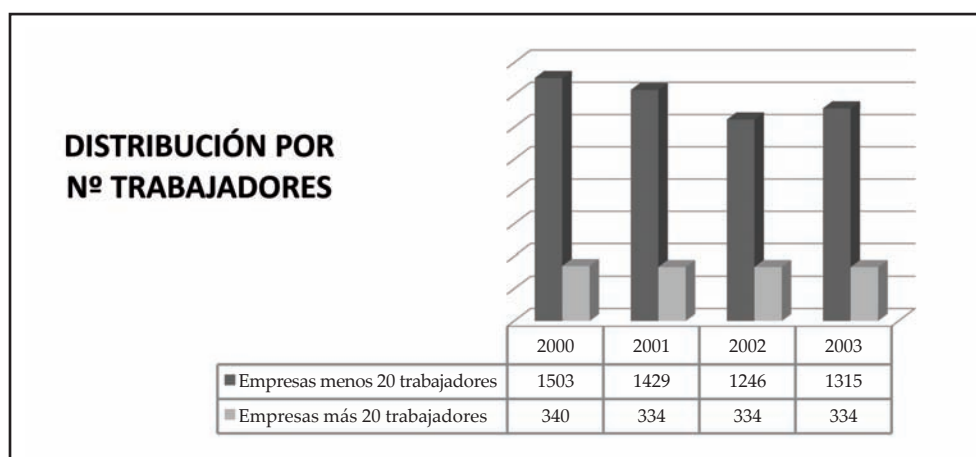


Ilustración 15. Distribución por nº de trabajadores

### 1.2.6 Producción anual del sector y por subsectores

Los datos de producción han sido obtenidos de empresas de distintos subsectores encuestadas.

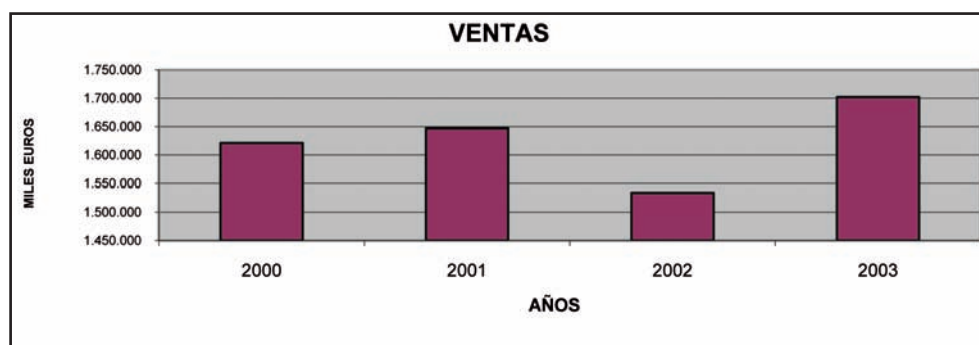
En la tabla siguiente se recogen los datos obtenidos:

	empresa 7	empresa 19	empresa 21	empresa 22	empresa 23	empresa 18	empresa 16
subsector	metales preciosos	cincado	metales preciosos / estañado	cincado / niquelado	anodizado / fosfatado / estañado	niquelado / cromado	metalizado plástico
nº trabajadores	20	12	18	13	127	----	170
facturación anual	2,7 millones €	----	70 millones €	----	10 millones €	----	10.483.373 €
producción anual	450.000 dm²	1.500 toneladas	95 millones unidades	815.000 unidades	----	3.655 toneladas	260.930 m²

Tabla 5. Producción anual

### 1.2.7 Facturación anual del sector

Teniendo en cuenta los datos aportados por el INE las ventas totales del sector en España son:



*Ilustración 16. Facturación anual del sector*

### 1.2.8 Porcentaje de valor añadido del sector y por subsectores

Debido a la gran variedad de subsectores que engloba el sector de tratamiento y revestimiento de superficies, es difícil estimar un porcentaje de valor añadido global.

Este porcentaje variará en función de la actividad de la empresa, así pues, no tiene el mismo valor añadido el recubrimiento con metales preciosos que el proceso de cincado.

### 1.2.9 Breve comparación con el sector en el ámbito europeo

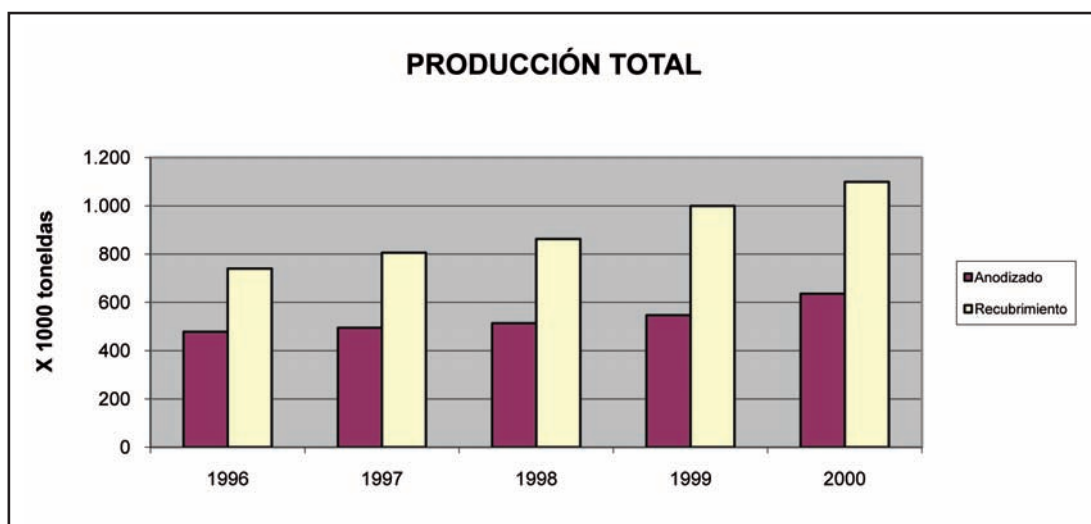
El sector de tratamiento y revestimiento de piezas metálicas y plásticas cuenta en Europa con, aproximadamente, un total de 18.300 instalaciones (entre las incluidas en la IPPC y las no incluidas).

La mayor parte son pequeñas y medianas empresas, por ejemplo, en Alemania el número de trabajadores por empresa oscila entre los 10 y los 80. La ocupación del sector en Europa es de alrededor de 440.000 personas.

Del total de empresas del sector en Europa, el 55% dedican su actividad principal al tratamiento y revestimiento de superficies, mientras que el resto, el 45%, desarrollan otra actividad principal, siendo una parte de su proceso el tratamiento y revestimiento de superficies. Por ejemplo, una empresa dedicada a la fabricación de componentes eléctricos (conectores eléctricos), puede tener internalizado el cobreado de los mismos o, puede ser que lo subcontrate externamente. Este tipo de empresas, dificulta la obtención de datos tanto a nivel europeo como a nivel estatal.

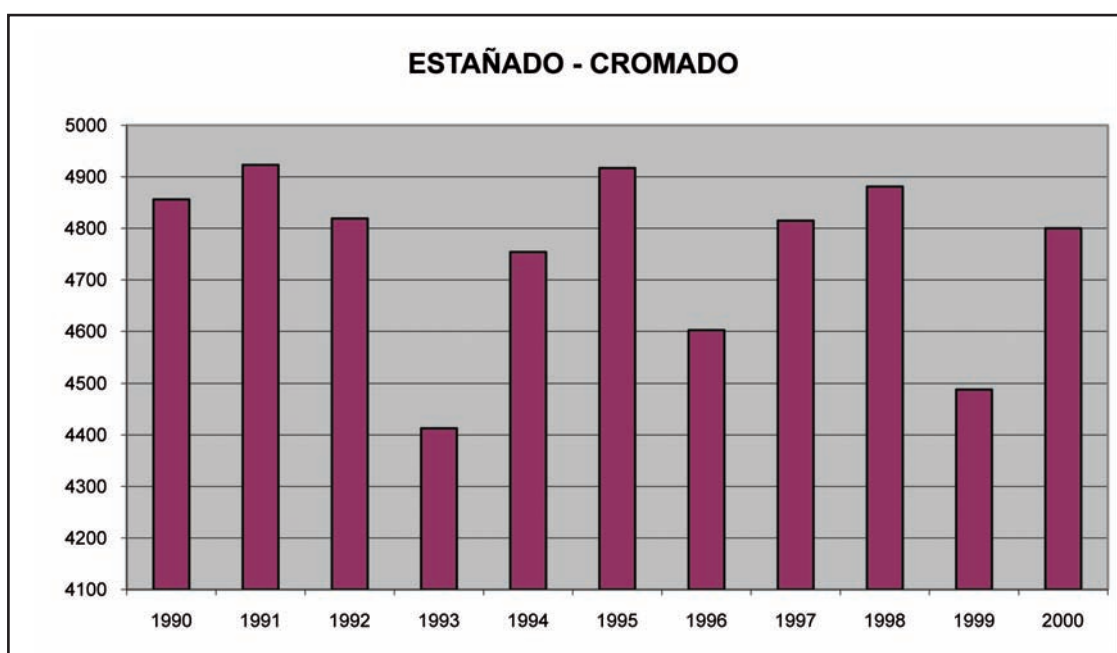
En cuanto a la extensión del mercado en Europa, cabe destacar la disminución del volumen de negocio, alrededor de un 30%, entre los años 2001 y 2002 como consecuencia del incremento de exportaciones de países asiáticos.

A continuación, se presenta un gráfico con los datos de producción (en miles de toneladas) tanto del anodizado de piezas como del total de recubrimientos.



*Ilustración 17. Producción total en Europa*

Otro tipo de tratamiento en Europa que cabe destacar es el estañado electrolítico y posterior cromado de acero, muy utilizado en la fabricación de embalajes. En el siguiente gráfico se muestra el total de producción en Europa entre 1990 y 2000.



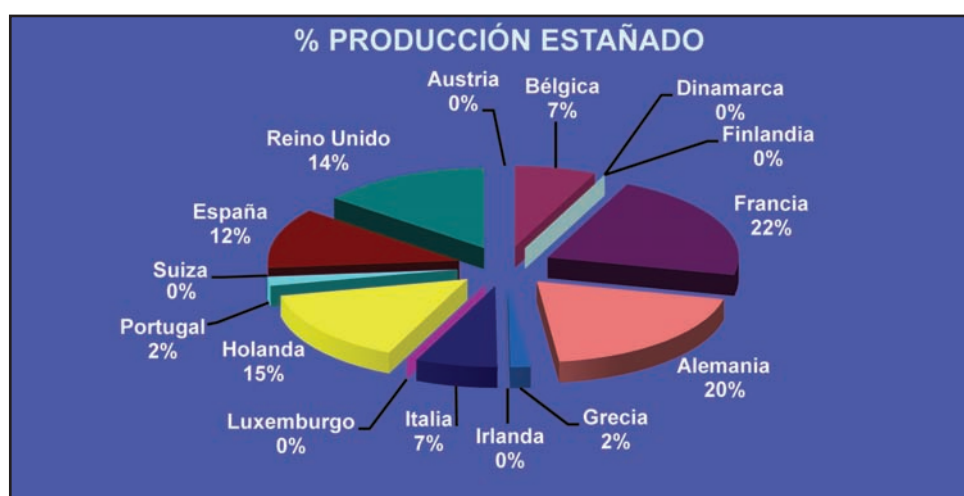
*Ilustración 18. Producción en Europa del estañado-cromado*

La producción por país, del año 2000, queda definida en la siguiente tabla:

PAÍS	PRODUCCIÓN (kt) ESTAÑO	PRODUCCIÓN (kt) CROMO	% ESTAÑO	% CROMADO
Austria	----	----	0	0
Bélgica	281	12	7	2
Dinamarca	----	----	0	0
Finlandia	----	----	0	0
Francia	886	207	22	30
Alemania	802	147	20	21
Grecia	69	----	2	0
Irlanda	----	----	0	0
Italia	283	67	7	10
Luxemburgo	----	----	0	0
Holanda	612	51	15	7
Portugal	76	----	2	0
Suiza	----	----	0	0
<b>España</b>	<b>494</b>	<b>61</b>	<b>12</b>	<b>9</b>
Reino Unido	588	147	14	21
<b>TOTAL</b>	<b>4.091</b>	<b>692</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

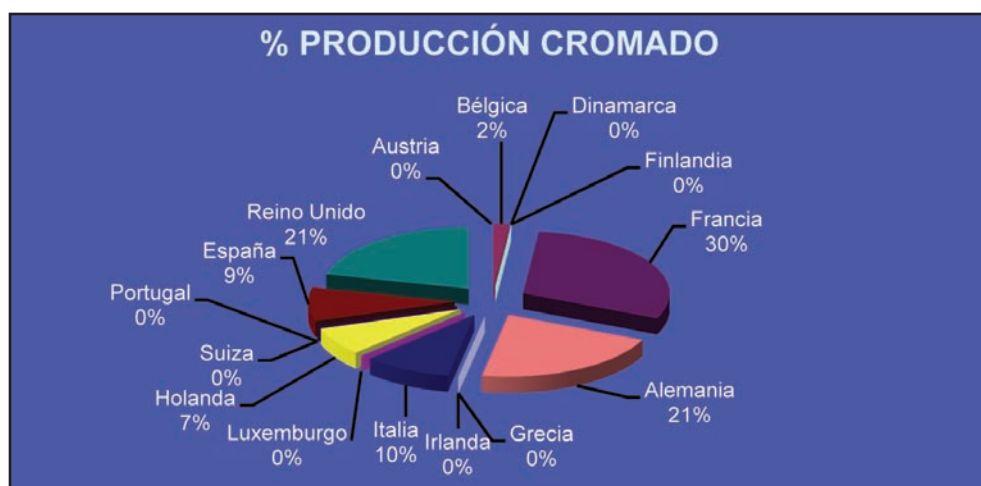
*Tabla 6. Producción por país*

De la tabla anterior, obtenemos los siguientes gráficos:



*Ilustración 19. Porcentaje producción estaño*





*Ilustración 20. Porcentaje producción cromado*

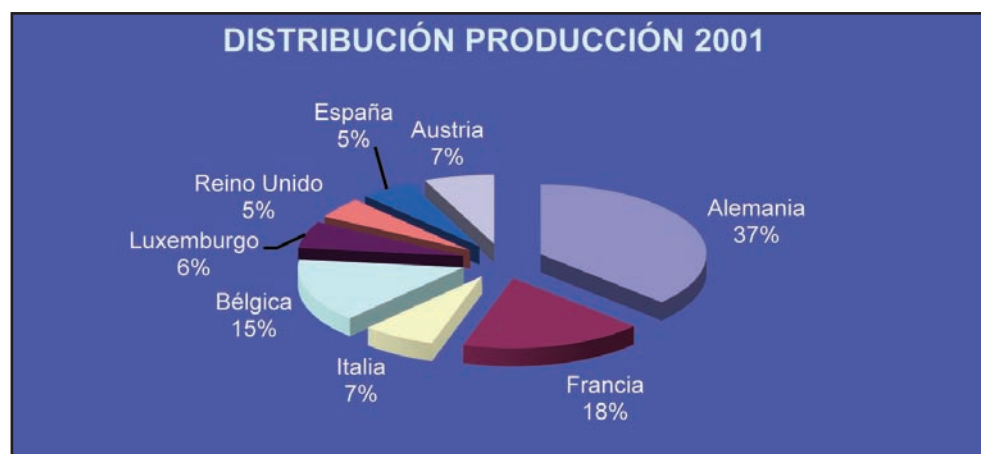
La distribución del consumo de acero estañado – cromado por sectores industriales queda del siguiente modo:



*Ilustración 21. Distribución consumo acero estañado-cromado por subsectores*

Desde los años 70 la producción de cinc o de aleaciones de cinc ha incrementado significativamente, particularmente en la industria del automóvil.

La producción electrolítica europea total de Zn / Zn-Ni, fue de 5,37 Mt en el año 2001. La evolución de dicha producción se muestra en la tabla 7 y en los siguientes gráficos:



*Ilustración 22. Distribución producción en Europa*



País	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Alemania	1.400	1.413	1.567	1.565	1.632	1.796	1.828	1.899	2.001	1.989
Francia	601	619	755	761	819	906	967	943	1.071	957
Italia	374	393	507	559	420	452	479	361	484	384
Holanda	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Bélgica	234	271	524	599	447	705	871	863	922	794
Luxemburgo	192	185	216	191	195	227	223	207	266	336
Reino Unido	343	370	415	450	470	511	526	486	462	261
Irlanda	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Dinamarca	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Grecia	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Portugal	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
<b>España</b>	<b>133</b>	<b>151</b>	<b>180</b>	<b>179</b>	<b>187</b>	<b>168</b>	<b>262</b>	<b>251</b>	<b>266</b>	<b>284</b>
Suiza	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Finlandia	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Austria	---	---	---	273	280	307	340	333	354	366
<b>TOTAL</b>	<b>3.278</b>	<b>3.401</b>	<b>4.164</b>	<b>4.578</b>	<b>4.449</b>	<b>5.071</b>	<b>5.496</b>	<b>5.344</b>	<b>5.825</b>	<b>5.372</b>

Tabla 7. Producción electrolítica por país

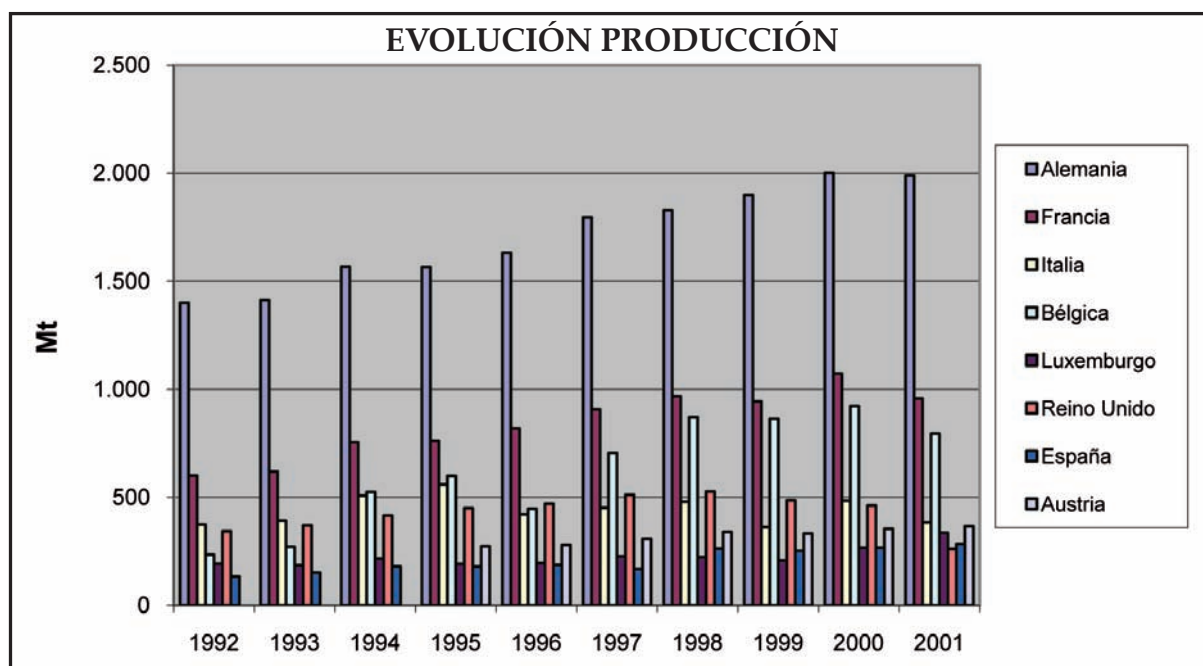


Ilustración 23. Evolución producción en Europa

### 1.3 GRADO DE CUMPLIMIENTO DE LA LEGISLACIÓN AMBIENTAL APLICABLE

La experiencia constata que, en el sector de tratamiento de superficies, el vector ambiental que presenta mayores dificultades para conseguir el cumplimiento de los requisitos legales aplicables es el del agua residual.

Los datos expuestos a continuación, se facilitan a modo de ejemplo representativo, y han sido facilitados por la “Entitat Metropolitana dels Serveis Hidràulics i del Tractament de Residus (EMSHTR)”, organismo que tiene la competencia en vertidos a la red de alcantarillado correspondiente al Área Metropolitana de Barcelona.

Esta información pertenece al total de inspecciones efectuadas durante el período 01/01/2002 y 31/08/04. Debido al período que abarcan, estos datos se consideran representativos dentro del sector.

La siguiente tabla detalla el total de muestras analizadas y el porcentaje de incumplimientos, considerando si el agua analizada había sido, sometida o no, a depuración antes de su vertido al sistema de alcantarillado público:

	Nº muestras	%
<b>Incumplimientos con sistema de depuración</b>	238	29,82
<b>Incumplimientos sin sistema de depuración</b>	56	7,02
<b>Cumplimientos con sistema de depuración</b>	404	50,63
<b>Cumplimientos sin sistema de depuración</b>	100	12,53

*Tabla 8. Incumplimientos por nº muestras*

De igual manera, se exponen los datos teniendo en cuenta el número de empresas inspeccionadas:

	Nº empresas	%
<b>Incumplimientos con sistema de depuración</b>	105	53,57
<b>Incumplimientos sin sistema de depuración</b>	31	15,82
<b>Cumplimientos con sistema de depuración</b>	43	21,94
<b>Cumplimientos sin sistema de depuración</b>	17	8,67

*Tabla 9. Incumplimientos por nº empresas*

A continuación se detallan los incumplimientos de boro, cromo total, zinc, níquel, conductividad y A.O.X.:

PARÁMETRO	Nº MUESTRAS ANALIZADAS	Nº MUESTRAS INCUMPLEN	%
Boro	1.017	127	12,48
Cromo total	1.031	21	2,04
Zinc	1.023	61	5,96
Níquel	1.013	56	5,53
Conductividad	1.463	135	9,23
AOX	150	19	12,67

*Tabla 10. Incumplimientos por parámetros*

Tal y como puede observarse el boro y AOX son, en porcentaje, los parámetros con mayor número de incumplimientos, seguidos por la conductividad. Por el contrario, se incurre menos en incumplimiento, porcentualmente, por vertido de metales.



## Capítulo 2. Procesos y técnicas aplicados

### 2.1 INTRODUCCIÓN

El proceso de tratamiento de superficies metálicas y plásticas consiste en la modificación de la superficie por aplicación de diferentes técnicas. La modificación puede realizarse por deposición de capas de metal sobre la superficie a tratar, o bien por conversión de dicha superficie.

Estos procesos tienen lugar mediante reacciones de oxidación-reducción, y se distinguen los siguientes tipos:

- Procesos electrolíticos (por deposición o conversión): requieren de una fuente externa de corriente eléctrica.
- Procesos químicos o autocatalíticos (por deposición o conversión): no requieren de fuente externa de corriente eléctrica.

Las piezas a tratar pueden ser metálicas o plásticas y en ambos casos el tratamiento tiene como finalidad modificar las características de estas superficies para dotarlas con nuevas propiedades.

A las superficies metálicas se les confiere, mediante su recubrimiento, propiedades principalmente:

- decorativas.
- protectoras: mayor dureza, mayor resistencia a la corrosión.
- funcionales: para favorecer tratamientos posteriores.

Las piezas de plástico, en la actualidad son cada vez más utilizadas. Sin embargo, aunque son de fácil fabricación y pueden ser flexibles o rígidas, carecen de otras propiedades por lo que su superficie es tratada para aportarle:

- un acabado decorativo, para lograr un alto valor (apariencia similar a oro, cobre o latón y cromo).
- una mayor dureza, el plástico tiene una dureza inferior al metal.
- conductividad eléctrica (normalmente en áreas seleccionadas).

Antes y después de los procesos galvánicos, se llevan a cabo actividades tales como: mecanizado piezas, soldadura, etc. Tanto estas actividades como el uso final que se le dará a la pieza son factores determinantes en la especificación del tratamiento a aplicar y, por tanto, del tipo de instalación que será necesaria.

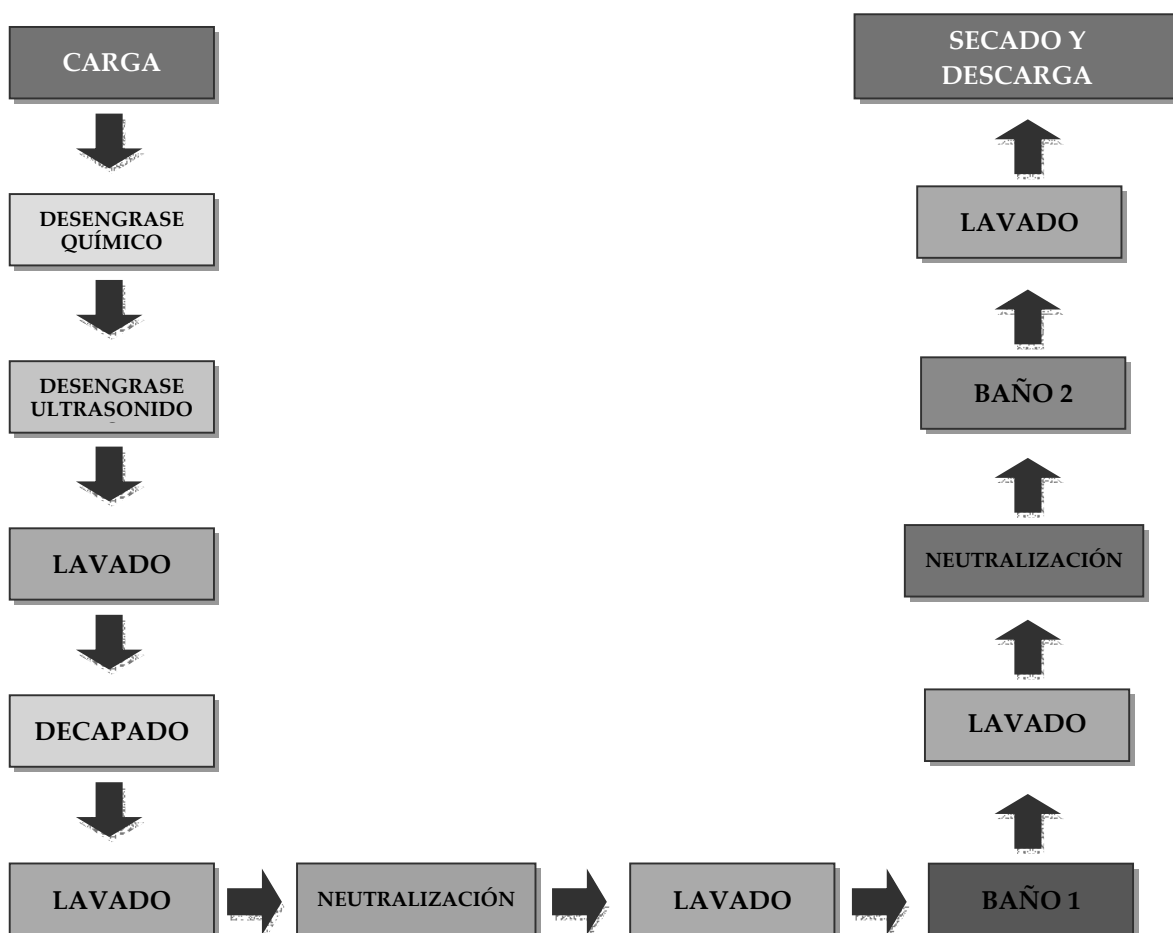
Así, el tamaño y complejidad de las instalaciones viene determinado por:

- el tipo de tratamiento a realizar.
- los estándares de calidad.
- tipo, tamaño y cantidad de piezas a tratar.
- el tipo de manipulación / almacenamiento de las piezas.

Estos factores determinarán también, si el proceso se realiza de forma manual o automática y el tipo de transporte para las piezas que debe utilizarse en su tratamiento: en bastidor (o estático) o en tambor (o bombo).

En la descripción de cada proceso del presente capítulo se incluye una tabla con los aspectos ambientales generados. Dichas tablas son el resumen de todos aquellos contaminantes que pueden generarse y, por tanto, emitirse. Entendiendo que la descripción de los procesos es general y puede haber variaciones, no siempre se generarán la totalidad de los aspectos ambientales indicados.

Al margen de la complejidad y del número de procesos descritos, todos los tratamientos tienen procesos en común que se detallan en el siguiente diagrama.



*Ilustración 24. Esquema general de los procesos comunes*

## 2.2 ALMACENAMIENTO Y MANIPULACIÓN

### 2.2.1 Piezas o superficies a ser tratadas

Tal y como se ha indicado en el apartado anterior, las piezas o superficies a ser tratadas pueden ser de diferentes materiales: metálicas (hierro, aluminio, zamac, etc.) o bien plásticas (preferentemente ABS); por lo tanto, teniendo en cuenta la naturaleza de estas piezas, deberemos poner especial atención en su almacenamiento y manipulación.

La principal característica que debe considerarse en el almacenamiento de piezas metálicas a ser tratadas es que pueden sufrir un proceso de oxidación. La oxidación de la pieza puede repercutir negativamente en su tratamiento posterior, siendo necesario, muy probablemente en este caso, su reprocesado. Habitualmente, como medida de protección a la corrosión se

utilizan aceites que, posteriormente, deberán ser retirados de la pieza para el tratamiento superficial.

Las piezas plásticas no presentan problemas de oxidación pero por sus características físicas pueden dañarse (golpes, rayaduras) o incluso romperse si se realiza una incorrecta manipulación o almacenaje.

### **2.2.2 Materias primas**

Para la realización del tratamiento de superficies se utiliza una amplia variedad de productos químicos. Cabe destacar que, tal y como se describe en el presente documento, dentro del sector de tratamiento de superficies puede encontrarse una gran variedad de procesos y, por tanto, de productos y, a su vez, empresas o instalaciones de tamaño muy variado.

Habitualmente los pequeños talleres acostumbran a almacenar pequeñas cantidades de productos. Por cuestiones de espacio la zona de almacenaje suele ser de dimensiones reducidas y, por cantidades no suele estar sometida a la reglamentación de almacenaje de productos químicos. Por lo común, se almacena la cantidad necesaria para garantizar la producción siendo el suministro de materias primas muy frecuente.

Por otro lado, empresas medianas y grandes suelen disponer de un almacén central de materias primas, sometido a legislación sectorial, y zonas de almacenaje en las líneas de producción, en las que hay productos en pequeñas cantidades para su adición a la línea de proceso.

### **2.2.3 Piezas tratadas**

El tiempo de almacenaje no suele ser elevado y las medidas de protección o embalaje suelen estar especificadas por el cliente.

Aquellas instalaciones que trabajan para terceros, habitualmente retornan las piezas tratadas a sus clientes con el mismo embalaje con el que habían sido suministradas, siendo el caso más habitual cajas de plástico, metálicas o de cartón de uso industrial.

En algunos procesos, como el pavonado, que no confieren a las piezas una elevada protección contra la corrosión, si el tiempo de almacenaje es largo, éstas son recubiertas con aceite.

## **2.3 PREPARACIÓN PREVIA DE LA SUPERFICIE**

En todo proceso galvánico, antes de proceder al recubrimiento superficial de la pieza, se requiere de un tratamiento previo de preparación de la superficie. Este pretratamiento se realiza para eliminar los restos de grasas, aceites, taladrinas y sustancias similares como refrigerantes y lubricantes presentes en la superficie, así como restos de óxido, calaminas, etc. En general, estos restos proceden del tratamiento de conformación mecánica, pudiendo también proceder del proceso de engrase de las piezas como protección anticorrosiva temporal.

Tipos de pretratamiento:

- Pretratamientos mecánicos.
- Pretratamientos químicos.

### 2.3.1 Pretratamientos mecánicos

#### *Decapado mecánico*

El proceso consiste en el pulido mecánico con cintas abrasivas, equipos de vibración o bien, mediante la proyección a gran velocidad, con aire comprimido, de un material abrasivo en estado sólido (arena de sílice, escorias, granalla de acero, etc.) sobre la superficie en cuestión. Con este sistema, se van eliminando las capas de impurezas que se encuentran adheridas a la superficie a tratar.

El material abrasivo utilizado depende principalmente de:

- el rendimiento del producto.
- el material base de la pieza.
- el aspecto deseado del acabado.

#### Aspectos ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	No aplica
Residuos	Polvo de pulido y material abrasivo utilizado
Emisiones a la atmósfera	Partículas
Ruido y vibraciones	Focos: pulidoras, compresor, aire a presión etc.

*Tabla 11. Aspectos ambientales decapado mecánico*

### 2.3.2 Pretratamientos químicos

#### *Desengrase químico*

El desengrase químico puede realizarse con disolventes orgánicos o en soluciones acuosas alcalinas con poder emulsificador (detergentes).

#### *Desengrase químico con disolventes*

Estos son utilizados tanto en frío como en fase vapor. Eliminan grasas, pinturas y barnices.

- En frío, se aplican por inmersión, realizando el efecto desengrasante el mismo disolvente.
- En fase vapor, los disolventes del baño se evaporan y producen vapores que contactan con la pieza realizando el efecto desengrasante.

Desengrasante	Tipo tratamiento	Productos más utilizados	Materia eliminada
Disolventes	En frío	tricloroetano, tricloroetileno y percloroetileno,	grasas, pinturas y barnices
	Fase vapor	cloruro de metileno triclorofluoretano,	

*Tabla 12. Desengrase con disolventes*



Los disolventes halogenados están siendo sustituidos por soluciones acuosas. Éstas contienen fundamentalmente detergentes inorgánicos, así como sustancias orgánicas, por lo general, biodegradables. Sin embargo, en casos en los que por razones técnicas sea inevitable el empleo de disolventes halogenados, es recomendable realizarlo en instalaciones cerradas herméticamente y acompañadas incluso de un sistema de extracción de vapores y ventilación del local durante su apertura.

### Aspectos ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	No aplica
Residuos	Disolvente contaminado con aceites
Emisiones a la atmósfera	Compuestos orgánicos volátiles (COVs).
Ruido y vibraciones	No significativo

*Tabla 13. Aspectos ambientales desengrase con disolventes*

### *Desengrase con detergentes*

En el desengrase químico con detergentes (productos comerciales), se elimina cualquier tipo de grasa debido a su composición alcalina y a los compuestos tensioactivos que disminuyen la tensión superficial del aceite del baño.

El desengrase químico con detergentes se realiza mediante las siguientes técnicas:

#### *Desengrase químico*

Medio químico con agentes emulsionantes en el cual, para favorecer el efecto mecánico de la limpieza, normalmente se utiliza algún mecanismo de agitación del medio, como por ejemplo el aire.

#### *Desengrase por ultrasonidos*

Este sistema consiste en un medio químico como el anterior, al cual se le añade un mecanismo generador de ultrasonidos que crea un efecto de impacto sobre la superficie de la pieza y colabora en su limpieza mecánica.

Requiere agitación mecánica de las piezas y no se utiliza a granel ni en procesos a tambor.

#### *Desengrase electrolítico*

Consiste en someter las piezas, actuando como cátodos, a la acción de una solución alcalina. Las grasas saponificables son atacadas y saponificadas por la acción de la solución alcalina, y el hidrógeno originado en la electrólisis sobre el cátodo favorece el desprendimiento de las grasas de la pieza. Con este sistema, también se desprenden los óxidos metálicos por su reducción a través del hidrógeno.

En la siguiente tabla se muestran algunas de las bases químicas utilizadas en estos procesos:

Desengrasante	Tipo tratamiento	Composición y Condiciones de trabajo		Materia eliminada
Solución alcalina con detergentes	Desengrase Químico y Desengrase Químico por Ultrasonidos	<b>Productos</b>	<b>concentración</b>	cualquier tipo de grasa
		sosa cáustica	40 g/l	
		carbonato sódico	25 g/l	
		fosfato trisódico 12·H <sub>2</sub> O	10 g/l	
		Metasilicato sódico 5·H <sub>2</sub> O	10 g/l	
		Humectantes/ tensioactivos	2-5 g/l	
		complejantes metálicos	Variable	
		pH	12-14	
		Temperatura	60-90 °C	
	Desengrase Electrolítico	<b>Productos</b>	<b>concentración</b>	
		sosa cáustica	50-60 g/l	
		fosfato trisódico 12·H <sub>2</sub> O	10-20 g/l	
		gluconato sódico	10-30 g/l	
		pH	12-14	
		Temperatura	80 °C	
		densidad de corriente	5-10 Amp/dm <sup>2</sup>	

**Tabla 14. Desengrase electrolítico**

Los productos preparados para desengrase químico y desengrase químico por ultrasonidos (cuya composición se detalla en la tabla 14) se utilizan a una concentración del preparado entre los siguientes intervalos:

- Desengrase químico: 40-100 g/l
- Desengrase químico por ultrasonidos: 10-30 g/l.

### Aspectos ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	pH alcalino, materia orgánica.
Residuos	Baños agotados y contaminados por aceites
Emisiones a la atmósfera	Vapor de agua
Ruido y vibraciones	Significativo en el caso de desengrase por ultrasonidos

**Tabla 15. Aspectos ambientales desengrase electrolítico**

### 2.3.3 Decapado

#### Activado/decapado ácido

En esta operación se eliminan principalmente los óxidos metálicos de la superficie a recubrir mediante soluciones ácidas, activándose a su vez la superficie, esto es, preparándola para su tratamiento en el baño de proceso posterior.

Entre los principales compuestos que se utilizan se pueden destacar:

Decapante	Composición y Condiciones de trabajo	Materia eliminada
Ácido sulfúrico	Concentración : 25 % Temperatura: 60 °C	Óxidos metálicos
Ácido clorhídrico	Concentración : 18-22 % Temperatura: 30-35 °C	
Ácido fluorhídrico	Concentración : 20-25 % Temperatura: 35-40 °C	
Ácido nítrico	Concentración: 10 % Temperatura: 68-79 °C	

**Tabla 16. Composición baño decapado**

La utilización de ácido sulfúrico permite la reducción del tiempo del decapado incrementando la temperatura y concentración del baño. Regulando la temperatura del proceso es posible controlar el grado de ataque del ácido sobre el metal base.

También puede utilizarse ácido clorhídrico, pero si se supera el rango de temperatura indicado se incrementa significativamente la emisión de vapores y se provoca un mayor ataque del metal base con la consiguiente disolución del mismo.

El ácido fluorhídrico, se utiliza principalmente para tratar hierro fundido.

También se ha observado la utilización de dichos ácidos mezclados, y algunos activadores especiales de metales utilizan el bifluoruro amónico ( $F_2H_2NH_4$ ) como sustancia de activación.

Después del decapado, la superficie contiene productos químicos que se generan por la acción de los ácidos sobre los óxidos. A continuación, por tanto, se eliminan estos productos mediante su neutralización y posterior lavado con agua de red.

### Aspectos ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Óxidos de metales, Aniones: sulfatos y/o cloruros y fluoruros. pH ácido
Residuos	Baños agotados y contaminados por óxidos de metales
Emisiones a la atmósfera	Vapores ácidos
Ruido y vibraciones	No Significativo

**Tabla 17. Aspectos ambientales decapado**

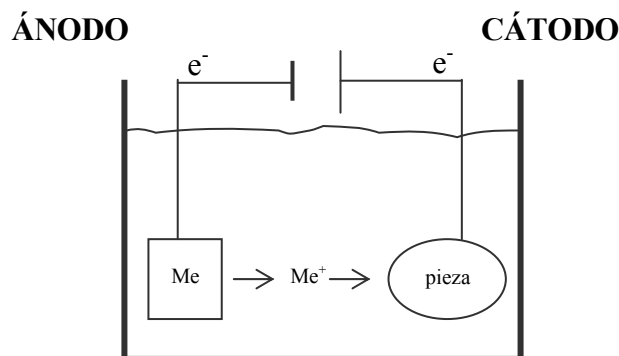
## 2.4 TRATAMIENTOS DE SUPERFICIE APLICADOS

### 2.4.1 Tratamientos electrolíticos principales

Tal y como se ha indicado en el presente capítulo los procesos electrolíticos pueden modificar la superficie por conversión química de ésta o por deposición de un metal, en ambos casos esta modificación le conferirá las propiedades anticorrosivas, decorativas o funcionales deseadas. Un proceso electrolítico requiere:

- solución electrolítica.
- electrodos conductores.
- corriente eléctrica.

El esquema general de un proceso electrolítico puede representarse:



*Ilustración 25. Esquema general proceso electrolítico*

El mecanismo de recubrimiento electrolítico consiste en sumergir la superficie a tratar en un electrolito que posee los iones del metal a depositar, la pieza a recubrir constituye el cátodo de la cubeta electrolítica. El ánodo está formado por piezas de gran pureza del metal de deposición cuya misión es mantener constante la concentración de los iones metálicos en el electrolito.

En los procesos electrolíticos de modificación, la superficie es igualmente sumergida en un electrolito actuando en este caso como ánodo y utilizándose como cátodo un metal inerte cuya función es la de cerrar el circuito electrolítico.

Los procesos electrolíticos descritos en el presente capítulo son:

- Cincado.
- Cadmiado.
- Niquelado.
- Cobreado.
- Latonado y acabados en bronce.
- Cromo duro y decorativo.
- Estañado.
- Metales preciosos.
- Fabricación de circuitos impresos.
- Metalizado de plástico.
- Anodizado de aluminio.
- Electropulido.
- Tratamiento de fleje en continuo.

#### **2.4.1.1 Cincado**

El recubrimiento de piezas con cinc requiere un post-tratamiento que asegure la protección de las mismas frente a la corrosión, así por ejemplo, habitualmente, tras el proceso de cincado de piezas se procede a pasivarlas con soluciones de cromo hexavalente o trivalente.

- **Cinc ácido**

Este tipo de cinc se utiliza para aquellas piezas que requieran un tratamiento anticorrosivo con una baja distribución del metal y un acabado brillante.

La formulación del baño es la siguiente:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
cloruro de cinc	60-100 g/l
cloruro de potasio	130-180 g/l
ácido bórico	15-30 g/l
humectantes	----
abrillantadores	----

**Tabla 18. Composición baño cinc ácido**

Las condiciones de trabajo de esta formulación son las siguientes:

temperatura	21-35 °C
densidad de corriente	1-4 Amp/dm <sup>2</sup>
tensión	1-12 V
pH	4,8-5,5

**Tabla 19. Condiciones trabajo baño cinc ácido**

Si el voltaje supera los 12-15 V ataca el titanio de las cestas anódicas.

### Aspectos ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados: cinc, hierro. Aniones: cloruros y boro pH ácido
Residuos	Lodos de filtración procedentes del baño
Emisiones a la atmósfera	Vapores ácidos
Ruido y vibraciones	No Significativo

**Tabla 20. Aspectos ambientales cincado ácido**

- **Cinc alcalino**

De igual manera que el cinc cianurado, este tipo de recubrimiento se utiliza en piezas metálicas en las que se debe aportar una resistencia a la corrosión, con una mejor distribución del metal que el cinc cianurado.

Este proceso requiere una mejor etapa de pre-tratamiento (limpieza piezas) que en el caso de cinc cianurado.

La formulación del baño es la siguiente:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
óxido de cinc	5-15 g/l
hidróxido de sodio o potasio	100-150 g/l

*Tabla 21. Composición baño cinc alcalino*

Las condiciones de trabajo en este caso son:

Temperatura	20-35 °C
densidad de corriente catódico	1-4 Amp/dm <sup>2</sup>
Voltaje	2-15 V

*Tabla 22. Condiciones trabajo cinc alcalino*

### Aspectos ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	pH alcalino, metales pesados: cinc, hierro.
Residuos	Lodos de filtración procedentes del baño
Emisiones a la atmósfera	Vapores alcalinos
Ruido y vibraciones	No Significativo

*Tabla 23. Aspectos ambientales cinc alcalino*

#### • Cinc cianurado

Este tipo de cincado no precisa de un proceso de desengrase tan exigente como en el caso anterior. Este proceso es cada vez menos utilizado, por su problemática ambiental y gracias a las buenas prestaciones de los dos baños de cincado alternativos.

La formulación del baño es la siguiente:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
óxido de cinc	10-43 g/l
hidróxido de sodio	50-75 g/l
cianuro de sodio	5-100 g/l

*Tabla 24. Composición baño cinc cianurado*

En cuanto a las condiciones de trabajo, las más usuales son las siguientes:

temperatura	20-30 °C
densidad de corriente catódico	2-6 Amp/dm <sup>2</sup>
voltaje	2-15 V

*Tabla 25. Condiciones trabajo cinc cianurado*

### Aspectos ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados: cinc, hierro. Aniones: cianuros. pH alcalino.
Residuos	Lodos de filtración procedentes del baño
Emisiones a la atmósfera	Vapores alcalinos (cianurados)
Ruido y vibraciones	No Significativo

**Tabla 26. Aspectos ambientales cinc cianurado**

Las aleaciones de cinc también aportan una gran resistencia a la corrosión, siendo utilizadas en el sector de la automoción. Las principales aleaciones utilizadas son:

- cinc-hierro (< 1% Fe).
- cinc-cobalto (< 3% Co).
- cinc-níquel (< 15% Ni).

Una vez finalizado el proceso de cincado, para incrementar la resistencia a la corrosión, las piezas son sometidas a un proceso de pasivación crómica o cromatizado. Esta pasivación puede ser de cuatro tipos:

- pasivación azul (resistencia a la corrosión baja).
- pasivación verde (alta resistencia a la corrosión).
- pasivación amarilla (resistencia a la corrosión similar a la verde).
- pasivación negra (resistencia de tipo mediana).

La composición de estos baños está descrita en el apartado 2.4.3.1 del presente documento. En la actualidad se continúa utilizando el cromo hexavalente en las formulaciones para la pasivación.

### Aspectos ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Cromo hexavalente: en pasivados verde, amarillo, negro Cromo trivalente: en pasivado azul.
Residuos	No aplica.
Emisiones a la atmósfera	Emisiones de ácido crómico.
Ruido y vibraciones	No Significativo

**Tabla 27. Aspectos ambientales pasivación**

#### 2.4.1.2 Cadmiado

El cadmio se utiliza para la protección de aleaciones de acero, aluminio o titanio. Este tipo de recubrimiento es más resistente que el de cinc, pero debido a su toxicidad se ha restringido en algunos usos.



Los electrolitos pueden estar formados por:

- **En base cianuro**

NaOH	20 g/l
NaCN	120 g/l
Cadmio	20-30 g/l
temperatura	25-35 °C

*Tabla 28. Composición baño cadmio (cianuro)*

- **En base fluoroborato**

fluoroborato de cadmio	250 g/l
fluoroborato de amonio	60 g/l
ácido bórico	25 g/l
temperatura	20-35 °C

*Tabla 29. Composición baño cadmio (fluoroborato)*

- **En base sulfato**

sulfato de cadmio	52-85 g/l
ácido sulfúrico	50-120 g
temperatura	18-30 °C

*Tabla 30. Composición baño cadmio (sulfato)*

- **En base cloruro**

cloruro de cadmio	114 g/l
cloruro de amonio	112 g/l
complejantes (EDTA, NTA)	180 g/l

*Tabla 31. Composición baño cadmio (cloruro)*

## Aspectos ambientales

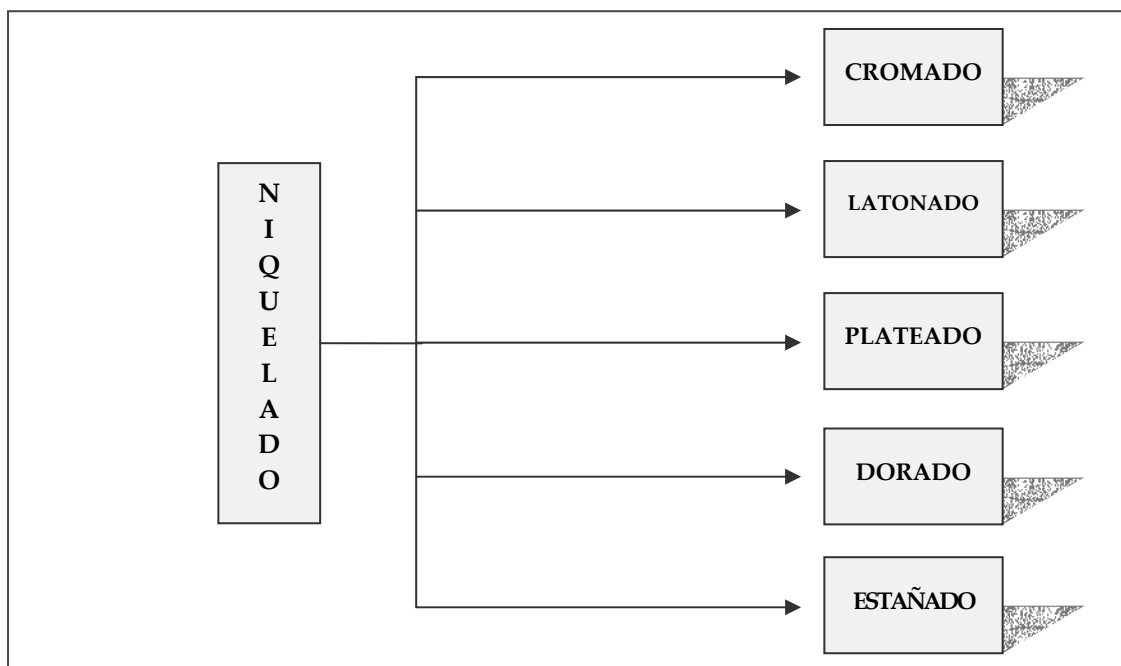
Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados: cadmio Aniones: sulfatos, cloruros, cianuros fluoroboratos, boro Complejantes
Residuos	No aplica
Emisiones a la atmósfera	No significativo
Ruido y vibraciones	No significativo

*Tabla 32. Aspectos ambientales cadmiado*

### 2.4.1.3 Niquelado

En el sector de tratamiento de superficies se llevan a cabo un gran número de acabados anti-corrosivos y decorativos. En gran parte de ellos, previo al acabado final, se proporciona una subcapa de níquel que favorece la resistencia a la corrosión y la posterior electrodeposición del metal que ofrecerá el acabado final. El niquelado se utiliza normalmente como subcapa para tratar hierro, aluminio y sus aleaciones, latón, cobre, cinc y sus aleaciones.

En el siguiente esquema se resumen los principales baños de subcapas y acabados:



*Ilustración 26. Principales acabados*

A continuación se detalla la formulación básica de un baño de níquel. Este baño es denominado Níquel Watts:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
sulfato de níquel 7-H <sub>2</sub> O	90-375 g/l
cloruro de níquel 6-H <sub>2</sub> O	200-100 g/l
ácido bórico	30-45 g/l

*Tabla 33. Composición baño níquel*

Las condiciones de trabajo requeridas son las siguientes:

temperatura	50-65 °C
densidad de corriente	1-8 Amp/dm <sup>2</sup>
pH	3,5-4,5
tensión	1-15 V

*Tabla 34. Condiciones trabajo baño níquel*

Este tipo de baño opera sin aditivos, aunque en ocasiones se adicionan agentes humectantes para reducir la generación de burbujas de aire en la superficie del baño. Sin embargo, en este baño pueden añadirse aditivos orgánicos que modifiquen la estructura del níquel y, por lo tanto la apariencia final (brillante, semi-brillante, satinado).

También encontramos otro tipo de baño similar a la composición indicada en la tabla anterior, exento de cloruro de níquel. Este tipo de formulación se utiliza en aquellos casos en los que se debe depositar níquel, con la ayuda de ánodos, en grandes e inaccesibles cavidades que presenta la pieza a recubrir.

Otro tipo de baños utilizados en el proceso de niquelado, son los siguientes:

- **Níquel Wood**

La composición del baño es la siguiente:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Cloruro de níquel 6·H <sub>2</sub> O	240 g/l
ácido clorhídrico	125 ml / l

*Tabla 35. Composición baño níquel wood*

La temperatura de trabajo:

temperatura	20-30 °C
-------------	----------

*Tabla 36. Condiciones trabajo baño níquel wood*

- Soluciones basadas en níquel fluoroborato

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Fluoborato de níquel	300 g/l
Ácido bórico	30 g/l

*Tabla 37. Composición baño níquel (fluoborato)*

- Níquel-hierro (industria electrónica y como acabado decorativo), necesita aditivos para estabilizar el hierro en el baño y prevenir la oxidación el mismo:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Sulfato de níquel	100-300 g/l
Cloruro de níquel	50-80 g/l
Ácido bórico	35-45 g/l
Sulfato ferroso	--
Estabilizador de hierro	--
Aditivos	--

*Tabla 38. Composición baño níquel (hierro)*

Cinc-níquel, cada vez más utilizado puesto que incrementa hasta 10 veces la protección a la corrosión que aportar el cinc puro:

*Base alcalina:*

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Óxido de cinc	8-12 g/l
Hidróxido sódico	120-150 g/l
Níquel	1-1.5 g/l
Carbonato sódico	10-70 g/l
Aditivos	Sí
Temperatura	25-29 °C
Densidad de corriente	1-5 A/dm <sup>2</sup>

**Tabla 39. Composición baño níquel base alcalina**

*Base ácida:*

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Cloruro de cinc	95-145 g/l
Cloruro de níquel	130-190 g/l
Cloruro potásico	210-260 g/l
Ácido bórico	15-25 g/l
Aditivos	Sí
pH	5.3-5.5
Temperatura	35-37°C
Densidad de corriente	2-4 A/dm <sup>2</sup>

**Tabla 40. Composición baño níquel base ácida**

- Electroconformado.

El electroconformado es la producción o reproducción de piezas por electrodeposición sobre un mandril o modelo que es posteriormente separado. Este proceso se utiliza mayoritariamente, en la fabricación de discos compactos, DVD's, hologramas y en cilindros de impresión.

Las soluciones de estos baños se basan en:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
sulfamato de níquel	350-600 g/l
ácido bórico	35-45 g/l
Cloruro o bromuro de níquel	1-15 g/l

**Tabla 41. Composición baño níquel (electroconformado)**

Estas soluciones normalmente trabajan a temperaturas y pH similares a las anteriormente expuestas, aunque en casos en que se utilicen altas concentraciones de sulfamato de níquel las condiciones son las siguientes:

temperatura	70 °C
densidad de corriente	35 Amp/dm <sup>2</sup>

**Tabla 42. Condiciones trabajo electroconformado**

En este caso los baños tampoco usan aditivos, tan solo agentes humectantes. Sin embargo se pueden adicionar componentes orgánicos (naftaleno, sacarina, ácido tri-sulfónico) para mejorar la deposición.

### Aspectos Ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	pH ácido, metales pesados: níquel, zinc, hierro, cobalto etc. Aniones: cloruros, sulfatos, boro
Residuos	Lodos de filtración procedentes del baño
Emisiones a la atmósfera	Emisiones ácidas
Ruido y vibraciones	No significativo

**Tabla 43. Aspectos ambientales níquelado**

#### 2.4.1.4 Cobreado

Los tipos de cobreados que pueden encontrarse son:

- **Cobre cianurado**

En el caso del cobre cianurado, los baños deben estar a bajas temperaturas para prevenir cementaciones espontáneas del cobre o una pobre adhesión del metal. Este tipo de baños se basan en:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
cianuro de cobre	15-42 g/l
cianuro de sodio	24-52 g/l
carbonato sódico	15 g/l
hidróxido sódico	control pH

**Tabla 44. Composición baño cobre cianurado**

Para este tipo de baño se pueden obtener grosores de entre 2-3 µm.

Las condiciones de trabajo:

temperatura	30-65 °C
densidad de corriente	1-1,5 Amp/dm <sup>2</sup>
pH	10-12,6
ánodos	Cobre electrolítico y acero

**Tabla 45. Condiciones trabajo baño cobre cianurado**

Para grosores de entre 6-8  $\mu\text{m}$  se utiliza:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
cianuro de cobre	25-50 g/l
cianuro potasio	50-100 g/l
hidróxido potásico	7.5-15 g/l

**Tabla 46. Composición 2 baño cobre cianurado**

Este tipo de baño está más extendido cuando el cobreado se lleva a cabo mediante tambor.

Otro tipo de baño utilizado para el cobreado con cianuro es:

baños basados en cianuro de cobre (40-60 g/l) y cianuro de sodio o potasio con tartrato de sodio y potasio

En este tipo de baños se puede generar carbonato de potasio; cuando las concentraciones de éste superan los 90g/l el proceso de deposición de cobre sobre las piezas puede verse afectado produciéndose aspereza en las mismas y una reducción drástica del rendimiento.

### Aspectos ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados: cobre Aniones: cianuros, carbonatos pH alcalino,
Residuos	Lodos de filtración procedentes del baño
Emisiones a la atmósfera	Emisiones alcalinas
Ruido y vibraciones	No significativo

**Tabla 47. Aspectos ambientales cobre cianurado**

#### • Cobre alcalino exento de cianuros

Es una subcapa para baños de níquel brillante y cromo.

El baño de cobre alcalino exento de cianuro presenta la siguiente composición:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
pirofosfato de cobre	345,0 g/l
hidróxido potásico	18,0 g/l
amonio	1 ml/l

**Tabla 48. Composición baño cobre (no cianurado)**

Respecto a las condiciones de trabajo:

temperatura	43-60 °C
densidad de corriente	8,2-9,2
pH	1-7,5 Amp/dm <sup>2</sup>
ánodos	Cobre electrolítico

**Tabla 49. Condiciones trabajo baño cobre (no cianurado)**

**Aspectos ambientales**

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	pH alcalino, metales pesados: cobre carbonatos y amonio
Residuos	Lodos de filtración procedentes del baño
Emisiones a la atmósfera	Vapor de agua
Ruido y vibraciones	No significativo

*Tabla 50. Aspectos ambientales cobreado (no cianurado)*• **Cobre ácido**

Actualmente es el más utilizado debido a su capacidad de homogeneización (nivel de espesor).

El baño de cobre ácido presenta la siguiente composición:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
sulfato de cobre	180-250 g/l
ácido sulfúrico	60-90 g/l
Cloruros	60-120 mg/l

*Tabla 51. Composición baño cobre ácido*

Respecto a las condiciones de trabajo:

temperatura	25-30 °C
densidad de corriente	2-10 Amp/dm <sup>2</sup>
ánodos	Cobre fosforoso

*Tabla 52. Condiciones trabajo cobre ácido***Aspectos ambientales**

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados: cobre Aniones: sulfatos
Residuos	Lodos de filtración procedentes del baño
Emisiones a la atmósfera	No significativo
Ruido y vibraciones	No significativo

*Tabla 53. Aspectos ambientales cobre ácido*

Otro baño, utilizado en fabricación de circuitos impresos, es el baño de cobre ácido con ácido fluobórico. Se trata de un proceso que puede ofrecer cualquier tipo de grosor a las piezas de todo metal que tenga una base de cobre.

La composición del baño es la siguiente:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
fluoborato de cobre	225,0 g/l
ácido fluobórico	control de pH

*Tabla 54. Composición baño cobre (fluoborato)*

Las condiciones de trabajo:

pH	0,8-1,7
temperatura	27-77 °C
densidad de corriente	7,5-12,5 Amp/dm <sup>2</sup>
ánodos	Cobre

*Tabla 55. Condiciones trabajo baño cobre (fluoborato)*

### Aspectos ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados: cobre Aniones: sulfatos, fluoruros y boro
Residuos	Lodos de filtración procedentes del baño
Emisiones a la atmósfera	Vapor de agua
Ruido y vibraciones	No significativo

*Tabla 56. Aspectos ambientales cobreado (fluoborato)*

### • Cobreado con pirofosfato

La composición del baño es la siguiente:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
pirofosfato de cobre	110 g/l
pirofosfato de potasio	400 g/l
ácido cítrico	10 g/l
amonio	3 g/l

*Tabla 57. Composición baño cobre (pirofosfato)*

### Aspectos ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados: cobre Aniones: fosfatos
Residuos	Lodos de filtración procedentes del baño (en baños de fluoborato y pirofosfato)
Emisiones a la atmósfera	No significativo
Ruido y vibraciones	No significativo

*Tabla 58. Aspectos ambientales cobreado (pirofosfato)*



### 2.4.1.5 Latonado y acabados en bronce

Latonado: Este tipo de recubrimiento se utiliza como acabado decorativo. La composición de los baños en este caso es:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
cianuro de cobre	8-15 g/l
cianuro de cinc	5-30 g/l
cianuro de sodio	70-90 g/l

*Tabla 59. Composición baño latonado*

Siendo su pH de trabajo:

pH	10
----	----

*Tabla 60. Condiciones trabajo baño latonado*

Acabados en bronce: Se utilizan como recubrimientos decorativos, especialmente como sustituto del níquel para piezas de bisutería / joyería (níquel-free) para prevenir las alergias, y siendo el recubrimiento en dos colores: bronce blanco o bronce amarillo.

La formulación de los baños es:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Estannato potásico	5-20 g/l
Cianuro de cobre	30-45 g/l
Cianuro de zinc	6-10 g/l
Cianuro de potasio	90-120 g/l

*Tabla 61. Composición baño bronce*

En este proceso, las condiciones de trabajo son:

temperatura	30-50 °C
pH	9,5-11,5
densidad de corriente	0,5-5 Amp/dm <sup>2</sup>
ánodos Cu-Zn	60-80% Cu, 20-40 % Zn

*Tabla 62. Condiciones trabajo baño bronce*

El plomo se utiliza en concentraciones bajas para aportar brillo. El uso del plomo en según que productos ha sido prohibido por recientes directivas.

### Aspectos ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados: cobre, estaño, zinc, cianuro Aniones: cianuro pH alcalino
Residuos	Lodos procedentes del filtrado de los baños
Emisiones a la atmósfera	Vapores
Ruido y vibraciones	No significativo

*Tabla 63. Aspectos ambientales baño bronce*

### 2.4.1.6 Cromo decorativo, duro y negro.

El cromo hexavalente, por las características de su acabado (aspecto, dureza y resistencia a la corrosión) se utiliza tanto en el acabado de piezas decorativas (cromo brillante y cromo negro) como en el recubrimiento de piezas que necesitan una gran resistencia (cromo duro) y en algunos pasivados y decapados ácidos.

Una vez depositado, el cromo se reduce a su forma metálica perdiendo de esta manera su toxicidad.

#### • *Cromo decorativo*

En el caso del cromo decorativo (brillante), se recubre la pieza tras una primera capa de níquel, con cromo, que puede ser trivalente o hexavalente (0,1-0,4  $\mu\text{m}$ ).

La formulación para baños de **cromo decorativo (hexavalente)** es la siguiente:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Ácido crómico	80-400 g/l
Ácido sulfúrico	0,8-4 g/l

*Tabla 64. Composición baño cromo brillante*

Estos compuestos guardan una relación 100: 1

Las condiciones de trabajo son:

Temperatura	40-50 °C
densidad de corriente	5-55 Amp/dm <sup>2</sup>
ánodos insolubles	93% Pb, 7% Sn

*Tabla 65. Condiciones trabajo cromo brillante*

La formulación para baños de cromo decorativo (trivalente):

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Cromo trivalente /sulfato o cloruro	20 g/l

*Tabla 66. Composición baño cromo III brillante*

Las condiciones de trabajo son:

Temperatura	25-30 °C
densidad de corriente	7,5-20 Amp/dm <sup>2</sup>
ánodos insolubles	Grafito
PH	2.5-3.5

*Tabla 67. Condiciones trabajo cromo decorativo*

La dureza y protección contra la corrosión son menores que las obtenidas con el cromo hexavalente y, además el color del acabado es también muy diferente no aceptado como acabado decorativo.

- **Cromo duro**

El cromo duro se utiliza para aquellas piezas que requieren una gran resistencia mecánica (cilindros hidráulicos, amortiguadores, etc.) y se formula a través de cromo hexavalente.

El cromo duro presenta la siguiente formulación:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
ácido crómico	180-350 g/l
<b>UNO DE LOS SIGUIENTES CATALIZADORES</b>	
iones sulfato	1,8-6 g/l
iones sulfato – iones fluoruro	< 2 % del contenido de ácido crómico
catalizador libre de fluoruros	< 2 % del contenido de ácido crómico

*Tabla 68. Composición cromo duro*

- **Cromo negro**

Un caso específico del cromo decorativo es el cromo negro, utilizado como recubrimiento decorativo de piezas negras y que presenta la siguiente formulación:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
ácido de cromo hexavalente	350-520 g/l
catalizadores (nitratos, fluoruros)	----

*Tabla 69. Composición baño cromo negro*

El tipo de catalizador y la temperatura de trabajo tienen una gran influencia en las propiedades físicas, químicas y mecánicas que adquirirá la pieza.

El catalizador es fundamental para la eficiencia del electrolito:

CATALIZADOR	EFICIENCIA (%)
Iones sulfato	15-20
Catalizador libre de fluoruros	25-27

*Tabla 70. Eficacia catalizadores*

## Aspectos ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados: cromo hexavalente, cromo trivalente pH ácido aniones: sulfatos, fluoruros, nitratos etc.
Residuos	No aplica
Emisiones a la atmósfera	aerosoles
Ruido y vibraciones	No significativo

*Tabla 71. Aspectos ambientales cromado*

### 2.4.1.7 Estañado

El estañado de piezas se utiliza en muchas aplicaciones debido a sus propiedades. Este tipo de recubrimiento no es tóxico, es dúctil, resistente a la corrosión y de fácil recubrimiento. Esto hace posible que piezas con formas complejas puedan ser perfectamente recubiertas.

La principal aplicación de este tipo de recubrimiento la encontramos en la industria de fabricación de envases para alimentación, bebidas y aerosoles así como en los circuitos impresos, componentes electrónicos y aparatos eléctricos, chasis, utensilios de cocina, etc.

Pueden utilizarse diferentes electrolitos como son:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Sulfato de estaño (ácido)	20-40 g/l
Fluoborato de estaño (ácido)	35-65 g/l
Estannato de sodio o potasio	15-56 g/l

*Tabla 72. Composición baño estaño*

Los baños simples de estaño contienen:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Sulfato de estaño	20-40 g/l
Ácido sulfúrico	100-150 g/l
Aditivos antioxidantes	Variable

*Tabla 73. Composición baño simple de estaño*

Los electrolitos libres de fluoroborato, actualmente, se basan en el ácido orgánico metanosulfónico. Tiene mejor estabilidad, baja concentración de lodos, mayor velocidad de deposición, mejores propiedades y estructura de las capas.

Aspectos ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados: estaño aniones: sulfatos, fluoboratos etc.
Residuos	Lodos procedentes del filtrado de los baños
Emisiones a la atmósfera	Aerosoles
Ruido y vibraciones	No significativo

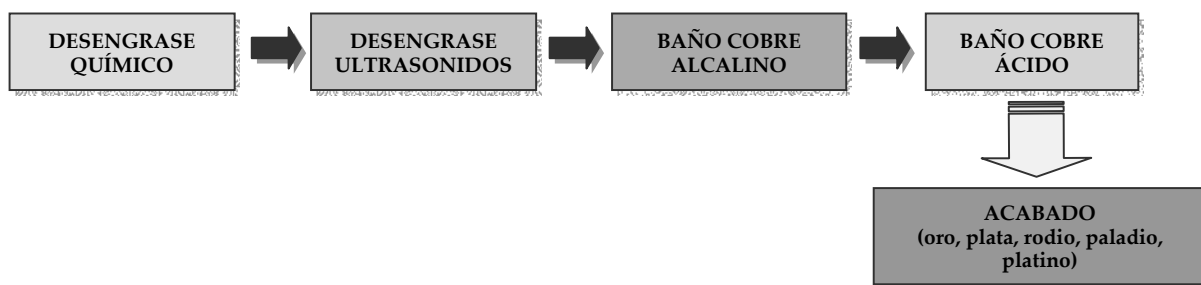
*Tabla 74. Aspectos ambientales estañado*

### 2.4.1.8 Metales preciosos: oro, plata, rodio, paladio, platino

Dentro del sector de tratamiento de superficies debemos tener en cuenta el recubrimiento de piezas con metales preciosos. Las piezas a tratar normalmente son de:

- latón (aleación cobre (80%)-cinc (20%).
- peltre (aleación estaño 90-100%).
- acero inoxidable.

El esquema que sigue el proceso de recubrimiento con metales preciosos es el siguiente:



*Ilustración 27. Esquema recubrimiento metales preciosos*

Tras la limpieza de las piezas se procede a sumergirlas en un baño de cobre alcalino (cianurado o exento) el cual les proporciona una mayor adherencia, posteriormente se las sumerge en un baño de cobre ácido para conseguir brillo. Finalmente, se procede a facilitar el acabado deseado, que como ya se ha indicado puede ser de oro, plata, paladio, rodio o platino.

#### • Plata

El recubrimiento con plata se utiliza mucho en cubertería (bandejas, etc.), así como joyería, decoración etc. El recubrimiento plata-paladio cada vez más utilizado en sustitución del oro.

La formulación de los baños electrolíticos de plata se basa en:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
plata (cianuro doble de plata y potasio)	30-65 g/l
cianuro potásico	100-160 g/l
carbonato de potasio	15-20 g/l

*Tabla 75. Composición baño plata*

Las condiciones de trabajo más utilizadas son las siguientes:

Temperatura	28-30 °C
densidad de corriente	1 Amp/dm <sup>2</sup>

*Tabla 76. Condiciones trabajo baño plata*

Habitualmente, el proceso incorpora un prebaño de plata que es usado para dar una primera capa que mejorará la adhesión de las posteriores. Estas soluciones se basan en cianuro doble de plata y potasio a menor concentración que el baño correspondiente.

#### Aspectos ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados: plata, aniones: cianuros, carbonatos
Residuos	Filtros de baño y lodos de filtración procedentes del baño
Emisiones a la atmósfera	No aplica
Ruido y vibraciones	No significativo

*Tabla 77. Aspectos ambientales baño plata*

- **Oro**

El recubrimiento con oro se utiliza en la fabricación de conectores, circuitos impresos, joyería, etc. La composición del baño es la siguiente:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Cianuro doble de oro y potasio	0,5-2 g/l
Fosfato disódico	10-20 g/l
abrillantantes	1-5 g/l

**Tabla 78. Composición baño oro**

Las condiciones de trabajo más utilizadas son las siguientes:

temperatura	50-70 °C
pH	11-12
Densidad de corriente	1 Amp/dm <sup>2</sup>
Ánodos	Titanio platinizado, acero inoxidable 18/8/2

**Tabla 79. Condiciones trabajo baño oro**

En ocasiones contienen agentes tamponadores que mantienen el pH y otros metales como cobalto, níquel, hierro o indio que incrementan la resistencia y brillo del recubrimiento, así como el aporte de color a la pieza.

En ocasiones, el proceso incorpora un prebaño de oro que es usado para dar una primera capa que mejorará la adhesión de las posteriores. Estas soluciones se basan en cianuro doble de oro y potasio (1-2 g/l) a un pH 1.

### Aspectos ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados: oro, aniones: cianuros, fosfatos
Residuos	Filtros de baño y lodos de filtración procedentes del baño
Emisiones a la atmósfera	Vapores cianurados
Ruido y vibraciones	No significativo

**Tabla 80. Aspectos ambientales baño oro**

- **Paladio**

El recubrimiento con la aleación paladio-níquel (75-80 % Pd / 25-20 % Ni) aporta dureza, ductilidad y resistencia a la corrosión.

La formulación del baño es:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
dicloro tetraamina de paladio	4-20 g/l
sales amónicas	---

**Tabla 81. Composición baño paladio**

Las condiciones de trabajo más utilizadas son las siguientes:

Temperatura	30-55 °C
densidad de corriente	0,5-5 Amp/dm <sup>2</sup>
pH	7.5-8.5

**Tabla 82. Condiciones trabajo baño paladio**

### Aspectos ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados: paladio, níquel Sales amónicas
Residuos	Filtros de baño y lodos de filtración procedentes del baño
Emisiones a la atmósfera	Vapores amoniacaes
Ruido y vibraciones	No significativo

**Tabla 83. Aspectos ambientales baño paladio**

#### • Rodio

La deposición de capas de rodio muy finas sobre plata confiere a la pieza un color blanco y se utiliza para prevenir las manchas típicas en la plata.

Su dureza y propiedades de resistencia hacen que el rodiado se utilice en diferentes aplicaciones técnicas tales como: conectores, reflectores, etc.

La formulación del baño es:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
sulfato o fosfato de rodio	2,5-20 g/l (*)
ácido sulfúrico	15-55 g/l

(\*) El contenido depende de si es para una aplicación decorativa (0,05-0,5 µm) o técnica (0,5 → 8 µm).

**Tabla 84. Composición baño rodio**

Las condiciones de trabajo más utilizadas son las siguientes:

temperatura	40 °C
densidad de corriente	0.5-2 Amp/dm <sup>2</sup>

**Tabla 85. Condiciones trabajo baño rodio**

A este tipo de baños suele añadirse selenio y sulfitos para prevenir la formación de grietas en las piezas.

### Aspectos ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados: rodio Aniones: Fosfatos, sulfatos
Residuos	Filtros de baño y lodos de filtración procedentes del baño
Emisiones a la atmósfera	Vapores ácidos
Ruido y vibraciones	No significativo

**Tabla 86. Aspectos ambientales baño rodio**

#### • Platino

El recubrimiento con platino se utiliza para propósitos decorativos, en aparatos eléctricos, en equipos de química industrial, etc.

La formulación del baño es:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Sulfato de dinitroplatino	5 g/l

**Tabla 87. Composición baño platino**

Las condiciones de trabajo más utilizadas son las siguientes:

Temperatura	40 °C
densidad de corriente	0.1-1 Amp/dm <sup>2</sup>
pH	2
ánodos insolubles	Anodo de titanio platinizado o de platino

**Tabla 88. Condiciones de trabajo baño platino**

### Aspectos ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados: platino Aniones: cloruros, nitratos, nitritos, sulfatos, fosfatos y amonio
Residuos	No aplica
Emisiones a la atmósfera	No aplica
Ruido y vibraciones	No significativo

**Tabla 89. Aspectos ambientales baño platino**

#### 2.4.1.9 Fabricación de circuitos impresos

La fabricación de circuitos impresos consta de gran variedad de procesos entre los que se encuentran procesos de tratamientos de superficies.

Un circuito impreso no es más que una placa plástica (que puede ser de material fenólico o pertinax) sobre la cual se dibujan “pistas” e “islas” las cuales formarán el trazado de dicho circuito, partiendo de un diseño, que actualmente se elabora a través de CAD.



Etapas principales del proceso:

### **Cobreado mecánico**

Sobre la placa se deposita una fina lámina de cobre (17-400  $\mu\text{m}$ ) que está firmemente pegada a la base. Esta operación se realiza de forma mecánica y no hay residuos, ya que el cobre se adhiere a la capa plástica por presión

### **Taladro**

Operación mecánica, no se realiza tratamiento superficial.

### **Preparación mecánica**

En esta etapa se procede a proporcionar rugosidad (entre 1,5-2,5  $\mu\text{m}$ ), mediante un lijado mecánico. La posterior adhesión vendrá determinada por el número de ranuras / poros por unidad de superficie.

Superadas estas etapas la superficie se somete a una elevada presión mecánica para reestructurar la superficie de cobre aportando una rugosidad entre 1,6-0,9  $\mu\text{m}$ .

Los principales productos de la preparación mecánica del circuito son:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
$\text{SiO}_2$	72 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13 %
$\text{K}_2\text{O}$	4,2 %
$\text{Na}_2\text{O}$	3,5 %
desconocido	7,5 %

*Tabla 90. Productos preparación mecánica (circuitos impresos)*

Seguidamente, la superficie se someta a un proceso de lavado y posterior secado.

### **Serigrafiado**

Creación de pistas con material orgánico para proteger al cobre del ataque de las etapas potenciales.

### **Perforado de placa**

Este proceso consiste en perforar la superficie (pequeños agujeros en ocasiones de menos de 5 mm), los medios que se utilizan para ello han ido evolucionando en los últimos años, tecnologías basadas en láser y rayos-X.

### **Recubrimiento de zonas perforadas**

Este proceso proporciona conductividad en las zonas perforadas de la superficie que lo requieran. Se lleva a cabo en tres pasos:

- *limpieza*: etapa para eliminar los residuos que se generan durante el proceso de perforación de la superficie para asegurar una correcta adhesión del metal con el que se recubrirá posteriormente. Este proceso se consigue utilizando permanganato de sodio o potasio en diferentes pasos:

ETAPAS	PRODUCTO	CONCENTRACIÓN	CONDICIONES
Desengrase	ácido fosfórico	50-80 g/L	Temp. ambiente
Desbarbado	Abrasivos	--	--
Swelling (Ablandado del plástico)	hidróxido de sodio,	50-60 g/L	Temp. 60 °C
	butil diglicol	20-40 g/L	--
	Aditivos	Según formula	--
Etchback (ataque con permanganato)	con permanganato (sodio o potasio)	40-50 g/L	Temp. 70-85 °C
	hidróxido de sodio	50-60 g/L	
Limpieza	Peróxido de hidrógeno	30 mL/L	Temp. ambiente

**Tabla 91. Etapa limpieza (circuitos impresos)**

- *activado*, principalmente con una solución coloidal de paladio.
- *cobreado* (auto catalítico).

El recubrimiento de cobre (auto catalítico) se está sustituyendo por un recubrimiento directo. El proceso se basa en la deposición de un polímero normalmente de carbón.

A continuación se muestran las condiciones de trabajo para el recubrimiento directo:

acondicionador DMSE	60 °C	3-5 ml/l
Lavado	temperatura ambiente	
oxidación ( $\text{KmnO}_4$ , NaOH)	90 °C	50 g/l
catalizador (DMSE)	20 °C	65 %
fijado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	20 °C	100 g/l
Secado	temperatura elevada	

**Tabla 92. Condiciones trabajo recubrimiento directo (circuitos impresos)**

### Recubrimiento de superficie

Este proceso consta de:

- *prelavado*, desoxidación y activado ácido: en estas etapas se elimina restos de grasa, huellas, etc. El prelavado se lleva a cabo en medio ácido, seguidamente se desoxida en una solución de persulfato de sodio o de ácido sulfúrico con peróxido de hidrógeno. Cuando se ha eliminado entre 0,5-1  $\mu\text{m}$  de cobre, la pieza se sumerge en una solución de ácido que activa la superficie.

Las composiciones de estas etapas son:

ETAPA	PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Prelavado:	Persulfato de sodio	30 g/l
Desoxidación: puede realizarse en una de estas dos soluciones	Persulfato de sodio	30-120 g/l
	Ácido sulfúrico	80 ml/l
	Peróxido de hidrógeno	30 ml/l
Activación	Ácido sulfurico	50 ml/l

**Tabla 93. Etapas recubrimiento superficie (circuitos impresos)**

- *deposición electrolítica de cobre*: con un mínimo de 20  $\mu\text{m}$ .

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Baño de cobreado químico	2-5 g/L cobre metal 20-30 g/L complejantes 10-15 g/L formoladehído
Temperatura	20-40 °C.

**Tabla 94. Composición y condiciones trabajo cobreado (circuitos impresos)**

- *estañado*: recubrimiento que se utiliza como protección.
- *recubrimiento con oro u otros metales preciosos*.

### Oxidación de capas interiores para circuitos multicapa

Se trata de oxidar entre 0,5-5  $\mu\text{m}$  y puede llevarse a cabo de dos formas:

- con peróxido de hidrógeno, aditivos orgánicos (para pasivado) y cloruro (en pequeñas cantidades-mg) a unos 30 °C.

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
peróxido de hidrógeno	30 g/L
aditivos orgánicos (para pasivado)	Variable según formulación
cloruro (en pequeñas cantidades-mg)	Variable según formulación
Temperatura	unos 30 °C

**Tabla 95. Composición baño oxidación (circuitos impresos)**

- con fosfato de sodio, hidróxido de sodio, clorato de sodio o hipoclorito a unos 80 °C.

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
fosfato de sodio	30 g/L
hidróxido de sodio	25 g/L
clorito de sodio	50 g/L
Temperatura	80 °C

**Tabla 96. Composición baño oxidación (circuitos impresos)**

### Laminado

Este proceso asegura una correcta unión entre los núcleos y los conectores eléctricos que forman la placa.

### Resistencia

El aporte de resistencia se lleva a cabo mediante una solución y en las condiciones siguientes:

PRODUCTO	COMPOSICIÓN
NaOH o KOH 10-20 g/l	10-20 g/l
aditivos orgánicos (el butil glicol o 1 butil diglicol.)	Según formulación
Temperatura	50-60 °C
tiempo de contacto	entre 60-120 segundos

**Tabla 97. Composición baño laminado (circuitos impresos)**

### Decapado de cobre

Para eliminar completamente la base de cobre dejando tan sólo el circuito recubierto con estaño para su protección.

Para este proceso pueden utilizarse:

- decapados amoniacales: sales de amonio (cloruros, sulfatos, carbonatos), el oxígeno atmosférico actúa como agente oxidante.

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
sales de amonio (cloruros, sulfatos, carbonatos),	600 g/l amoniaco

*Tabla 98. Composición baño decapado (circuitos impresos)*

- decapados ácidos: cloruro de cobre o peróxido de hidrógeno en presencia de HCl, son las soluciones utilizadas.

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
cloruro de cobre	30 g/l
peróxido de hidrógeno en presencia de HCl	30 ml/l

*Tabla 99. Composición baño decapado (circuitos impresos)*

- peróxido de hidrógeno con ácido sulfúrico

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
peróxido de hidrógeno	35 g/L
ácido sulfúrico	80 g/L

*Tabla 100. Composición baño decapado (circuitos impresos)*

- cloruro férrico en medio ácido, poco utilizado

Las condiciones de trabajo que se deben mantener son:

pH	8-9,5
Temperatura	20-45 °C
Cobre	145-170 g/l
Haluros	235-265 g/l
potencial redox	≈ 600 mV

*Tabla 101. Condiciones trabajo decapado (circuitos impresos)*

### Decapado de estaño

En este caso se utilizan soluciones:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Inhibidores del ataque al cobre	25 g/L
Ácido nítrico.	800 g/L

*Tabla 102. Composición baño decapado estaño (circuitos impresos)*

## Soldadura protectora

Proceso que se lleva a cabo una vez finalizado el decapado y con el propósito de proteger el circuito impreso contra la corrosión.

### 2.4.1.10 Metalizado de plástico

Alrededor del 85% del recubrimiento de plástico se lleva sobre ABS (Acrilonitrilo-butadieno-estireno).

A continuación, se describen los procesos generales que engloban el metalizado plástico.

Lavado químico (etapa opcional): se lleva a cabo con detergentes alcalinos.

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Sosa caústica	40 g/l
Carbonato sódico	25 g/l

*Tabla 103. Composición baño lavado (metalizado plástico)*

Mordentado: proceso mediante el cual se consiguen pequeñas porosidades en la superficie del plástico que permiten el posterior recubrimiento metálico de la misma. Para ello se utilizan soluciones oxidantes fuertes, en ocasiones con grandes contenidos en ácido crómico y ácido sulfúrico.

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Ácido crómico	400 g/l
Ácido sulfúrico	400 g/l
Temperatura	60-70 °C (5 -10 min)

*Tabla 104. Composición baño mordentado (metalizado plástico)*

Neutralizado: necesario para eliminar los restos de cromo hexavalente procedentes del mordentado.

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Agente reductor de cromo hexavalente	2-4 g/l
Temperatura	25-35 °C (1-3 min)

*Tabla 105. Composición baño neutralizado (metalizado plástico)*

Catalizado: proceso previo a la etapa de recubrimiento. En general, los catalizadores (activadores) son mezclas de ácidos fuertes con sales de estaño y paladio.

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Ácidos fuertes: ácido clorhídrico 37 %	20-25 % vol
Sales de estaño	4-8 g/l
Sales de paladio	0,05-0,16 g/l
Temperatura	25-30 °C (3-6 min)

*Tabla 106. Composición baño catalizador (metalizado plástico)*

Acelerado: proceso que se utiliza para eliminar el exceso de estaño. En este caso, se utilizan soluciones diluidas ácidas o alcalinas.

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Ácidos orgánicos	50-60 g/l
Temperatura	54-60 °C (2-3 min)

**Tabla 107. Composición baño acelerado (metalizado plástico)**

Recubrimiento (sin corriente eléctrica): deposición, preferentemente de níquel aunque también se utiliza cobre, necesaria para el posterior recubrimiento electrolítico.

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Sulfato/ cloruro de níquel	15-30 g/l
Hipofosfito sódico	35-70 g/l
Ácidos orgánicos y estabilizantes	5-10 g/l
Temperatura	24-38 °C (7-10 min)

**Tabla 108. Composición baño recubrimiento (metalizado plástico)**

Recubrimiento (electrolítico): la pieza se recubre con cobre ácido, o un baño previo de flash de níquel, seguido de níquel y, finalmente, de cromo.

A continuación, se detalla la composición del principal recubrimiento utilizado:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Sulfato de cobre	180-250 g/l
Ácido sulfúrico	60-90 g/l
Cloruros	60-120 mg/l
Temperatura	25-30 °C

**Tabla 109. Composición baño cobre ácido (metalizado plástico)**

En la Ilustración 28, se facilita un esquema con los procesos descritos:

### Aspectos ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados: níquel, cobre, cromo hexavalente, estaño Aniones: cloruros, sulfatos.
Residuos	Filtros
Emisiones a la atmósfera	Vapores crómicos (ácidos)
Ruido y vibraciones	No significativo

**Tabla 110. Aspectos ambientales metalizado plástico**

#### 2.4.1.11 Anodizado de aluminio

El anodizado de metales es un proceso de conversión de superficies, por vía electroquímica, mediante el cual se produce la oxidación de la superficie del metal en cuestión. El aluminio (y sus aleaciones) es uno de los principales metales anodizados, formándose en su superficie óxido de aluminio (alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )).

En este caso, a diferencia del resto de procesos electroquímicos vistos hasta ahora, la superficie a tratar actúa como ánodo produciéndose su oxidación.

El anodizado del aluminio se lleva a cabo, mayoritariamente con ácido sulfúrico, aunque en ocasiones pueden utilizarse otro tipo de soluciones como el ácido fosfórico o crómico, siendo esta última aplicación cada vez menos utilizada y en aplicaciones muy concretas.

La capa de alúmina formada durante el proceso de anodizado puede colorearse con colorantes orgánicos o compuestos inorgánicos metálicos. Posteriormente, se somete a un proceso de sellado con el propósito de aumentar la resistencia a la corrosión y retener la coloración dada a la superficie.

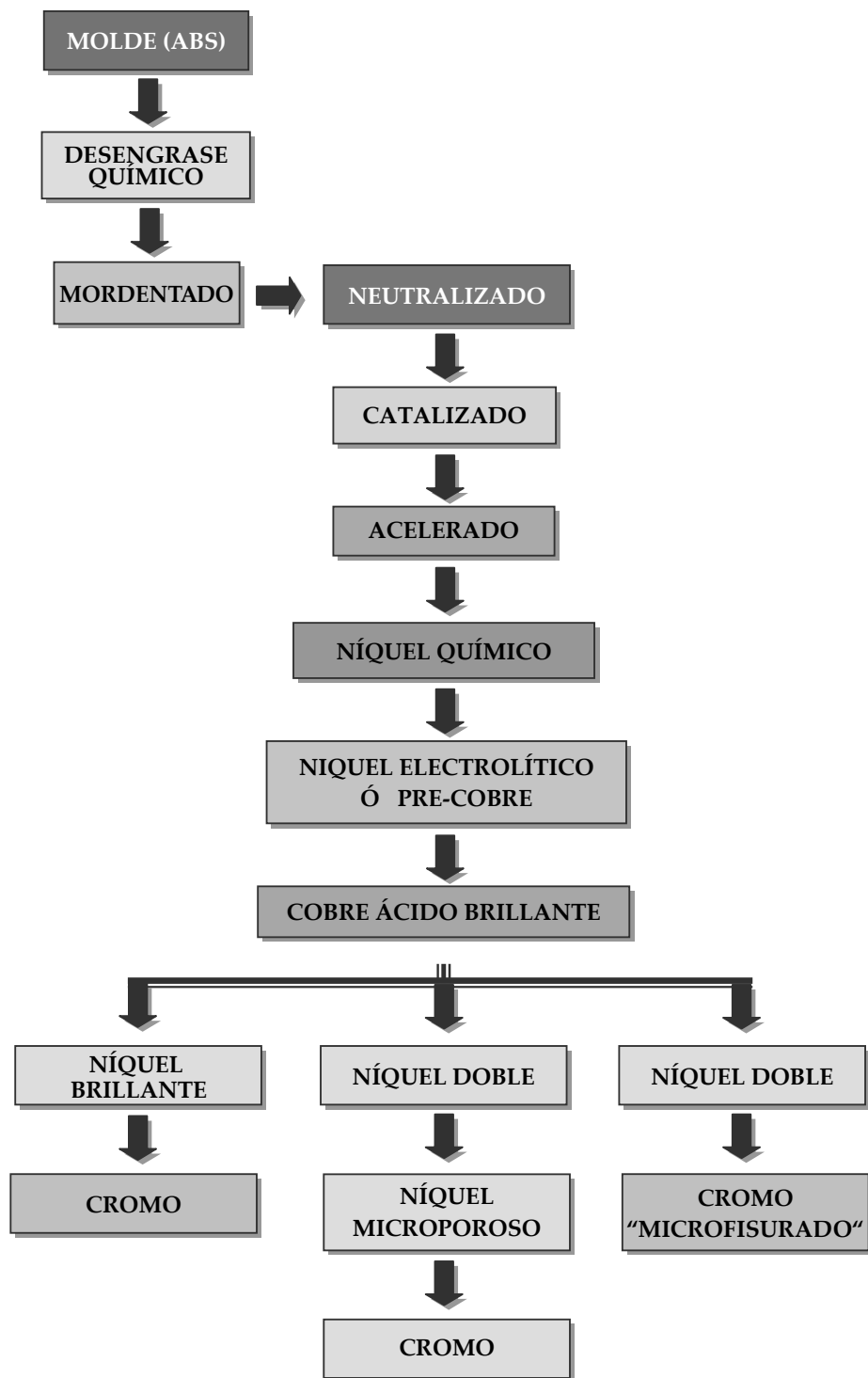


Ilustración 28. Esquema metalizado plástico

### Anodizado de aluminio con ácido sulfúrico

Las condiciones de trabajo en este tipo de anodizado son las siguientes:

Concentración ácido sulfúrico	< 200 g/l $\pm$ 10 g/l
Aluminio	5-15 g/l
Cloruros	< 100g/l
Temperatura	< 21 °C para 5,10 $\mu$ m
	< 20 °C para 15,20,25 $\mu$ m
Densidad de corriente A/ dm <sup>2</sup>	1.2-2.0 Amp/dm <sup>2</sup> para 5,10 $\mu$ m
	1.4-2.0 Amp/dm <sup>2</sup> para 15 $\mu$ m
	1.5-2.0 Amp/dm <sup>2</sup> para 20,25 $\mu$ m

**Tabla 111. Condiciones trabajo anodizado aluminio con ácido sulfúrico**

En el anodizado duro, en el que se obtiene una capa de 25-150  $\mu$ m (25-150  $\mu$ m) (mayor protección), el intervalo de temperatura de trabajo es entre 0-5 °C. En estos casos la capa obtenida no se sella, simplemente se impregna con lubricantes.

### Anodizado con ácido fosfórico

El anodizado con ácido fosfórico se utiliza como tratamiento previo a posteriores recubrimientos. Este tipo de anodizado aporta porosidad a la superficie, resistencia a la oxidación (hidratación) e incrementa la dureza.

Temperatura	10-20 °C
concentración electrolito	100-150 g/L
Tiempo	El necesario según espesor

**Tabla 112. Condiciones trabajo anodizado con ácido fosfórico**

El anodizado con ácido fosfórico se utiliza en la industria aeronáutica.

### Anodizado con ácido oxálico

Las condiciones de trabajo en este tipo de anodizado son las siguientes:

concentración ácido sulfúrico	< 200 g/l $\pm$ 10 g/l
Aluminio	5-15 g/l
Ácido oxálico	7-10 g/l
Temperatura	< 24 °C

**Tabla 113. Condiciones de trabajo anodizado con ácido oxálico**



### Anodizado de aluminio con ácido crómico

En estos casos las condiciones de trabajo son:

Voltaje	Rampa de 0 a 40 V
Temperatura	38-42 °C
concentración electrolito	30-100 g/l
Grosor	2-5 µm

*Tabla 114. Condiciones trabajo anodizado aluminio con ácido crómico*

### Coloración del anodizado del aluminio

En ocasiones el aluminio debe colorearse durante o después del anodizado.

Encontramos los siguientes métodos de coloración:

- **Coloración por inmersión:** la más utilizada con una ampliada gama de colores.

PRODUCTO	CONCENTRACION
Colorantes	0,05-30 g/l en función del color deseado

*Tabla 115. Coloración por inmersión*

- **Coloración electrolítica:** el anodizado se lleva a cabo en una solución de ácido que contiene sales de metal y se le aplica corriente alterna. Esto provoca que el metal penetre 1-5 µm en el interior del poro de la alúmina. Se obtiene el color característico del metal usado. El electrolito más usado hoy en día es a base de sulfato de estaño. Se utilizan también sales de níquel, de cobre y permanganato.

PRODUCTO	CONCENTRACION g/L
Sal de níquel	5-8
Sal de cobre	4-5
Sal de estaño	3-4

*Tabla 116. Coloración electrolítica*

- **Coloración por interferencia:** es una técnica especial basada en el principio de coloración electrolítica, con una modificación previa de la capa anódica antes de la deposición electrolítica. El aspecto se produce por la interferencia de 2 capas finas: la capa de metal depositada electroquímicamente en el fondo de los poros y la interfase de óxido de aluminio modificada por debajo.
- **Coloración integral:** En este caso el óxido de aluminio se colorea durante el proceso de anodizado debido a las características de la aleación de aluminio utilizada. Esta técnica está siendo totalmente reemplazada por la coloración electrolítica.

El anodizado con ácido sulfúrico va seguido, normalmente, de un sellado cuya función es mejorar la resistencia a la oxidación. El proceso consiste en el cierre de los poros formados durante el anodizado, por transformación química del óxido mediante temperatura o la acción de sustancias químicas. A continuación se describen los métodos de sellado:

- **Sellado en caliente:**

Sellado por termo-hidratación: se realiza con agua desmineralizada a una temperatura superior a 96 °C: los poros del óxido de aluminio se hidratan, formándose  $\text{AlO}(\text{OH})$  (bohemita) y así produciéndose el cierre de éstos. El proceso consiste en sumergir las piezas en agua desionizada durante 3-4 minutos por micra de grosor. El pH del baño es de 6-6.5 u.p.H, y puede contener aditivos antipolvo y reguladores de pH.

La termo-hidratación también puede realizarse con vapor de agua, siendo en este caso la temperatura mínima del vapor saturado.

- **Sellado a media temperatura:**

La temperatura y el tiempo son inferiores a los del sellado caliente, la temperatura está entre 60 y 85 °C, y el tiempo entre 2 a 5.5 minutos por micra. Están formulados con sales de níquel y aditivos orgánicos.

- **Sellado en frío:**

Sellado por impregnación:

- Primera fase: impregnación y cierre de los poros de la capa anódica por reacción entre el óxido de aluminio y un baño en cuya composición se encuentran níquel y fluoruros. La temperatura de trabajo es entre 25 y 30 °C. El tiempo de tratamiento es de 0.8 a 1.2 minutos por micra, y el pH es de 6-6.5 u.p.H.
- Segunda fase: una vez sellado y lavado, la superficie tratada se sumerge en agua desionizada a 60 °C durante un tiempo de 0.8 a 1.2 minutos por micra.

#### Aspectos Ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados: níquel, aluminio, cromo hexavalente (para anodizado con ácido crómico) Aniones: fluoruros y silicatos, fosfatos, sulfatos DQO ( proceso coloración)
Residuos	Lodos de filtración procedentes del baño
Emisiones a la atmósfera	Aerosoles ( anodizado con ácido crómico) Vapor agua (proceso sellado)
Ruido y vibraciones	No significativo
Consumo de recursos naturales	Elevado consumo energético.

*Tabla 117. Aspectos ambientales anodizado aluminio*

#### 2.4.1.12 Electropulido

El electropulido es un método comúnmente usado para pulido, desbarbado y limpieza de los metales, generalmente del acero, acero inoxidable, cobre y sus aleaciones y aluminio y sus aleaciones. Se utiliza en diversos campos de aplicación (equipos quirúrgicos, alimentación, automóvil, etc.).

En el electropulido, al igual que en el proceso de anodizado, la pieza actúa como ánodo, por lo que su superficie se disuelve de forma preferencial, consiguiéndose el brillo requerido.

En el proceso de electropulido se utilizan diferentes electrolitos, que acostumbran a ser una mezcla de diferentes ácidos. Los principales ácidos que forman parte de la composición de estos baños son:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Ácido sulfúrico	800-900 g/l
Ácido fosfórico	800-900 g/l

**Tabla 118. Composición baño electropulido**

Además, pueden contener otros ácidos, a concentraciones variables, como pueden ser:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Ácido nítrico	50-80 g/l
Ácido crómico	20-30 g/l
Ácido cítrico	10-20 g/l
Componentes orgánicos	20-30 g/l

**Tabla 119. Composición baño electropulido**

Condiciones:

Temperatura	80-90 °C
Tiempo	2-3 min.
Densidad de corriente	10-50 Amp/dm <sup>2</sup>

**Tabla 120. Condiciones trabajo electropulido**

### Aspectos Ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados procedentes del metal base: hierro, cobre, etc. Aniones: sulfatos, cromatos, citratos, fosfatos, nitratos pH ácido
Residuos	Baño electropulido agotado y/ o contaminado por metales
Emisiones a la atmósfera	Vapores ácidos
Ruido y vibraciones	No significativo

**Tabla 121. Aspectos ambientales electropulido**

### Pulido químico y electropulido del aluminio

El pulido químico del aluminio, se lleva a cabo con soluciones de mezcla de ácidos, siendo los más utilizados:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Ácido sulfúrico	0-100 g/l
Ácido fosfórico	400-600 g/l
Ácido nítrico	600-800 g/l
Temperatura	> 80 °C

**Tabla 122. Composición baño electropulido**

El electropulido del aluminio se realiza en las siguientes condiciones:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Ácido sulfúrico	60-100 g/l
Ácido fosfórico	750-1.275 g/l
Ácido crómico	600-800 g/l
Temperatura	> 80 °C

*Tabla 123. Composición baño electropulido aluminio*

### Aspectos Ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metal base: aluminio Aniones: sulfatos, fosfatos, nitratos pH ácido
Residuos	Baño electropulido agotado y/ o contaminado por metales
Emisiones a la atmósfera	Vapores ácidos
Ruido y vibraciones	No significativo

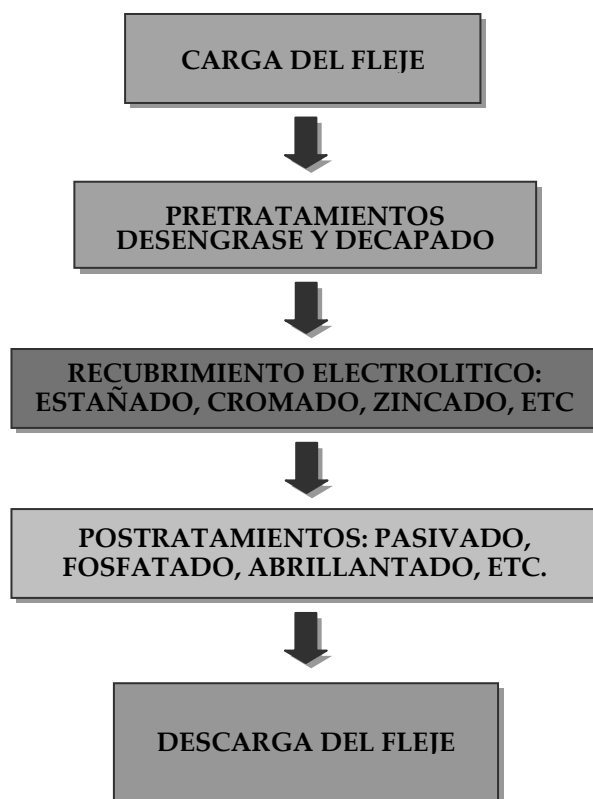
*Tabla 124. Aspectos ambientales electropulido*

#### 2.4.1.13 Tratamiento de fleje en continuo

El fleje de acero se emplea en diferentes aplicaciones industriales de mecanizado. Para darle una resistencia a la corrosión se le somete a un proceso de tratamiento de superficies que es el que se describe a continuación. En concreto, en este apartado, se efectúa un repaso de las principales etapas de metalizado electrolítico del fleje.

El proceso electrolítico de recubrimiento del fleje es fundamentalmente el mismo que el empleado en los procesos descritos hasta el momento, empleándose incluso soluciones químicas muy similares. También los pretratamientos del fleje tales como el desengrase y decapado son similares, así como los postratamientos como pasivados y fosfatados que también tienen las mismas características que las descritas para el resto de aplicaciones. De hecho, las únicas diferencias con el resto de procesos se basan en la maquinaria y en los equipos empleados para el tratamiento. Por ello, sólo se procederá a realizar una descripción general del proceso, ya que los detalles de los diferentes tratamientos están detallados en su apartado correspondiente.

En esencia, el proceso consiste en las siguientes etapas:



*Ilustración 29. Esquema de fleje en continuo*

#### 2.4.1.13.1 Pretratamientos

- **Desengrase**

La eliminación de restos de aceites y grasas, al igual que en el resto de casos vistos anteriormente, se efectúa mediante soluciones acuosas, en combinación o no, con procesos de desengrase electrolítico. El proceso puede realizarse tanto por inmersión como por spray. Tales soluciones están compuestas habitualmente por hidróxido sódico, fosfatos, agentes humectantes y complejantes.

- **Decapado**

Mediante este proceso se consigue eliminar los restos de óxido presentes en la superficie del fleje. Lo más habitual consiste en el empleo de soluciones ácidas que producen un ligero decapado de la superficie del metal. El proceso de decapado se lleva a cabo bien sea por inmersión, spray o, más a menudo, por vía electrolítica.

#### 2.4.1.13.2 Recubrimiento electrolítico

Los metales más utilizados en el recubrimiento electrolítico del fleje de acero son: estaño, cromo, zinc, cobre, plomo y sus aleaciones.

Para el proceso, se emplean tanto ánodos solubles como insolubles.

### 2.4.1.13.3 Postratamientos

- **Aplicación de aceite**

En determinadas aplicaciones se lleva a cabo el recubrimiento de la superficie del fleje tratada con aceite para ofrecer una resistencia extra contra la corrosión a la superficie tratada, especialmente cuando el recubrimiento se ha hecho mediante zincado. Este aceite también sirve como lubricante para minimizar la abrasión durante los procesos de mecanizado posteriores.

- **Tratamientos de conversión de superficie**

En determinados casos, es necesario un tratamiento con otro metal para ofrecer mayor resistencia a la corrosión; entre los procesos de conversión de superficies más utilizados encontramos el fosfatado y el pasivado crómico.

- **Secado**

Finalmente, es habitual un proceso final de secado con aire caliente.

### 2.4.2 Tratamientos químicos

Este tipo de tratamientos se basa en la presencia de metales autocatalíticos que permiten la realización de la reacción. Las ventajas de estos procesos son las siguientes:

- Siempre que se mantenga la agitación suficiente para asegurar el contacto con la totalidad de la superficie a tratar, la deposición es uniforme en toda la superficie por compleja que ésta sea.
- La porosidad del acabado es menor que la conseguida con la deposición electrolítica del mismo metal.
- El diseño de bastidores se simplifica.
- Pueden recubrir superficies no conductoras (como plásticos).
- El recubrimiento aporta propiedades químicas o físicas especiales puesto que es una aleación del metal y del compuesto formado con el agente reductor.

Los tratamientos químicos autocatalíticos normalmente generan más residuos que el resto de técnicas de recubrimiento, pero la eficiencia puede variar significativamente según las instalaciones.

A continuación se describen los principales tratamientos químicos efectuados por el sector:

- Niquelado
- Cobreado
- Fosfatado
- Pavonado
- Lacado

#### 2.4.2.1 Niquelado

Se utiliza en la fabricación de soportes de almacenamiento de datos, componentes para la industria química y petroquímica etc.

Las soluciones de níquel químico están compuestas por:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
sulfato y cloruro de níquel	20-30 g/l
agente reductor (hipofosfito de sodio)	20-40 g/l
agentes quelantes (ácidos orgánicos carboxílicos)	10-50 g/l
Abrillantantes	1-5 mg/l

*Tabla 125. Composición baño níquel*

Las características son las siguientes:

- Uniformidad en el grosor de la capa depositada independientemente del tamaño y forma de las piezas a recubrir.
- Permite un elevado control del grosor de recubrimiento.
- Dureza del acabado de rango 350-750 Knoop.
- Gran resistencia frente al desgaste y la abrasión.
- Elevada resistencia a la corrosión.
- Buena adherencia.
- Propiedades específicas como facilidad en soldadura, lubricidad y propiedades magnéticas.

### Aspectos Ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados: níquel, complejos metal-quelante Aniones: sulfatos, cloruros, fosfitos, fosfatos
Residuos	Baño agotado
Emisiones a la atmósfera	Aerosoles
Ruido y vibraciones	No significativo

*Tabla 126. Aspectos ambientales níquelado*

#### 2.4.2.1.1 Níquel autocatalítico en plásticos

Estas soluciones se utilizan para generar una primera capa metálica conductora en material plástico, previo al tratamiento electrolítico.

Las soluciones contienen:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Sulfato o cloruro de níquel	15-30 g/l
agente reductor (hipofosfito de sodio)	35-70 g/l
ácidos orgánicos y estabilizantes	5-10 g/l

*Tabla 127. Composición níquel autocatalítico*

El uso de compuestos quelantes es opcional y su concentración variable.

Se utilizan soluciones tanto en medio ácido (ácido sulfúrico a pH 3-6) como en medio alcalino (hidróxido sódico o hidróxido de amonio a pH 8-10).

**Aspectos Ambientales**

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados: níquel, complejos metal-quelante Aniones: sulfatos, cloruros, fosfitos, fosfatos pH ácido o alcalino
Residuos	Baño agotado
Emisiones a la atmósfera	Vapor de agua
Ruido y vibraciones	No significativo

*Tabla 128. Aspectos ambientales níquel autocatalítico***2.4.2.2 Cobreado**

El cobreado autocatalítico es el proceso clave en la fabricación de circuitos impresos así como en la metalización de plástico. Las principales características del recubrimiento son la uniformidad de las capas y la ductilidad con bajo estrés interno.

La solución contiene:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Cobre	2-5 g/l
Hidróxido de sodio	15-20 g/l
Agents quelantes ( EDTA)	10-15 g/l
Tartratos	5-10 g/l
Agentes reductores (formaldehído)	3-50 g/l

*Tabla 129. Composición baño cobre***Aspectos Ambientales**

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados: cobre, complejos metal-quelante Aniones: tartratos Compuestos orgánicos: formaldehído
Residuos	Baño agotado
Emisiones a la atmósfera	Vapores (formaldehído)
Ruido y vibraciones	No significativo

*Tabla 130. Aspectos ambientales cobreado***2.4.2.3 Pavonado**

El pavonado consiste, en esencia, en la oxidación de la superficie controlando el proceso de tal modo que se forme óxido férrico que, dada su compacidad, protege el hierro.

Esta oxidación se consigue químicamente y la composición del baño y las condiciones son las siguientes:



Tipo pavonado	PRODUCTO
Mezcla de nitratos de sodio y potasio, dióxido de manganeso y sosa cáustica	900 g/l
Temperatura	145 °C

*Tabla 131. Composición y condiciones trabajo pavonado*

### Aspectos Ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metal base: hierro Aniones; nitratos, nitritos, manganatos pH alcalino
Residuos	Baño agotado o contaminado
Emisiones a la atmósfera	Vapores alcalinos
Ruido y vibraciones	No significativo

*Tabla 132. Aspectos ambientales pavonado*

#### 2.4.2.4 Fosfatado

La fosfatación es un pre-tratamiento que consiste en la formación de capas de fosfatos metálicos, amorfos o cristalinos, sobre las superficies de los metales, con el fin principal de conseguir dos objetivos:

1. buena protección anticorrosiva y
2. buena base de anclaje para los tratamientos posteriores (p. ej. pintura).

Principalmente el proceso de fosfatación se utiliza para el pre-tratamiento del hierro, el zinc y el aluminio. El fosfatado de las piezas puede llevarse a cabo por aspersión o por inmersión (spray), dependiendo del número, tamaño y forma de las piezas a pre-tratar.

Para conseguir una protección adicional contra la corrosión se utiliza habitualmente un pasivado químico basado en componentes de Cr(VI) y/o Cr(III), así como Zr(IV). El enjuague final de las piezas debe ser realizado con agua desmineralizada de calidad.

A continuación se describen los procesos de fosfatado más utilizados:

#### Fosfatado al hierro (amorfo)

Consiste en la deposición sobre las superficies metálicas de un recubrimiento amorfo, cuyo constituyente principal es fosfato de hierro, el cual protegerá al metal de base contra la corrosión y permitirá un buen anclaje de los recubrimientos posteriores.

Las condiciones oxidantes necesarias para la formación de la capa fosfática son proporcionadas ya sea por acelerantes inorgánicos u orgánicos, así como por el propio oxígeno atmosférico.

La fosfatación amorfa es el proceso adecuado cuando las consideraciones de coste son superiores a las de protección anticorrosiva (p. ej. muebles metálicos).

En general, las condiciones de trabajo de los baños son las siguientes:

pH	4 - 6
Temperatura	40 - 60 °C
Tiempo	1- 3 minutos (en función del tipo de aplicación y pieza)
Tipo de aplicación	Aspersión o inmersión

**Tabla 133. Condiciones de trabajo fosfatado al hierro**

### Fosfatado al cinc (cristalino)

Consiste en la deposición sobre las superficies metálicas de un recubrimiento cristalino, cuyo constituyente principal es fosfato de zinc, el cual protegerá al metal de base contra la corrosión y permitirá un buen anclaje de los recubrimientos posteriores.

Constituyentes principales y funciones de un baño de fosfatación cristalina:

- Ácido fosfórico
- Fosfato ácido de zinc
- Oxidantes
- Ataque ácido
- Formación del recubrimiento
- Aceleración del proceso

En general, las condiciones de trabajo de los baños son las siguientes:

pH	2 - 3,5
Temperatura	30 - 60 °C
Tiempo	1 - 5 minutos (en función del tipo de aplicación y pieza)
Tipo de aplicación	Aspersión o inmersión.

**Tabla 134. Condiciones de trabajo fosfatado al cinc**

### Aspectos Ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metal base: hierro, zinc, aluminio Aniones: fosfatos, Aditivos, agentes oxidantes pH ácido
Residuos	Lodos de fosfatación y baño agotado
Emisiones a la atmósfera	Vapor de agua
Ruido y vibraciones	No significativo

**Tabla 135. Aspectos ambientales fosfatado**

## 2.4.3 Otros tratamientos

### 2.4.3.1 Pasivado

Los pasivados se utilizan para aumentar la resistencia a la corrosión de la superficie recubierta con otro metal o tratamiento, siendo los más habituales los descritos a continuación.

### Pasivado crómico

Existen diferentes tipos de baños de pasivado crómico en función de su composición, temperatura y pH. Los más frecuentes son los amarillos y los azules, teniendo menor relevancia los verdes y negros.

Es de especial interés para las piezas cincadas, puesto que aunque el material base está óptimamente protegido, el recubrimiento de cinc se oxida progresivamente al ser un metal poco noble. La utilización de pasivados crómicos o de otro tipo tiene lugar para piezas latonadas o niqueladas en bombo, puesto que en estas últimas, el revestimiento de bajo espesor suele ser poroso y poco resistente a la corrosión.

La mayoría de los pasivados crómicos (amarillo, verde y negro) trabajan en base ácido crómico. El pasivado azul está formulado con cromo trivalente.

Las composiciones de los diferentes pasivados son las siguientes:

#### *Pasivado azul*

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Cromo trivalente	0,5-2 g/L
Fluoruros	2-7 g/L

**Tabla 136. Composición baño pasivado azul**

#### *Pasivado verde*

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Cromo hexavalente	20-25 g/L
Fosfatos	30-35 g/L

**Tabla 137. Composición baño pasivado verde**

#### *Pasivado amarillo*

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Cromo hexavalente	3-5 g/L
Sodio cloruro	0,5-2 g/L

**Tabla 138. Composición baño pasivado amarillo**

#### *Pasivado negro*

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Cromo hexavalente	10-15 g/L
Nitrato de plata	1-2 g/L
Acido acético	10 g/L

**Tabla 139. Composición baño pasivado negro**

### Aspectos ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Cromo hexavalente: en pasivados verde, amarillo, negro Cromo trivalente: en pasivado trivalente.

Aspecto ambiental	Identificación
Residuos	No aplica
Emisiones a la atmósfera	Emisiones de ácido crómico.
Ruido y vibraciones	No Significativo

**Tabla 140. Aspectos ambientales pasivados crómicos**

#### 2.4.3.2 Sellado

El proceso de sellado con silicatos y otras sustancias orgánicas en base acuosa se está aplicando para mejorar las propiedades anticorrosivas del pasivado crómico.

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Silicatos	20-40 g/L
Otras sustancias orgánicas	10-20g/L resinas acrílicas modificadas

**Tabla 141. Composición baño sellado**

Algunos baños pueden contener también níquel.

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Fluoruro de níquel	20-30 g/L

**Tabla 142. Otros baños sellado**

En ambos casos las condiciones de trabajo son:

Temperatura	20-60 °C
pH	9,5-10,5

**Tabla 143. Condiciones trabajo sellado**

#### Aspectos Ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metal: níquel Aniones: silicatos, Sustancias orgánicas
Residuos	No significativo
Emisiones a la atmósfera	Vapor de agua (en algún caso)
Ruido y vibraciones	No significativo

**Tabla 144. Aspectos ambientales sellado**

#### 2.4.3.3 Lacado electrolítico

El lacado se aplica para proteger y realzar acabados decorativos.

Las operaciones de lacado electrolítico en base acuosa de piezas metalizadas tienen una presencia creciente en el mercado sobre todo como protección anticorrosiva de acabados decorativos de gran valor añadido (plata, latón, oro) o como sustituto de revestimientos electrolíticos de alto coste o de gran dificultad técnica (oro, bronce).

Los baños de lacado exigen un alto grado de mantenimiento siendo necesaria al menos una ultrafiltración del baño para evitar la acumulación de ácidos orgánicos e impurezas metálicas.

Su composición y condiciones de trabajo son las siguientes:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Polímeroacrílico, acrílico-uretano	10-15 %
Disolventes orgánicos	5-15 %
Temperatura	25-30 °C
Voltaje	30-80 V (hasta 200V)
Densidad de corriente	0.05-0.5 A/dm <sup>2</sup>

*Tabla 145. Condiciones trabajo lacado electrolítico*

### Aspectos Ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Ácidos orgánicos, DBO, TOC
Residuos	Baño agotado
Emisiones a la atmósfera	COVs
Ruido y vibraciones	No significativo

*Tabla 146. Aspectos ambientales lacado electrolítico*

#### 2.4.4 Lavado

La operación de lavado es fundamental en los procesos de recubrimiento galvánico para evitar la contaminación cruzada entre baños de proceso y detener la acción del electrolito sobre la superficie tratada. El caudal de agua necesario para efectuar correctamente el lavado de las superficies tratadas es un parámetro que, normalmente, determina las dimensiones de los sistemas de gestión y los tratamientos posteriores de las aguas residuales generadas. Este caudal depende de muchos factores y, en función del diseño de la planta galvánica, puede ser muy superior al mínimo necesario, siendo este hecho muy habitual. Por tanto, es muy importante que el sistema de lavado escogido permita obtener la calidad de lavado necesaria con el mínimo consumo de agua, hecho que, por otro lado también implica una reducción del caudal de las aguas residuales.

El principal factor que influye en los caudales de lavado es el arrastre. Éste, por su lado, puede venir condicionado por la forma y la rugosidad superficial de la pieza, por la viscosidad del proceso, etc.

#### 2.4.5 Secado

Después de haber realizado el tratamiento superficial, las piezas deben secarse de modo rápido y eficaz para evitar la formación de manchas y una posible corrosión de éstas. Los métodos más utilizados son el secado mediante agua o aire caliente.

En los procesos a tambor además del el secado mediante aire caliente también se utiliza la centrifugación, siempre que el proceso lo permita, siendo un tratamiento efectivo y energéticamente eficiente.

### Secado mediante agua caliente.

El método más simple de secado es mediante la inmersión de las piezas en agua caliente. Las piezas se sumergen durante unos segundos en el agua y después se retiran y se secan en condiciones atmosféricas.

Este tipo de secado se utiliza normalmente en líneas manuales, por consiguiente en líneas de poca capacidad.

La temperatura del agua debe controlarse, en el secado piezas de plástico está limitada a 60 °C ya que estos componentes podrían deformarse. Las piezas cincadas y las pasivadas tampoco pueden superar los 60 °C para evitar la deshidratación del recubrimiento y la pérdida de protección contra la corrosión de la capa de pasivado. Las piezas cromadas pueden secarse hasta temperaturas de 90 °C.

Habitualmente, se utiliza agua desionizada para evitar la generación de manchas.

El inconveniente de este sistema de secado es la pérdida de energía, es decir, la baja eficiencia energética.

### Aspectos Ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	No significativo
Residuos	--
Emisiones a la atmósfera	Vapor de agua Gases de combustión.
Ruido y vibraciones	--
Consumo de recursos naturales	Elevado consumo energético

*Tabla 147. Aspectos ambientales secado por agua caliente*

### Secado mediante aire caliente

En líneas automáticas o manuales, a bastidor se utiliza más frecuentemente el secado mediante aire caliente. Los bastidores se introducen en una cuba al final de la línea de tratamiento, donde se somete al secado. La cuba tiene las mismas dimensiones que el resto de cubas del proceso, excepto en el caso de plantas manuales donde suele ser mayor. El aire caliente es regularmente recirculado desde la parte superior a la inferior de la cuba y a unas temperaturas de entre 60 y 80 °C. En la parte superior de la cuba hay fugas de aire caliente lo que hace que el proceso sea térmicamente ineficiente.

En grandes instalaciones, el aire normalmente es calentado mediante intercambiadores de calor de vapor o de aceite. Existe también la alternativa del calentamiento directo mediante un quemador de gas, en el cual la llama calienta directamente el aire; esta técnica suele utilizarse en plantas de menor tamaño.

## Aspectos Ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	No significativo
Residuos	--
Emisiones a la atmósfera	Vapor de agua Gases de combustión
Ruido y vibraciones	Ventiladores
Consumo de recursos naturales	Elevado consumo energético

*Tabla 148. Aspectos ambientales secado por aire caliente*

### 2.4.6 Desmetalizado

La operación de desmetalizado va dirigida a eliminar los recubrimientos de piezas rechazadas o de los contactos de los bastidores sin “atacar” el metal base. Los desmetalizados pueden ser electrolíticos (anódicos) o químicos. Los primeros tienen una composición similar a un electrolito. Los segundos suelen contener cianuros y complejantes fuertes que pueden generar problemas en los tratamientos de aguas residuales.

#### 2.4.6.1 Desniquelado

El desniquelado de bastidores puede realizarse de modo mecánico, por vía química, o por vía electrolítica.

Por vía química:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Ácido nítrico	600-850 g/l
CONDICIONES DE TRABAJO	
Temperatura	25 °C

*Tabla 149. Composición y condiciones trabajo desniquelado químico*

Por vía electrolítica:

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Nitrato, bromuro, cianuro, acetato	20-100 g/l
CONDICIONES DE TRABAJO	
Temperatura	40-60 °C

*Tabla 150. Composición y condiciones trabajo desniquelado electrolítico*

#### 2.4.6.2 Descromado

Se realiza por vía electrolítica en medio fuertemente alcalino (hidróxido sódico) con complejantes.

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Hidróxido sódico	50-100 g/l
Complejantes	2-10 g/l
CONDICIONES DE TRABAJO	
Temperatura	40-60 °C

*Tabla 151. Composición y condiciones trabajo descromado*

### Aspectos Ambientales

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Ni, Cr, CN <sup>-</sup> , metal base y complejantes
Residuos	Baños de desmetalizado contaminados
Emisiones a la atmósfera	No aplica
Ruido y vibraciones	No aplica

*Tabla 152. Aspectos ambientales descromado*





## Capítulo 3. Niveles actuales de consumos y emisiones

### 3.1 INTRODUCCIÓN

El sector de tratamiento de superficies metálicas y plásticas consume productos químicos, agua y energía para sus procesos productivos; como consecuencia de esta actividad se generan una serie de corrientes residuales que precisan de gestión.

Entre los aspectos ambientales más significativos del sector tenemos, por orden de importancia:

- Contaminación por aguas residuales.
- Producción de residuos peligrosos.
- Consumo de energía y agua.
- Uso eficiente de las materias primas.
- La emisión de contaminantes al aire.

Existe una gran dificultad para poder hacer comparaciones dentro del sector, tanto en el consumo de materias como en las emisiones, debido a la gran variación que existe entre instalaciones. Ello es debido, en buena parte, al gran número de opciones como consecuencia de la gran cantidad de parámetros de operación (tipo de sustrato, forma de las piezas, sistema de procesado de piezas, tecnología de pretratamiento y tratamiento de piezas, tecnología de enjuague, tecnología de depuración de aguas y gases, etc.).

Por ello, un buen punto de partida para establecer comparaciones de consumos y emisiones, es la *“unidad usada por metro o decímetro cuadrado o kilogramo de pieza tratada”*. Este parámetro de control puede permitir la comparación entre instalaciones y, a la vez, usarse como indicador de mejora dentro de la misma instalación. De todas formas, no siempre es fácil establecer este parámetro debido al tamaño, forma y complejidad de las piezas tratadas.

A continuación, se aportan algunos datos básicos sobre consumos y emisiones. Antes vamos a definir el concepto de arrastre, como máximo responsable de esta situación.

### 3.2 CONCEPTO DE ARRASTRE Y SU INCIDENCIA EN LOS CONSUMOS Y NIVELES DE EMISIÓN

El arrastre es la cantidad de líquido que impregna las piezas y los soportes utilizados en el proceso, como consecuencia del proceso productivo.

Debido a este fenómeno, se producen tres aspectos remarcables, que condicionan la mayor parte de los aspectos ambientales del sector:

- Sustracción de líquido procedente del baño de proceso, conteniendo las sales y los productos químicos. Esto es, pérdida de materias primas.
- Necesidad de lavar entre procesos para evitar contaminaciones cruzadas y ataques indeseables de las sustancias sobre los sustratos. Generación de aguas residuales.
- Ligera aportación de sales entre baños no compatibles. Generación de soluciones de proceso contaminadas.

Tal y como se expone en el apartado 2.4.3 del presente documento el arrastre está condicionado por varios factores, entre los que se encuentran el tipo de soporte utilizado (bastidor o tambor) y las características del baño.

A continuación se exponen valores de arrastre según soporte utilizado.

### 3.2.1 Arrastre en procesos a bastidor.

Puesto que en el tratamiento a bastidor, el tipo de baño (características de viscosidad etc) y la morfología de la pieza afectan en gran medida al arrastre, se exponen diferentes valores para diferentes baños y tipos de pieza (planas o conformadas). Estos valores deben entenderse a título indicativo, puesto que la forma de las piezas y concentración de los baños varían significativamente.

Tipo de baño	Arrastre l/m <sup>2</sup>	
	Superficie total	
	Plana	conformada
Cinc ácido	0,06	0,17
Cinc cianurado	0,05	0,14
Cobre ácido	0,05	0,14
Cobre cianurado	0,04	0,11
Níquel Watts	0,05	0,14
Cromo 200-250 g/l	0,05	0,14
Cromo 350-400 g/l	0,18	0,53
Latón cianurado	0,04	0,11
Plata cianurada	0,05	0,14
Desengrase (en general)	0,04	0,11
Decapados (en general)	0,04	0,11
Solución anodizado aluminio	0,05	0,13
Solución mordentado aluminio	0,08	0,19
Cromatizados y pasivados	0,04	0,11
Valor medio	0,06	0,16

*Tabla 153. Valores de arrastre*

De forma general, comúnmente aceptada, el valor de arrastre considerado como base de cálculo es de 0.15 l/m<sup>2</sup>.

### 3.2.2 Arrastre en procesos a tambor

El arrastre producido por un tambor depende de muchos más factores que el arrastre producido por un proceso a bastidor, puesto que a los factores que afectan al bastidor deben añadirse otros factores como el número de revoluciones, el diámetro de los orificios etc, resultando de mayor dificultad establecer valores. A título informativo puede considerarse el intervalo comprendido entre 0,05-0,10 L/kg de piezas tratadas.

### 3.3 CONSUMO DE AGUA

Para evitar contaminaciones cruzadas entre cubas de procesos como consecuencia del arrastre es necesario realizar el lavado de las piezas. En este punto, encontramos otro concepto fundamental dentro del sector- y frecuentemente olvidado o desconocido por el propio industrial- que es la calidad de lavado o razón de dilución (Rd). Este concepto mide la calidad del lavado en cuestión y, por definición, debe establecerse para cada caso, es decir para cada proceso de lavado.

Sean los parámetros siguientes:

- $C_0$  = concentración inicial del baño.
- $C_r$  = concentración media del baño en el agua de lavado.
- $q$  = arrastre (l/h).
- $Q$  = caudal de agua de lavado (l/h).
- $Rd$  = razón de dilución (calidad de lavado).

Las relaciones existentes entre estos son las siguientes:

$$Rd = C_0 / C_r = Q / q$$

De este modo, una vez fijada la calidad del lavado en cuestión (Rd) y habiendo determinado el arrastre de cada etapa o tratamiento derivado de su producción, puede determinarse el caudal de agua de lavado necesario para cada posición de lavado <sup>1</sup>.

La cuestión básica es que el arrastre debe ser eliminado por un caudal de agua de lavado que evite la concentración en sales del lavado. Por tanto, si  $q$  es el caudal de arrastre, y  $Q$  es el caudal de lavado:

$q C_0$  es la cantidad de productos que entran en el lavado y,  
 $Q C_r$  es la cantidad evacuada por el lavado.

Por tanto,  $q C_0 = Q C_r$

es decir,  $Q = q C_0 / C_r = q Rd$

$Q$  (caudal de lavado) =  $q$  (arrastre)  $Rd$  (razón de dilución o calidad del lavado).

Algunos ejemplos estándares de calidad de lavado (Rd) extraídos de la bibliografía se detallan en la tabla siguiente:

Tipo de proceso	$Rd = C_0 / C_r$
Preparación (decapado, desengrase)	500-5.000
Acabados multicapa (Cr, Ni, Cu, etc) y la mayor parte de los baños de deposición	5.000-10.000
Pasivación crómica hexavalente	1.000-2.000
Fosfatado de hierro, anodizado de aluminio	2.000-5.000
Lavados finales críticos	> 10.000

**Tabla 154. Calidad de lavado o razón de dilución**

<sup>1</sup> Para determinar la concentración máxima permisiva del agua de la cuba de lavado puede tomarse la concentración de alguno de los elementos que pueda poner en peligro la calidad del lavado; por ejemplo, en un lavado final sería suficiente determinar la concentración de  $Cl^-$ ; también suele tomarse como referencia el producto característico del baño (Ni, Zn,  $CN^-$ , etc.).

Como estructuras o sistemas de lavado utilizados en el sector, se encuentran los siguientes:

- Lavados simples

Se compone de una única cuba de lavado, con agua corriente después del baño de tratamiento.

Generalmente, el caudal de agua necesario para garantizar una calidad de lavado o razón de dilución suficiente es muy elevado.

- Lavados en etapas

También se les denomina lavados múltiples y, habitualmente, son lavados dobles o triples.

El principal sistema de lavado múltiple es:

- Lavado múltiple en cascada (en serie)

Es, generalmente, el sistema más recomendado (siempre que la planta disponga de espacio suficiente).

Un simple estudio económico pone al descubierto un hecho incuestionable: la inversión que supone la instalación de este sistema es mínima comparada con el ahorro de agua obtenido.

En este caso el agua limpia se introduce por la última cuba de lavado y pasa (en cascada) hasta la primera. El sistema, pues, funciona a contracorriente (la circulación del agua se produce en sentido contrario al de la pieza trabajada), de este modo las piezas siempre se encuentran con agua cada vez más limpia.

Puede demostrarse, como se indica en el apartado correspondiente a las MTDs, que el caudal de agua necesario para un sistema de lavado múltiple es radicalmente inferior al necesario en un sistema simple.

- Lavados estancos de recuperación

Se trata de un prelavado que sirve para retener una parte del arrastre procedente del baño de tratamiento y, por tanto, ayuda a economizar materias primas.

Como su nombre indica, no está alimentado por ningún caudal de agua en continuo, sino que periódicamente se renueva totalmente. Además de la función anterior, el uso de los lavados de recuperación permite reducir la contaminación del líquido arrastrado por las piezas y, por tanto, reduce las necesidades de agua de lavados posteriores.

Estos lavados o enjuagues de recuperación pueden estar situados a continuación de una solución de proceso que trabaje en caliente. En este caso, puede utilizarse para reponer las pérdidas que, por evaporación, sufrirá el baño.

Para algunos baños que trabajan a temperatura ambiente puede realizarse, en la misma cuba de recuperación, un enjuague previo y uno posterior, de modo que el arrastre de entrada al baño de proceso proceda del propio sistema de recuperación. El resultado es una recuperación parcial sobre un proceso en el cual no hay evaporación. Este tipo de enjuague se denomina ECO.

A continuación, se presentan ejemplos reales de instalaciones en España pertenecientes a diferentes subsectores.

Los datos aportados son:

- Consumo anual de agua.
- Relación l/m<sup>2</sup> superficie tratada.
- Relación l/m<sup>2</sup> de superficie tratada para cada posición de enjuague. Una posición de enjuague se entiende como una operación de enjuague entre diferentes procesos, ya sea por una o más cubas de enjuague, incluyendo los sistemas por spray.
- Consumo anual de agua (m<sup>3</sup>/año).

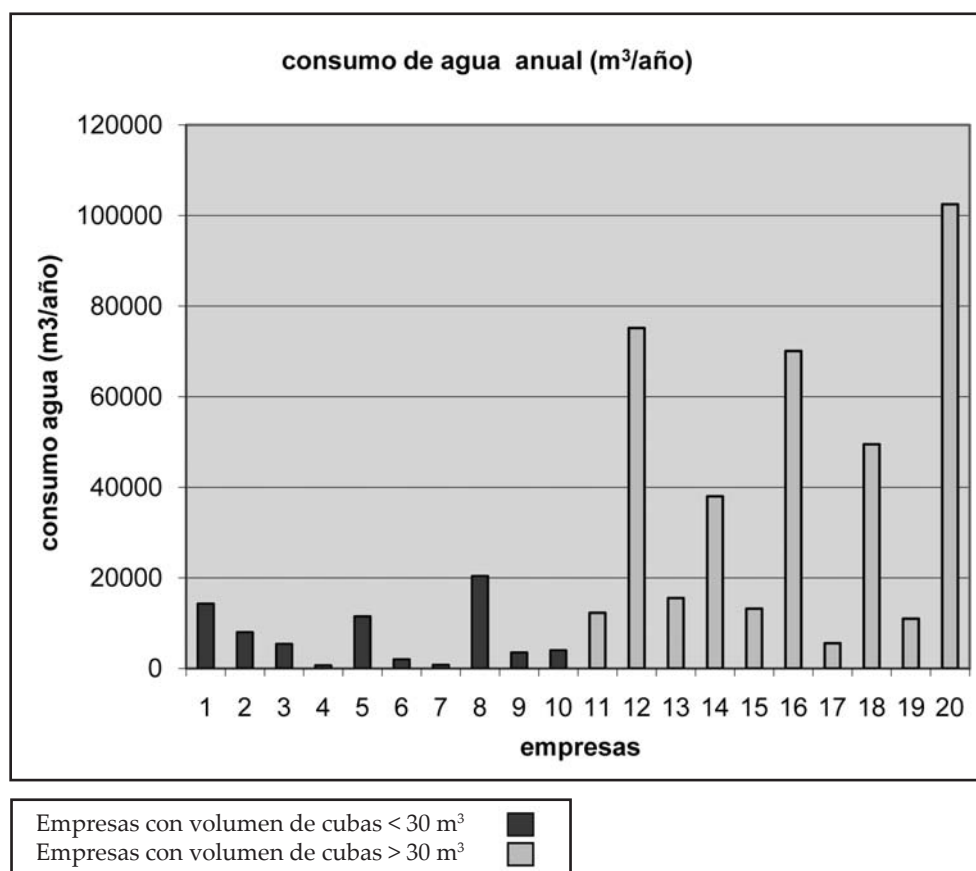
Empresas con volumen de cubas < 30 m <sup>3</sup>										
Nº Empresa	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
subsector	Acabados decorativos	Acabados decorativos	Cromo duro	Cobre químico	Anodizado	Cromo decorativo	Metales preciosos / lacado	Estañado	Fosfatado	Cincado
consumo agua m <sup>3</sup> /año	14.280	7.970	5.380	670	11.500	1.980	770	20.400	3.520	3.980

*Tabla 155. Consumo agua empresas < 30m<sup>3</sup>*

Empresas con volumen de cubas > 30 m <sup>3</sup>										
Nº Empresa	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
subsector	Anodizado	Cinc / níquel	Cinc/ níquel	Cinc/ níquel	Níquel cromo cinc	Metalizado plástico	Cromado decorativo	Cromado decorativo	Cinc/ níquel	Cinc / níquel
consumo agua m <sup>3</sup> /año	12.320	75.170	15.580	38.000	13.200	70.078	5.600	49.500	11.000	102.500

*Tabla 156. Consumo agua empresas > 30m<sup>3</sup>*

En el siguiente gráfico, se representan conjuntamente los datos de las dos tablas anteriores:



*Ilustración 30. Consumo anual de agua*

• Consumo de agua por superficie tratada

Nº empresa	empresa 1	empresa 2	empresa 7	empresa 13	empresa 16	empresa 12
subsector	acabados decorativos	acabados decorativos	metales preciosos / lacado	Cinc/ níquel	metalizado plástico	Cinc/ Níquel
L/m²	14,16	310,47	170,22	98,15	268,56	150

*Tabla 157. Consumo agua por superficie tratada*

Este indicador no permite establecer un criterio de comparación entre instalaciones porque no considera el número de etapas o subprocesos que pueden conformar un tratamiento.

• Consumo de agua por superficie tratada y posición de enjuague

Nº empresa	empresa 1	empresa 2	empresa 7	empresa 13	empresa 16
subsector	acabados decorativos	acabados decorativos	metales preciosos / lacado	Cinc/ níquel	metalizado plástico
L/m². enjuague	3,54	36,96	15,47	8,17	8,95

*Tabla 158. Consumo agua por superficie tratada y posición de enjuague*

Este indicador permite realizar la comparación entre diferentes instalaciones, pues al relativizar el consumo de agua respecto al número de operaciones de lavado se considera el número de etapas o subprocesos que pueden conformar un tratamiento.

Aunque en menor medida, también hay consumo de agua para compensar las pérdidas por evaporación, limpieza de filtros y equipos de intercambio de calor. El agua también puede usarse en sistemas de refrigeración. A menos que este consumo de agua sea recirculado o reutilizado, va a convertirse en una emisión que habrá que tratar como agua residual.

### **3.3.1 Agua sin tratar**

Habitualmente, dentro del sector, existe un consumo de agua sin tratar para aquellas etapas de enjuague que no son críticas; p.e. enjuagues en etapas de preparación de piezas y en baños y enjuagues de proceso intermedios.

También encontramos un consumo de agua sin tratar en operaciones auxiliares como el lavado de cubas, suelos, filtros y otras instalaciones.

### **3.3.2 Agua tratada**

El agua tratada se fabrica a partir de agua de red modificada mediante el empleo de técnicas específicas (ósmosis inversa, resinas de intercambio iónico, etc.), o es comprada del exterior y almacenada en cubas.

El agua tratada se utiliza, especialmente, en enjuagues críticos (lavados finales para cromado decorativo, metales preciosos, etc.), sobretodo en etapas finales de procesos.

También se utiliza para formular algunos baños o preparaciones en los que los componentes del agua sin tratar son perjudiciales (p.e. cloruros, sulfatos y carbonatos para preparar una solución de baño de cromo).

El aspecto ambiental a considerar en la fabricación de agua desmineralizada es el eluato generado en el proceso de regeneración de los equipos de fabricación, o de rechazo en el caso de la ósmosis. El eluato tiene una elevada concentración en aniones y cationes, los procedentes del agua a tratar y los propios de los reactivos de la regeneración de los equipos. Normalmente, el eluato es tratado en las instalaciones de depuración de la empresa.

## **3.4 CONSUMO DE MATERIAS PRIMAS**

A continuación, se facilitan datos del consumo estimado en España del total de las principales materias primas principales. Puesto que en la mayoría de los casos se realizan varios tipos de tratamientos y acabados, el consumo de materias primas se ha agrupado por subsectores.



**Cincado:**

Materia prima	Consumo (toneladas/año)
Cloruro potásico	405
Ácido bórico	27,54
Cloruro de cinc	81
Sosa caústica	22,68
Cianuro sódico	106,92
Óxido de cinc	26,73
Ánodos de cinc	1.603,8

*Tabla 159. Consumo materia prima (cincado)***Níquel-cromo-cobre:**

Materia prima	Consumo (toneladas/año)
Sulfato de níquel	972
Cloruro de níquel	210,6
Ácido bórico	106,92
Sulfato de cobre	162
Cianuro de cobre	162
Cianuro potásico	106,92
Ácido crómico	364,5
Ánodos de cobre electrolítico	834,3
Ánodos de Cu-P	2.073,6
Ánodo de níquel	1.036,8

*Tabla 160. Consumo materia prima (níquel-cromo-cobre)***Cromo duro:**

Materia prima	Consumo (toneladas/año)
Ácido crómico	291,6

*Tabla 161. Consumo materia prima (cromo duro)***Metales preciosos:**

Materia prima	Consumo (kg/año)
Complejos de oro	2.106
Cianuro doble de plata y potasio	4.050
Paladio metal	48,60
Platino metal	4,86
Rodio	84,24
Ánodos de plata	14.742

*Tabla 162. Consumo materia prima metales preciosos*

**Fosfatado:**

Materia prima	Consumo (kg/año)
Ácido fosfórico	874,8

*Tabla 163. Consumo materia prima (fosfatado)***Estañado:**

Materia prima	Consumo (toneladas/año)
Sulfato de estaño	8,1
Ánodos de estaño	16,2
Metanosulfonato de estaño	64,8

*Tabla 164. Consumo materia prima (estañado)***Metalizado de plástico:**

Materia prima	Consumo (toneladas/año)
Ácido crómico	259,2
Ácido sulfúrico	259,2
Paladio metal	100,4
Ácidos orgánicos	32,4
Sulfato de cobre	48,6
Sulfato de níquel	72,9
Cloruro de níquel	14,58
Ácido bórico	4,86
Ánodo de Cu-P	567
Ánodo de níquel	283,5

*Tabla 165. Consumo materia prima (metalizado plástico)***Anodizado de aluminio:**

Materia prima	Consumo (toneladas/año)
Ácido sulfúrico	4.860
Ácido crómico	1.620

*Tabla 166 Consumo materia prima (anodizado aluminio)***3.5 CONSUMO ENERGÉTICO**

Se producen pérdidas de energía a través de la superficie de soluciones de procesos en caliente. Ese aspecto se acentúa cuando el baño está agitado y la cuba tiene un sistema de extracción de aire.

### 3.5.1 Electricidad

Es la principal fuente energética para el proceso productivo (electrodeposición); también es habitual su consumo para calentar baños, secar piezas, hacer funcionar bombas y equipos, etc.

Nº empresa	empresa 7	Empresa 16	empresa 19	empresa 21	empresa 22
subsector	metales preciosos / lacado	metalizado plástico	Cinc/ níquel	Metales preciosos /estañado	Cinc/ níquel
kW/año	150.000	4.745.736	292.800	800.000	506.630

Tabla 167. Consumo eléctrico

### 3.5.2 Combustibles fósiles

Se utilizan, fundamentalmente, para calentar baños y secar piezas.

Nº empresa	empresa 7	empresa 16	empresa 19	empresa 21	empresa 22
subsector	metales preciosos / lacado	metalizado plástico	Cinc/ níquel	Metales preciosos /estañado	Cinc/ Níquel
Gas (m³/año)	5.000	81.540	--	5.000	--
Gasoil (l/año)	--	--	5.416	--	20.000

Tabla 168. Consumo combustibles fósiles

### 3.5.3 Enfriamiento de soluciones

Es común encontrar instalaciones con sistemas de refrigeración de soluciones por agua corriente; en algunos casos, esta agua se emplea posteriormente para los enjuagues de la línea.

Otro sistema menos empleado es el circuito cerrado de refrigeración con equipo de frío.

## 3.6 AGUAS RESIDUALES DE ENJUAGUE

La mayoría de empresas del sector vierte a un sistema de saneamiento. Antes de verter las aguas residuales, se requiere un pretratamiento (habitualmente, depuración físico-química), eliminándose aniones tóxicos (p.e. cianuros y cromatos), metales pesados y el resto de aniones.

Mediante el uso de las técnicas de enjuague de ahorro de agua y con plantas de tratamiento de aguas residuales de varias fases, se puede minimizar tanto el volumen de agua vertido como la concentración de contaminantes.

Entre los principales problemas de depuración con que se encuentra el sector tenemos:

- Precipitación de metales complejados.
- Precipitación de sulfatos, nitratos y otros aniones.
- Precipitación del boro.
- Niveles de conductividad altos.

A continuación, se presentan datos reales de vertidos efectuados por empresas pertenecientes a diferentes subsectores. Todas las muestras han sido tomadas a la salida del sistema de depuración físico-químico de que la empresa dispone.

Empresa 19: zincado

Parámetro	Unidades	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Media
pH	u.pH	8,83	8,62	9,27	6,60	8,33
Conductividad	μS/cm	850	1.210	1.470	1.425	1.238,75
Ni	mg/l	0,08	0,87	< 0,20	2,74	0,97
Zn	mg/l	2,60	5	0,25	16,90	6,19
Fe	mg/l	0,08	2,14	1,04	2,30	1,39
Cr <sup>6+</sup>	mg/l	1,34	> 2	0,94	0,10	1,10
Cr total	mg/l	> 4	> 4	1,18	3,18	3,09
CN <sup>-</sup>	mg/l	< 0,025	< 0,025	0,36	0,035	0,11
Sulfatos	mg/l	380	380	330	630	430,00
Boro	mg/l	> 7,50	> 7,50	> 7,50	> 3,75	6,56

*Tabla 169. Datos vertido Empresa 19*

Empresa 15: zincado, pavonado, acabados decorativos, electropulido

Parámetro	Unidades	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Media
pH	u.pH	7,10	9,08	7,83	8,13	8,04
Conductividad	μS/cm	1.195	4.800	5.570	4.600	4.041,25
Fe	mg/l	3,22	1,17	3,36	3,30	2,76
Cu	mg/l	0,18	0,16	0,53	0,40	0,32
Ni	mg/l	0,76	0,51	2,12	1,84	1,31
Zn	mg/l	2,97	1,84	2,96	0,82	2,15
Cr <sup>6+</sup>	mg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,05
Cr total	mg/l	2,08	0,07	0,81	0,86	0,96
CN <sup>-</sup>	mg/l	< 0,025	0,13	0,046	0,06	0,07
Cloruros	mg/l	230	280	300	575	346,25
Sulfatos	mg/l	1.550	1.660	900	1.220	1.332,50
Boro	mg/l	2,08	1,48	1,60	5,21	2,59
Nitratos	mg/l	27,7	63,3	> 100	> 90	70,25
Fosfatos	mg/l	< 1,5	119,6	> 100	82,4	75,88
DQO	mg/l	30	120	90	90	82,50

*Tabla 170. Datos vertido Empresa 15*

## Empresa 3: cromo duro

Parámetro	Unidades	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Media
pH	u.pH	6,95	9,20	8,87	7,90	8,23
Conductividad	μS/cm	980,00	2.050,00	2.660,00	3.650,00	2.335,00
Fe	mg/l	4,14	1,79	0,88	0,62	1,86
Cr <sup>6+</sup>	mg/l	0,08	0,06	< 0,05	< 0,05	0,05
Cr total	mg/l	0,14	0,90	< 0,05	0,31	0,35
Sulfatos	mg/l	1.130,00	1.150,00	1.130,00	1.070,00	1.120,00

Tabla 171 . Datos vertido Empresa 3

## Empresa 21: fosfatado

Parámetro	Unidades	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Media
pH	u.pH	7,40	6,84	6,80	7,42	7,12
Conductividad	μS/cm	710	870	1.525	1.590	1.173,75
Nitratos	mg/l	30,2	13,1	19,8	34	24,28
Fosfatos	mg/l	3	26,1	13,7	77	29,95
Fe	mg/l	0,45	0,46	0,51	0,65	0,52
Zn	mg/l	2,90	> 5	2,72	2,14	3,19
Níquel	mg/l	0,26	0,19	0,16	0,90	0,38
Sulfatos	mg/l	180	300	130	260	217,50
DQO	mg/l	148	60	< 100	< 100	102,00
Mat. Sedimentable	mg/l	0,11	0,1	0,12	0,10	0,11

Tabla 172. Datos vertido Empresa 21

## Empresa 17: níquel-cromo

Parámetro	Unidades	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Media
pH	u.pH	7,30	7,20	8,35	7,22	7,52
Conductividad	µS/cm	845	990	7.150	2.070	2.763,75
Níquel	mg/l	0,89	2,12	0,79	1,42	1,31
Cr <sup>6+</sup>	mg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,05
Cr total	mg/l	2,10	0,04	0,62	0,90	0,92
Cobre	mg/l	1,77	0,26	0,76	0,72	0,88
Zn	mg/l	> 2,50	> 5	3,45	4,90	3,96
CN <sup>-</sup>	mg/l	< 0,025	0,01	0,23	0,216	0,12
Boro	mg/l	1,05	1,97	> 4	> 4	2,76

Tabla 173. Datos vertido Empresa 17

## Empresa 4: cobre químico

Parámetro	Unidades	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Media
pH	u.pH	7,55	7,90	8,45	7,08	7,75
Conductividad	µS/cm	2.910	1.125	1.940	4.900	2.718,75
CN <sup>-</sup>	mg/l	< 0,025	0,069	0,485	0,022	0,15
Cobre	mg/l	1,97	1,19	2,21	0,55	1,48
Sulfatos	mg/l	130	200	160	140	157,50
Cloruros	mg/l	> 3.000	1.180	1.310	3.240	2.182,50

Tabla 174. Datos vertido Empresa 4

## Empresa 5: anodizado

Parámetro	Unidades	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Media
pH	u.pH	7,1	6,9	7,8	7,5	7,33
Sales solubles	µS/cm	9.398	5.904	1.932	1.423	4.664,25
MES	mg/l	< 10	44	< 44	< 10	27,00
Fósforo total	mg/l	44	237	5,5	1,6	72,03
Detergentes aniónicos	mg/l	0,54	0,6	0,8	0,75	0,67
Sulfatos	mg/l	2.934	2.340	294	153	1.430,25
Nitratos	mg/l	105	80	9,1	55	62,28
Aluminio	mg/l	0,72	0,50	< 0,15	0,99	0,59

Tabla 175. Datos vertido Empresa 5

### 3.7 BAÑOS AGOTADOS O CONTAMINADOS

No es una fuente de contaminación muy extendida, gracias a los controles y mantenimientos que se realizan sobre los baños.

Es destacable en los baños de preparación (desengrases y decapados) debido a su contaminación por impurezas y a su agotamiento químico.

Residuo	LER	Descripción
Baños de decapado ácido	110105	Ácidos de decapado
Baños ácidos	110106	Ácidos no especificados en otra categoría
Baños de desengrase	110107	Bases de decapado

*Tabla 176. Baños agotados o contaminados*

Los baños agotados o contaminados pueden ser tratados y vertidos por la empresa siempre que esta disponga de un sistema de depuración que pueda adecuar dichos efluentes a los límites de vertido, en caso contrario, deberán ser gestionados externamente como residuos.

### 3.8 LODOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS Y BAÑOS

Para la mayoría de instalaciones, el residuo más significativo son los lodos procedentes del tratamiento de aguas residuales. Su contenido en agua, tras su prensado, es de un 60-65 %. Este lodo es habitualmente considerado residuo peligroso y requiere de una gestión adecuada.

Residuo	LER	Descripción
Lodos de tratamiento de aguas residuales	110109	Lodos y tortas de filtración que contienen sustancias peligrosas

*Tabla 177. Lodos tratamiento aguas y baños*

La cantidad de lodo generada depende, por un lado, de las condiciones de las piezas a ser tratadas y, por el otro, de los factores específicos de proceso. Como ejemplos de estas condiciones, se citan:

- Entrada de contaminantes con las piezas.
- Decapado de óxidos de la superficie a tratar.
- Arrastre de soluciones de proceso.
- Conversiones de las capas de metal (p.e. cromatizado).
- Vida útil de las soluciones de proceso.
- Sistema de depuración empleado (básicamente, reactivos usados).

La cantidad de lodo que se genera puede estimarse, aproximadamente, conociendo las concentraciones de los baños de proceso y el factor de arrastre.

A continuación, se presenta una tabla resumen de los lodos generados, consumo de agua y superficie tratada.

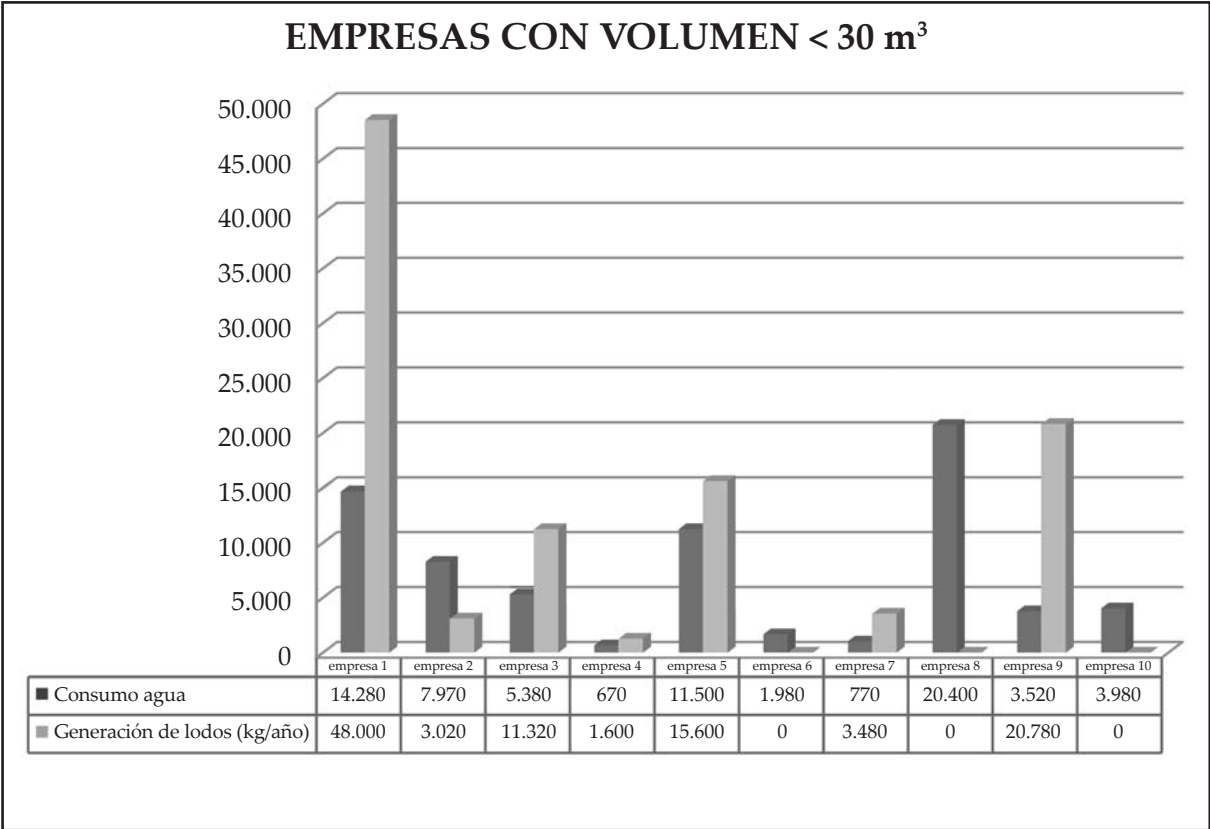
Empresas con volumen de cubas <30 m <sup>3</sup>										
Nº Empresa	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Subsector	Acabados decorativos	Acabados decorativos	Cromo duro	Cobre químico	Anodizado	Cromo decorativo	Metales preciosos / lacado	Estañado	Fosfatado	Cincado
m <sup>2</sup> de superficie tratada	221.760	30.804	sin datos	sin datos	sin datos	sin datos	4.500	sin datos	sin datos	--
Consumo agua m <sup>3</sup> /año	14.280	7.970	5.380	670	11.500	1.980	770	20.400	3.520	3.980
Generación de lodos (toneladas/año)	48	3,02	11,32	1,6	15,60	sin datos	3,48	sin datos	20,78	sin datos

Tabla 178. Relación superficie-agua-lodos empresas < 30m<sup>3</sup>

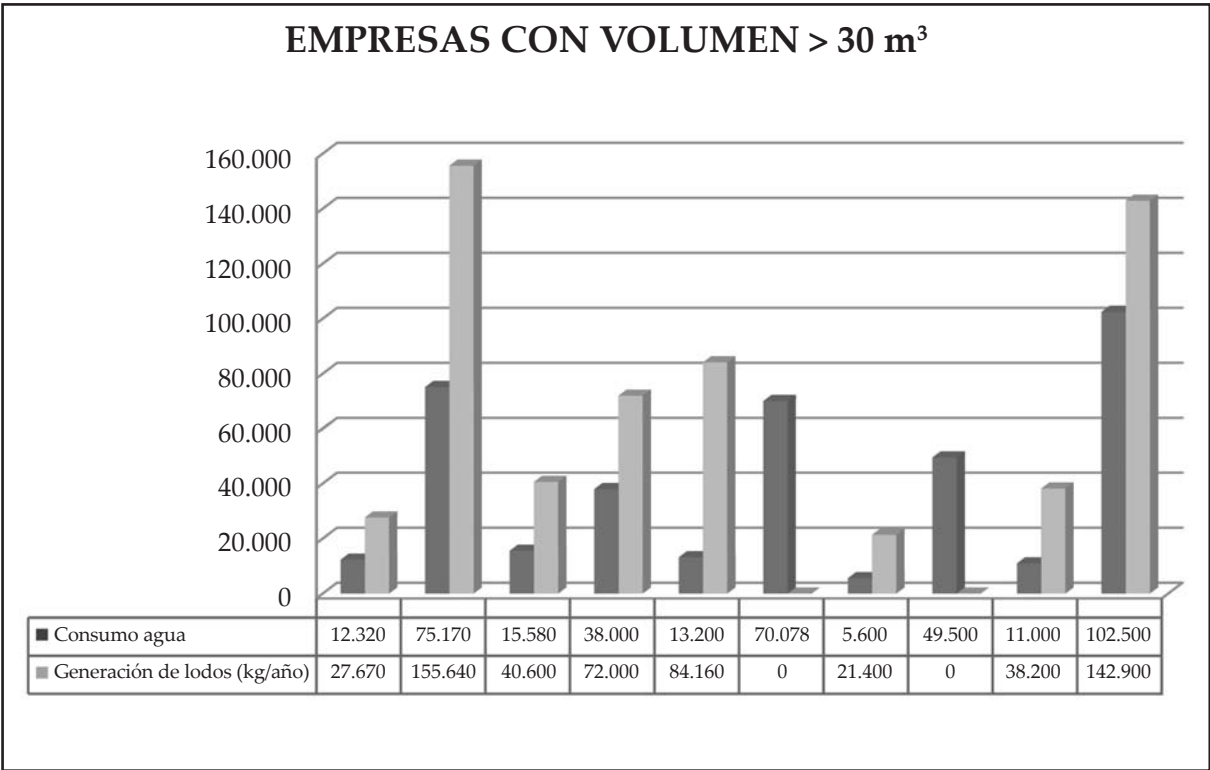
Empresas con volumen de cubas >30 m <sup>3</sup>										
Nº Empresa	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Subsector	Anodizado	Cinc / níquel	Cinc / níquel	Cinc / níquel	Níquel cromo cinc	Metalizado plástico	Cromado decorativo	Cromado decorativo	Cinc / níquel	Cinc / níquel
m <sup>2</sup> de superficie tratada	sin datos	sin datos	171678	sin datos	sin datos	260930,88	sin datos	sin datos	sin datos	--
Consumo agua m <sup>3</sup> /año	12.320	75.170	15.580	38.000	13.200	70.078	5.600	49.500	11.000	102.500
Generación de lodos (toneladas/año)	27,67	155,64	40,6	72	84,16	sin datos	21,4	sin datos	38,20	142,92

Tabla 179. Relación superficie-agua-lodos empresas > 30m<sup>3</sup>





*Ilustración 31. Consumo agua / generación lodos empresas con volumen < 30m<sup>3</sup>*



*Ilustración 32. Consumo agua/generación lodos empresas con volumen > 30m<sup>3</sup> <sup>(2)</sup>*

<sup>2</sup> Ilustración 31 y 32: empresas 6, 8, 10, 16 y 18 en la casilla de generación de lodos el valor 0, y tal y como indican las tablas 178 y 179, debe interpretarse como “sin datos”.

### 3.9 OTROS RESIDUOS INDUSTRIALES

#### 3.9.1 Residuos peligrosos

Entre los residuos peligrosos generados, cabe citar los siguientes:

Residuo	LER	Descripción
Lodos de fosfatación	110108	Lodos de fosfatación
Líquidos de enjuagues	110111	Líquidos acuosos de enjuague que contienen sustancias peligrosas.
Residuos de desengrase	110113	Residuos de desengrasado que contienen sustancias peligrosas
Eluatos	110115	Eluatos y lodos, procedentes de sistemas de membranas o de intercambio iónico, que contienen sustancias peligrosas.
Resinas de intercambio de iones	110116	Resinas intercambiadoras de iones saturadas o usadas
Otros residuos	110198	Otros residuos que contienen sustancias peligrosas.
Material absorbente sucio (filtros de baños, trapos sucios, etc)	150202	Absorbentes, materiales de filtración (incluidos los filtros de aceite no especificados en otra categoría), trapos de limpieza y ropas protectoras contaminados por sustancias peligrosas.
Bidones y envases sucios	150110	Envases que contienen restos de sustancias peligrosas o están contaminados por ellas.
Restos de producto fuera de especificación o caducados	110198	Otros residuos que contienen sustancias peligrosas.
Residuos líquidos del tratamiento de gases	190106	Residuos líquidos acuosos del tratamiento de gases y otros residuos líquidos acuosos
Disolventes halogenados	140602	Otros disolventes y mezclas de disolventes halogenados
Disolventes no halogenados	140603	Otros disolventes y mezclas de disolventes
Aceites de mantenimiento	1301	Residuos de aceites hidráulicos
	1302	Residuos de aceite de motor, de transmisión mecánica y lubricantes

*Tabla 180. Generación residuos*

En algunas instalaciones de tratamiento de superficies existen todavía aparatos eléctricos (rectificadores y transformadores), con una cierta antigüedad, que contienen aceites refrigerantes con PCBs (policlorobifenilos) o PCTs (policloroterfenilos). En estos casos, cuando sea necesaria su sustitución o eliminación, éstos deberán gestionarse como residuo peligroso. Su uso está permitido hasta el año 2010.

### 3.9.2 Residuos no peligrosos

En este apartado, se incluyen residuos:

Residuo	LER	Descripción
Lodos	110110	Lodos y tortas de filtración distintos de los especificados en el código 110109
Líquidos de enjuagues	110112	Líquidos acuosos de enjuague distintos de los especificados en el código 110111
Residuos de desengrase	110114	Residuos de desengrasado distintos de los especificados en el código 110114
Polvo de pulido	120102	Polvo y partículas de metales féreos
Polvo de pulido	120104	Polvo y partículas de metales no féreos
Generales y asimilables a domésticos	200301	Mezclas de residuos municipales

*Tabla 181. Residuos peligrosos*

Además se generan residuos no específicos de esta actividad (peligrosos y no peligrosos) como pueden ser: residuos de envases, residuos generados en oficinas, fluorescentes, etc.

### 3.10 VAPORES Y OTRAS EMISIONES A LA ATMÓSFERA

No puede considerarse que éste sea el impacto ambiental más significativo producido por el sector. No obstante, debe tenerse en cuenta a escala local. Las emisiones a la atmósfera son especialmente significativas en las áreas de trabajo, por lo que, en caso necesario, debe disponerse de los sistemas adecuados de control, tales como la extracción de aire.

Hay que hacer una especial mención a los procesos de decapado ácido, aunque también hay que considerar los niveles de emisión para otros baños de proceso, tales como el desengrase alcalino, el niquelado, los baños cianurados y el cromado. La siguiente lista extracta algunos de estos contaminantes presentes:

- Óxidos de nitrógeno.
- Ácido fluorhídrico.
- Ácido clorhídrico.
- Niebla de ácido sulfúrico.
- Óxidos de azufre (SO<sub>2</sub>).
- Hidróxido sódico.
- Iones amonio (NH<sub>3</sub>).
- Ácido cianhídrico.
- Cromo VI y compuestos.
- Níquel y compuestos.
- Materia particulada.
- COV's.

En el capítulo 5 del presente documento se exponen los datos de emisiones a la atmósfera declarados por el sector (EPER).

### 3.11 RUIDOS Y VIBRACIONES

El ruido interno en la nave está regulado por la legislación en materia de riesgos laborales.

En cuanto al ruido externo, su incidencia dependerá de la ubicación de la empresa respecto a los receptores del mismo. Su medida se efectúa por niveles constantes de emisión y por picos, sirviendo como referencia los valores o límites locales. Su incidencia debe tenerse en cuenta según el momento (hora, día, período).

En general los valores de emisión obtenidos cumplen con los niveles máximos permitidos para zonas industriales.

La vibración también debe considerarse, junto al ruido, como factor de molestia local.

### 3.12 COMPARATIVA DEL SECTOR A NIVEL EUROPEO

La comparación de consumos de materias primas entre instalaciones a nivel europeo muestra una gran variedad de valores. Puesto que se trata de valores puntuales, éstos no permiten realizar una comparación con los datos de consumo españoles que se han obtenido para la totalidad del sector.

#### 3.12.1 Consumos de materias primas

A continuación se facilitan datos correspondientes al consumo de desengrases, decapados y cinc de 5 empresas en los cuales puede evidenciarse la variedad entre ellos.

##### Desengrases:

Empresa	m <sup>2</sup> /año (superficie tratada)	Consumo desengrase	Consumo/ superficie tratada (t/10 E5 m <sup>2</sup> )
A	158.000	1,24	0,78
B	200.000	12,8	6,4
C	63.000	0,13	0,2
D	468.000	12,4	2,6
E	66.000	7	9,0

*Tabla 182. Consumo desengrase (Fuente: Bref September 2005)*

##### Decapados:

Empresa	m <sup>2</sup> /año (superficie tratada)	Consumo decapado	Consumo/ superficie tratada (t/10 E5 m <sup>2</sup> )
A	158.000	24	15
B	200.000	202	101
C	63.000	21	33
D	468.000	150	32
E	66.000	1,3	2

*Tabla 183. Consumo decapado (Fuente: Bref September 2005)*

Cincado:

Empresa	m <sup>2</sup> /año (superficie tratada)	Consumo de electrolito	Consumo/ superficie tratada (t/10 E5 m <sup>2</sup> )
A	158.000	38	24
B	200.000	160	80
C	63.000	6	9.5
D	468.000	90	19,2
E	66.000	15,3	23

*Tabla 184. Consumo cincado (Fuente: Bref September 2005)***3.12.2 Consumo de recursos naturales**Consumo de agua

En Francia está establecido por ley, que el consumo de agua sea inferior a 8 l/m<sup>2</sup> y baño (o proceso de lavado, entendiéndose cada proceso como la operación de lavado sin considerar el número y tipo de posiciones de la que se componga esta operación).

Otros resultados de benchmarking (UK) sitúan el valor sobre los 40 l/m<sup>2</sup>. Cabe señalar que este valor, en una línea con cinco operaciones de lavado, corresponde al valor fijado por las autoridades francesas.

Por otro lado, para el proceso de circuitos impresos, se estima un rango de entre 170 l/m<sup>2</sup> y 600 l/m<sup>2</sup>.

De todos estos datos puede concluirse la gran variación de rangos de consumos y, por tanto, la dificultad de obtener datos comparables a cualquier nivel dada la gran variación de procesos e instalaciones.

## ***Capítulo 4. Las Mejores Técnicas Disponibles (MTD) en España y valores de emisión asociados (VEA)***

### **4.1 INTRODUCCIÓN**

La Directiva 96/61/CE del Consejo, de prevención y control integrados de la contaminación (IPPC), tiene el propósito de alcanzar un elevado nivel de protección ambiental en su conjunto. Por ello, la base legal de la Directiva está vinculada a la protección del Medio Ambiente. A nivel estatal, esta Directiva es incorporada al ordenamiento interno español mediante la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación.

La implantación de estas normas, por otro lado, debe enmarcarse en otros objetivos comunitarios tales como la competitividad del sector industrial y, por tanto, contribuir al desarrollo sostenible.

El objetivo final de tal integración debe ser la mejora en la gestión y control de los procesos industriales, asegurando un alto nivel de protección ambiental en su globalidad. Dentro de esta línea, el artículo 3 de la Directiva establece, como principio general, que los agentes implicados deben adoptar todas aquellas medidas preventivas apropiadas contra la contaminación, en particular, mediante la aplicación de las mejores técnicas disponibles (MTDs) permitiéndoles desarrollar su mejora ambiental.

El concepto “mejor técnica disponible (MTD)”, tal y como lo define el artículo 2(11) de la citada Directiva, se establece como:

la fase más eficaz y avanzada de desarrollo de las actividades y de sus modalidades de explotación, que demuestre la capacidad práctica de determinadas técnicas para constituir, en principio, la base de los valores límite de emisión destinados a evitar o, cuando ello no sea practicable, reducir en general las emisiones y el impacto en el medio ambiente. También se debe entender por:

- *técnicas*: la tecnología utilizada, junto con la forma en que la instalación esté diseñada, construida, mantenida, explotada y paralizada;
- *disponible*: las técnicas desarrolladas a una escala que permita su aplicación en el contexto del sector industrial correspondiente, en condiciones económicas y técnicas viables, tomando en consideración los costes y los beneficios, tanto si las técnicas se utilizan o producen en el Estado miembro correspondiente como si no, siempre que el titular pueda tener acceso a ellas en condiciones razonables;
- *mejores*: las técnicas más eficaces para alcanzar un alto nivel general de protección del medio ambiente en su conjunto. En la determinación de las mejores técnicas disponibles se han tomado especialmente en consideración los elementos que se enumeran en el Anexo IV del citado documento.

Todavía encontramos, hoy en día en España, dentro del sector de tratamientos de superficie, instalaciones industriales que generan corrientes residuales que no siempre son tratadas o gestionadas de la forma más adecuada. Esta circunstancia es responsable de que, en estos casos, no pueda alcanzarse un buen nivel de calidad de proceso, de competitividad, ni de protección laboral y del medio ambiente.

Evidentemente, no todas las técnicas que se presentan a continuación deben ser necesariamente apropiadas para todas las instalaciones aunque sí deben servir de guía para establecer las oportunas medidas técnicas. Debido a que un amplio rango de variables afecta las características físicas y químicas de los baños de proceso y de los enjuagues, la determinación del tipo de MTD a implantar deberá tenerse en consideración según lo dicho. Variables específicas del sector que inciden en la determinación final del tipo de MTD a implantar son, entre otras la composición, concentración y temperatura de los baños de proceso, el tipo de piezas a procesar, la carga de trabajo, la geometría de las piezas, las especificaciones de calidad de tratamiento, la cantidad y calidad del agua disponible, la calidad de enjuagues necesaria, la disponibilidad de espacio, etc. El estudio detallado y específico de cada caso sobre la viabilidad técnica y económica de la MTD deberá determinar su adecuación o no a la instalación en cuestión.

Las técnicas presentadas en este documento deben tenerse en consideración para alcanzar un elevado nivel de protección ambiental. En este sentido, se incluyen medidas tales como los sistemas de gestión empresarial, las técnicas integradas en el proceso y las técnicas de tratamiento final. En determinados casos, como por ejemplo aquellos que se refieren al almacenamiento de materias primas, la manipulación de materiales, la segregación de residuos o, muy específicamente, la gestión de las emisiones, ciertas MTD's tienen además la condición de obligación legal. En ningún caso, la recomendación técnica hecha en forma de MTD debe confundirse con la obligación legal aunque, en todos estos casos, la coincidencia es completa.

Asimismo, se consideran los procedimientos de prevención, control, minimización y reciclaje, así como la reutilización de materiales y energía.

Cabe recordar, no obstante, que en la fijación de valores límite de emisión deben tenerse en consideración las prescripciones del artículo 7 de la Ley 16/2002, es decir, no sólo las mejores técnicas disponibles, sino su consideración conjunta con la implantación geográfica de la empresa, las características técnicas de las instalaciones, su implantación geográfica y las condiciones locales del medio ambiente, la naturaleza de las emisiones y su potencial traslado de un medio a otro, los planes nacionales aprobados para dar cumplimiento a compromisos establecidos en la normativa comunitaria o en tratados internacionales suscritos por el Estado español o por la Unión Europea, la incidencia de las emisiones en la salud humana potencialmente afectada y en las condiciones generales de la sanidad animal y, finalmente, los valores límite de emisión fijados, en su caso, por la normativa en vigor.

Cuando se indica un valor de emisión asociado a una MTD vinculada a un proceso productivo es preciso tener en cuenta que no puede utilizarse de forma directa para el establecimiento de valores límite de emisión debido a que, con frecuencia, existen procesos de homogeneización, mezcla, tratamiento, etc. de emisiones residuales posteriores (y, por tanto, la emisión asociada a los mismos no puede considerarse vertido final). Por ello, y debido además a la variabilidad de las condiciones de trabajo, se ha preferido indicar para la mayoría de casos valores expresados en porcentaje de reducción.

Como se desprende del capítulo 3 de este documento, el sector de industrias de tratamiento de superficies metálicas y plásticas, consume una gran variedad de materias primas, muchas de las cuales son peligrosas, así como una importante cantidad de energía y de agua en los enjuagues de proceso. En consecuencia, genera un volumen importante de aguas residuales y unos baños concentrados que contienen metales pesados, cromo hexavalente, cianuros, sulfatos, cloruros, nitratos, boro, etc; el tratamiento de estas aguas genera, a su vez, lodos residuales que, en la mayoría de los casos, son considerados residuos peligrosos y que, por tanto, deben ser gestionados externamente a través de empresas autorizadas.



Hasta hace unos años, se consideraba que los elevados consumos de materias primas y agua, eran un factor imprescindible para el buen funcionamiento de la empresa y garantizaban una producción de calidad; por otro lado, no suponían un costo excesivo para su economía. Una depuradora al final del proceso aseguraba, en el mejor de los casos, un justo cumplimiento de la normativa ambiental aplicable pensando que, probablemente, esa era la mejor solución en relación al medio ambiente.

Como consecuencia de todo ello, se observan aún en la actualidad, instalaciones de tratamiento de superficies mal diseñadas, con unas fuertes necesidades de agua y de materias y con una problemática ambiental importante que dista mucho de ser la deseable.

Como se verá a lo largo del presente capítulo, el principal responsable de la problemática ambiental del sector es el arrastre. El arrastre, líquido que se retira de los baños y enjuagues con el movimiento de las piezas de una cuba a otra, es la fuente más significativa de pérdida de materias primas y del consumo de agua; por ello, es el principal causante de la mayor parte de aguas residuales y residuos en forma de baños de proceso agotados o contaminados; estas aguas residuales y residuos son depurados, en la mayoría de los casos, en plantas depuradoras físico-químicas, siendo transformados en lodos, residuos peligrosos, también en su mayoría. Por todo ello, buena parte de las MTD's para el sector, se basan en la reducción y recuperación de este arrastre. Cuando dos alternativas técnicas puedan entrar en contradicción porque, por ejemplo, afectan a dos vectores ambientales diferentes, se dará prioridad a aquella que suponga una reducción o recuperación del arrastre, planteándose soluciones alternativas al otro vector afectado.

Otras fuentes menos importantes de contaminación ambiental son debidas a la generación de emisiones a la atmósfera y mucho menos al ruido.

Fundamentalmente, las MTD's que se describen a continuación se centran en la reducción en origen (reducción de arrastres, optimización de sistemas de enjuague, sustitución de materias primas por otras menos contaminantes...) como eje prioritario; en segundo lugar, se plantean técnicas orientadas a la recuperación y reciclaje in situ (recuperación de arrastres, alargamiento de la vida útil de los baños, reciclaje de aguas residuales...); finalmente, se hace una descripción de las principales técnicas de tratamiento de final de línea, aportándose alternativas a procesos finalistas. Para aquellas MTD's que se considera oportuno, se incluye una tabla resumen que engloba los aspectos más significativos de la técnica. Los niveles de emisión asociados a las MTD's vendrán referidos como porcentaje de reducción del aspecto en cuestión (consumo de agua, consumo de materias, primas, volumen de aguas residuales, etc.).

Algunas de las medidas y opciones que se proponen tendrán un impacto económico pequeño o insignificante para la empresa; otras, supondrán unos niveles de inversión importantes, que requerirán de un detallado estudio de viabilidad económica previo a su implantación, así como de otras consideraciones limitantes previas.

Por otro lado, algunas de las MTD's orientadas a la reducción del consumo de agua de proceso, en contrapartida, tienen como consecuencia el incremento de la conductividad y de algunas sales solubles, de difícil precipitación y eliminación en el proceso de tratamiento de efluentes posterior. Este aspecto, como se verá, es trascendente para el sector puesto que puede limitar la aplicación de alguna de estas MTD's como consecuencia de posibles incumplimientos normativos. En este sentido, a modo introductorio, algunas sales como sulfatos, nitratos, boro, fluoruros, de tratamiento y eliminación limitados, se verán concentrados en el efluente final generado si se opta por una reducción del consumo de agua en línea. La conductividad también se verá afectada de forma directa por estas MTD's. En cambio, otras MTD's también dirigidas a reducir el consumo de agua, serán técnicamente viables y no implicarán una reconcentración de sales. Su adopción o no estarán en función de cada caso específico.



El apartado correspondiente a las buenas prácticas profesionales es, por otro lado, muy importante, ya que la mayoría de las operaciones que se llevan a cabo en la empresa dependen, en buena medida, de la actuación y decisiones de operarios y responsables; las buenas prácticas profesionales harán incidencia sobre todos estos mismos conceptos, al tratarse de medidas de carácter horizontal. Debido a su bajo coste, en algunos casos nulo, y a la gran repercusión que tienen sobre la minimización de la contaminación y el ahorro de materias y aguas, estas MTD's se proponen en detalle. Por todos es sabido que, muchas veces, las buenas prácticas profesionales son de las soluciones más fáciles de asumir y, a la vez, más difíciles de implantar y mantener en el tiempo.

El desarrollo e implantación de sistemas de gestión ambiental en la empresa, ya sean certificados o no, va a permitir que todas estas alternativas y soluciones se engranen en el conjunto de instalaciones y actividades de la empresa y se mantengan y optimicen en el tiempo.

Finalmente, como se ha dicho, se proponen alternativas a los sistemas de tratamiento y de gestión finalistas, dada la importancia que ello representa para las empresas. El sector es plenamente consciente de las dificultades que existen ante determinado tipo de contaminantes: la precipitación de metales complejados (Cu, Ni,...), la eliminación de algunos aniones ( $B^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ...), la concentración salina del efluente final depurado, etc. son problemas y dificultades ante el reto de conseguir un proceso productivo eficiente y ambientalmente respetuoso. En este aspecto, serán necesarios acuerdos y compromisos entre Administración y sector.

Para finalizar esta breve introducción, concluir que el sector de tratamientos de superficie metálicas y plásticas dispone, como veremos en detalle, de una gran variedad y número de alternativas y soluciones ambientales, que le posibilitará economizar el consumo de materias primas, agua y energía, así como reducir la generación de las corrientes residuales, garantizando un comportamiento ambiental adecuado a las exigencias de la sociedad actual.

## 4.2 TÉCNICAS DE GESTIÓN

Existen numerosas técnicas relacionadas con la mejora continua del comportamiento ambiental. Todas ellas van ligadas a las buenas prácticas en las áreas de diseño, montaje, funcionamiento y mantenimiento de una instalación para su eficiencia óptima. Asimismo, estas técnicas proveen el marco de trabajo para garantizar la identificación, adopción y observancia de las opciones contenidas en las MTDs. Además, estas técnicas de gestión a menudo previenen las emisiones.

### 4.2.1 Sistemas de gestión ambiental

Se recomienda implantar un Sistema de Gestión Ambiental (SGA) en la empresa, que incorpore todos los elementos propios de dichos sistemas: definición de una política ambiental, planificación y establecimiento de los procedimientos necesarios, auditoría del funcionamiento de la empresa y adopción de las medidas correctoras, revisión del sistema por la Alta Dirección de la empresa.

Aunque no se considera imprescindible, se recomienda que dicho Sistema sea auditado externamente por un organismo acreditado, disponga de una declaración ambiental (si es posible validada) que describa todos los aspectos ambientales significativos y que permita, anualmente, la comparación entre objetivos y metas y, finalmente, sea voluntariamente adherido a un sistema internacional (tales como EMAS e EN ISO 14001), para dar mayor credibilidad al

mismo; en particular, se recomienda EMAS puesto que supone un mayor nivel de protección y mejora ambientales.

A pesar de ello, los sistemas no estandarizados también son considerados efectivos, en una fase inicial, siempre y cuando sean diseñados e implementados adecuadamente.

De forma específica para las empresas del sector, se recomienda que el SGA tenga en consideración los siguientes factores:

- el impacto ambiental de un eventual desmantelamiento de la planta, en el momento del diseño de una nueva instalación.
- tener en consideración el desarrollo y uso de tecnologías más limpias.
- si es posible, obtener datos de otras instalaciones como referencia, incluyendo actividades de eficiencia energética, elección de materias primas, emisiones al aire, al agua, consumo de agua y generación de residuos.

#### 4.2.2 Control de calidad y especificación de proceso

El desarrollo y cumplimiento de los procedimientos operativos contribuye de manera eficaz en el control de calidad global de la empresa y en la prevención de la contaminación. Aunque no es objeto del presente documento, la empresa debería tener en consideración la posibilidad de que este control se enmarcara también dentro de un Sistema de Gestión de la Calidad y, a ser posible, estuviera también certificado bajo alguna norma internacional.

Se recomienda implantar un programa de prácticas profesionales y de mantenimiento, que incluya la formación y las acciones preventivas que los operarios necesitan para minimizar los riesgos ambientales específicos.

La existencia de documentos y procedimientos de operación escritos que recojan todos los datos, operaciones e instrucciones llevados a cabo en los diferentes procesos y actividades, aseguran que todas las tareas estén bien definidas y, además de mejorar la eficacia en la producción, contribuyen a reducir la generación de contaminantes. En otro caso, tendrá lugar un excesivo consumo de materias primas y agua, procesos productivos deficientes, etc. que, en su conjunto, contribuirán a un menor rendimiento productivo y a una mayor generación de corrientes residuales. Entre otros, hay que procurar minimizar el reprocesado de piezas mediante sistemas de gestión que supongan un control de calidad y especificación de proceso consensuado con el cliente.

Es especialmente importante, para la elaboración e implantación de estos procedimientos de actuación, la implicación de todos los niveles operativos, cada uno en su parcela de responsabilidad.

Como recomendaciones concretas, en primer lugar, hay que seleccionar los procedimientos normales de operación de aquellos procesos realizados con mayor frecuencia. Es recomendable entrar a detallar aquellas operaciones y actividades que puedan tener mayor repercusión ambiental, como son:

- procesos de fabricación,
- operaciones de mantenimiento,
- limpieza de equipos e instalaciones,
- almacenamiento y trasvase de materiales,
- actuación frente a derrames y vertidos, entre otros aspectos.

En el anodizado y lacado de perfil de aluminio encontramos, como ejemplos, las marcas de calidad “Qualanod” y “Qualicoat”, respectivamente.

#### 4.2.3 Otras herramientas de gestión

Es importante que cada procedimiento escrito incorpore la descripción de los procesos en su conjunto y que se definan los trabajos de forma individualizada, detallando las tareas a realizar por parte de cada responsable, el método de actuación, los medios previstos, etc.

Siempre que sea factible, es importante también considerar otras empresas del sector (o valores de referencia) en el funcionamiento de la instalación o incluso en la resolución de determinados problemas. El objetivo es monitorizar y extraer conclusiones sobre algo que ya funciona. Las áreas clave que deben considerarse son:

- uso de la energía.
- uso del agua.
- uso de materias primas.
- tratamiento de aguas residuales.
- gestión de residuos.

En el caso de obtener datos de otras instalaciones, asegurarse de que son considerados adecuadamente en nuestra empresa; esto es, son comparables.

### 4.3 DISEÑO DE LA INSTALACIÓN, MONTAJE Y OPERACIÓN

#### 4.3.1 Planificación, diseño, montaje y otros sistemas

Las empresas del sector de tratamientos de superficie metálicas y plásticas tienen la necesidad de almacenamiento de productos químicos que son consumidos directamente en sus procesos industriales. Se consideran MTDs el diseño, la construcción y el funcionamiento de la instalación mediante la identificación de riesgos y oportunidades, el establecimiento de riesgos potenciales y la implantación de un plan de acción de tres fases para la prevención de la contaminación:

- *primarias*:
  - dimensionar suficientemente la planta, teniendo en cuenta el consumo de agua y la reducción del arrastre, equipos auxiliares, etc.
  - mantener estructuras lineales o en forma de “U”,
  - sellar las áreas con riesgo de vertido con materiales apropiados,
  - asegurar la estabilidad de las líneas de proceso y de sus componentes.
- *secundarias*:
  - disponer de cubas con doble pared para almacenar materiales con riesgo, o ubicarlos en cubetos de retención,
  - es preferible, siempre que sea posible, utilizar cubas de proceso fabricadas con materiales resistentes a los productos y a la corrosión; en general, los materiales más apropiados para las cubas son PVC, polipropileno y fibra de vidrio (en según que casos),
  - dotar las cubas de proceso con elementos de retención impermeabilizados,
  - disponer de cubas de capacidad suficiente al bombear líquidos entre cubas,
  - inspeccionar tanto el sistema de identificación de derrames como las áreas impermeabilizadas regularmente, como parte del programa de mantenimiento,

- para ello es importante ubicar las cubas de proceso, como recomendación general, unos 30 cm del suelo, para permitir la inspección por debajo de ellas, así como su limpieza y mantenimiento.

- *terciarias:*

- inspeccionar de forma regular y desarrollar programas de ensayo,
- disponer de planes de emergencia para accidentes potenciales.

Los planes para accidentes potenciales deben incluir:

- los planes adecuados al emplazamiento para los principales incidentes,
- los procedimientos de emergencia para vertidos de aceites y productos químicos,
- las inspecciones de los elementos de contención,
- las pautas de gestión de residuos para actuar ante derrames,
- la determinación de que el equipo necesario está disponible y en buenas condiciones de uso,
- la garantía de formación y entrenamiento del personal para actuar en caso de derrames y accidentes,
- la identificación de las tareas y responsabilidades del personal implicado.

Llegado el momento del desmantelamiento de la instalación, tras la paralización de la actividad, hay que mantener los materiales dentro de las zonas selladas o aisladas, empleando las técnicas de diseño de la operación, prevención de accidentes y manipulación descritas.

Por ello, debido al elevado riesgo existente, se recomienda colaborar en el desmantelamiento de la planta:

- Registrando la historia (lo más lejana posible) en el uso de los productos químicos tóxicos prioritarios, y dónde fueron usados y almacenados.
- Actualizando esta información anualmente, en línea con el sistema de gestión ambiental.
- Tomando medidas de remediación ante una potencial contaminación del agua subterránea o del suelo.

Finalmente, usar la información obtenida para colaborar en la parada de la instalación, retirada de equipos, edificaciones y residuos del emplazamiento.

#### **4.3.2 Almacenamiento de materias primas**

Como ya se ha dicho, las empresas del sector precisan el almacenamiento de materias primas, principalmente productos químicos, para el desarrollo de sus procesos industriales.

Todos los procesos desarrollados por la empresa incluyen el almacenamiento de materias primas, productos, subproductos y residuos, así como su transferencia de una zona de la fábrica a otra. El correcto almacenamiento de todos ellos es, por tanto, una posibilidad clara de minimización.

Como recomendación general, los almacenes deben ubicarse lo más cerca posible de los puntos de consumo de las materias. Pueden ubicarse distintos almacenes aunque, para favorecer su gestión, lo más recomendable es tener un único almacén.

Evidentemente, el almacén deberá situarse en un emplazamiento fácilmente accesible al transporte.

Como principio general, al almacén debería tener acceso sólo determinado número de personas las cuales, entre otros aspectos, deberían tener la suficiente formación e información básica relativa a las características y peligros que comportan las sustancias almacenadas.

Es importante, también, hacer una distribución de las materias evitando su mezcla, mediante su etiquetado visible, la instalación de cubetas separativas de retención de derrames, etc.

También se recomienda la preparación de fichas sobre cada stock almacenado, que permitan controlar las entradas y salidas de productos del almacén, reduciendo el riesgo de quedarse sin un aprovisionamiento adecuado de productos o de su caducidad.

Un almacenamiento deficiente de los materiales es una fuente potencial de generación de residuos, incrementándose el riesgo de vertidos y de accidentes.

Dentro de este apartado, y de forma específica para el sector, se proponen las siguientes MTD's:

- Reducir el riesgo de incendio almacenando por separado inflamables y agentes químicos oxidantes.
- Reducir el riesgo de incendio almacenando en condiciones de sequedad ambiental, y separadamente de los agentes oxidantes, aquellos productos químicos que se inflaman espontáneamente cuando entran en contacto con el agua. Señalizar adecuadamente el área de almacenamiento para estos productos para evitar el uso de agua en caso de incendio.
- Disponer de áreas separadas y adecuadas de almacenaje para materias primas, productos y residuos. Estas zonas deben estar protegidas de las inclemencias del tiempo –luz, lluvia, calor-, para evitar el deterioro de los envases y depósitos, o del mismo producto, disponiendo de una superficie de hormigón hidrófugo y de un sistema de retención y recogida de aguas residuales independiente. La zona, además, deberá estar debidamente señalizada e iluminada.
- Mantener el orden establecido en el almacén y las distancias entre los materiales, de forma que se permite el acceso e inspección. Además, habrá de mantenerse las distancias entre los productos químicos incompatibles. Los diferentes almacenamientos deberán ordenarse según su peligrosidad y grado de utilización, facilitándose su carga y descarga. Todos los materiales estarán perfectamente etiquetados, con indicación de sus características y normas especiales de manipulación. Es importante, como norma general, almacenar los diferentes productos de acuerdo con las indicaciones del envasador o fabricante.
- En caso de tener que apilar materiales, disponer siempre los líquidos bajo los sólidos, manteniendo bien cerrados los recipientes.
- Limpiar las superficies a tratar justo antes de su procesado, evitando que se ensucien durante el período de almacenamiento.
- Establecer un sistema de gestión del stock de aquellas materias primas susceptibles de caducar, según el sistema FIFO (first-in-first-out), que garantice que los materiales almacenados más antiguos sean los primeros en ser consumidos.
- Utilizar recipientes de dimensiones adecuadas al uso previsto y a las características del producto, procurando efectuar compras en contenedores reutilizables, excepto en aquellos materiales de vida corta o que no se consumen en grandes cantidades. Todas estas recomendaciones van dirigidas a reducir el número de envases así como del material adherido a las paredes del recipiente. Asimismo, es recomendable utilizar contenedores reutilizables, que puedan ser devueltos y reutilizados.

### 4.3.2.1 Manipulación de materiales

Durante las operaciones de manipulación, transporte, transvase, etc., tanto de materiales como de residuos, se deben adoptar una serie de medidas para evitar los derrames, contaminación de materiales, etc. que comporten pérdidas y generen corrientes residuales. Por ejemplo, la contaminación de un residuo con otro producto por causa de una incorrecta manipulación o segregación puede generar un volumen superior de residuos, disminuyendo las posibilidades de valorización o comportar su clasificación como residuo peligroso.

Entre otras, se recomiendan las siguientes prácticas:

- Las zonas de carga y descarga deben estar bien iluminadas, perfectamente señalizadas, limpias y sin obstáculos, especialmente en las zonas de paso.
- Establecer procedimientos escritos para todas las operaciones de carga y descarga y trasvase, con detalles de la manipulación de materiales (envases, contenedores, bombas, etc.). Es importante comprobar e inspeccionar los equipos a utilizar –bombas, filtros, juntas, válvulas, etc.- antes de iniciar cualquier operación de trasvase, sobretodo cuando se manipulen productos líquidos peligrosos.
- Por otro lado, es necesario disponer de procedimientos escritos sobre las operaciones de mantenimiento y revisión periódica de las instalaciones utilizadas en la carga, descarga y trasvase de productos: conexiones, juntas, válvulas, mangueras, bombas, etc.
- Disponer los depósitos y recipientes de forma que se prevenga su rotura y se facilite la detección de grietas o fisuras, o su corrosión si son metálicos. Los bidones metálicos, por ejemplo, deben aislarse del suelo para evitar la corrosión.
- Utilizar los recipientes siguiendo las instrucciones del fabricante o envasador, y sólo para su uso original; establecer un programa de control y mantenimiento de envases (especialmente para aquellos dotados de elementos de llenado y vaciado) y de que están permanentemente en buenas condiciones.
- Reservar áreas de contención impermeables y limpias alrededor de los cubas y depósitos, o de las zonas de almacenaje, y que incorporen elementos -arquetes o cubetos de retención- para recoger las posibles fugas y derrames. Estas áreas deben respetar la separación entre materiales según su naturaleza química y peligrosidad, evitando el contacto con la red general de colectores de recogida de aguas de la empresa.
- Asegurarse siempre de que se está trasvasando el líquido correcto a la cuba, recipiente o envase correcto; para ello, es importante seguir las normas de etiquetaje que permitan conocer, en todo momento, el contenido de los recipientes almacenados.
- Disponer sistemas que permitan conocer, en todo momento, el volumen de líquido de las cubas y depósitos, evitando su llenado en exceso, mediante la comprobación del nivel de líquido siempre antes de iniciar la operación de trasvase.
- Prever, en las zonas de trasvase, la instalación de sistemas y medios que permitan a los operarios dejar escurrir el tiempo suficiente aquellos elementos empleados en las operaciones, especialmente, en las zonas de trasvase de líquidos.
- En las operaciones de trasvase de líquidos, proceder con especial atención para evitar posibles salpicaduras y derrames, utilizando los equipos de forma adecuada.
- Evitar movimientos innecesarios de materiales mediante su planificación detallada, transportando, en cada ocasión, la cantidad adecuada al sitio adecuado.
- Disponer, de forma rápida, de los materiales absorbentes adecuados a los productos manipulados para actuar en caso de derrames. Estos materiales deberán ubicarse cercanos a las zonas de manipulación y estar fácilmente accesibles, y en perfectas condiciones de uso.



## 4.4 ASPECTOS GENERALES OPERATIVOS

### 4.4.1 Almacenamiento y protección de piezas y superficies antes y después del tratamiento

Al recepcionar las piezas, es importante llevar a cabo un control normalizado del estado (presencia de aceites, pastas de pulir, posibles golpes, rozaduras, etc.) de las piezas que se reciben, procurando que lleguen lo más limpias posible y en buen estado, de acuerdo con el cliente.

La superficie de las piezas metálicas es susceptible de sufrir corrosión, bien sea durante su almacenamiento previo al tratamiento, como después del mismo, antes de su expedición.

Evitar esta oxidación de las superficies supone reducir el impacto ambiental causado por los procesos de decapado o de reprocesado de piezas.

Los factores ambientales que inciden en este proceso de oxidación son tres:

- humedad.
- temperatura.
- atmósferas ácidas.

Por ello, controlando estos factores se puede reducir el riesgo de oxidación de las superficies.

También es importante la protección frente a daños mecánicos de las superficies tratadas, siendo este aspecto importante en el metalizado de plástico.

Para prevenir la oxidación de la superficie de la pieza puede llevarse a cabo una de estas medidas, o su combinación:

- eliminando o reduciendo el tiempo de almacenamiento entre operaciones;
- se considera suficiente una buena ventilación del área para controlar la humedad, temperatura y/o el pH de la atmósfera de almacenamiento;
- empaquetando las piezas con un material protector preventivo de las rozaduras y de la corrosión, en caso de ser necesario.

También durante el almacenamiento, previo a su expedición, hay que proceder a proteger la superficie tratada, evitando su degradación o ensuciamiento.

### 4.4.2 Minimización y optimización en el uso de aceites y grasas procedentes de tratamientos mecánicos previos

Es factible, en determinados casos, simplificar el desengrase de las piezas a tratar tomando en consideración las etapas previas de mecanizado y almacenaje.

Tanto durante el almacenamiento previo al proceso como posterior, se recomienda no impregnar las piezas metálicas con aceites, debido a la contaminación que se genera luego en su limpieza. Para evitar su excesiva oxidación, es importante reducir al máximo los tiempos de almacenaje.

Vuelve a ser importante acordar estas condiciones con el cliente, especialmente el uso y el tipo de aceites y grasas empleados durante el mecanizado y procesado previos. En este sentido, es importante tener en cuenta que, determinados aceites y/o taladrinas, pueden llevar en su com-

posición productos inhibidores de la corrosión (aminas, boratos, nitritos,...), tóxicos (fenoles, formoles), complejantes (EDTA, NTA,...), metales pesados (Mo, Zn,...), aditivos (azufrados, clorados, sulfonados, nonilfenoles, etc.). Por ello, es importante disponer de la información sobre su composición. Para el pequeño taller de tratamientos de superficie, que trabaja para terceros, evidentemente, va a ser difícil obtener esta información pero, volvemos a insistir, si la presencia de estos aceites en las piezas a tratar es importante, se recomienda el conocimiento al menos de aquellos componentes tóxicos o que puedan dificultar el posterior tratamiento de las aguas residuales.

En aquellos casos en los que la propia empresa lleve a cabo el mecanizado previo de las superficies a tratar, algunas posibilidades de reducción de aceites y grasas aplicados en las etapas de mecanizado de piezas son:

- usar lubricantes volátiles,
- utilizar aceites y taladrinas exentas de componentes tóxicos o peligrosos: nitritos, fenoles, compuestos clorados o fuertemente complejantes (EDTA, NTA),
- utilizar aceites en base vegetal (frente a los minerales),
- emplear la mínima cantidad de lubricantes.

Una vez, recepcionadas para su tratamiento:

- dejar escurrir o centrifugar las piezas, para eliminar el exceso de aceite,
- realizar limpiezas previas de las piezas antes de entrar en la línea de tratamiento, por ejemplo, con un pre-desengrase formulado a partir de desengrase sucio,
- reducir el tiempo de almacenaje de las piezas, tanto antes como después del tratamiento.

Como consecuencia de la aplicación de aceites o grasas durante el mecanizado previo, habrá que proceder a la eliminación de los mismos utilizando procedimientos, según el siguiente orden de preferencia: mecánicos, físicos y químicos. Algunos ejemplos de tratamientos mecánicos se han descrito ya en el apartado 2.3.1. del presente documento. Entre los procedimientos químicos, siempre que sea posible, emplear en primer lugar sistemas acuosos, a continuación, si es imprescindible su uso, los métodos vía disolvente orgánico.

Como ventajas, citaremos:

- reducción en el consumo de materias de desengrase,
- reducción en el consumo energético del proceso,
- reducción en la generación de residuos y aguas residuales.

Por su parte, entre los principales inconvenientes tenemos:

- en determinados casos, será necesario realizar un balance económico detallado, sobretudo cuando ello suponga el uso de fuentes energéticas (centrifugado, soplado) o de materiales alternativos (láminas);
- cuando se empleen lubricantes volátiles, habrá que tenerse en consideración la emisión de COV's a la atmósfera.

#### **4.4.3 Operaciones en planta**

Algunas de las operaciones que se desarrollan en la instalación pueden realizarse de tal forma que supongan una menor generación de residuos; a continuación, se relacionan algunas recomendaciones en este campo:



- Optimizar la limpieza de las piezas para reducir la generación de emisiones contaminantes, utilizando la cantidad justa de producto.
- En la recuperación de piezas defectuosas, aplicar siempre que sea factible, en primer lugar, sistemas mecánicos de recuperación, antes de proceder a sistemas químicos. Los sistemas mecánicos, en todo caso, pueden considerarse como tratamiento complementario previo al químico.
- Llevar un control normalizado del estado de las piezas antes y después de su limpieza y preparación, para reducir el número de piezas defectuosas. Observar que las superficies a tratar se encuentran en perfecto estado y no presentan irregularidades que puedan afectar la calidad final del tratamiento.
- Informar a los trabajadores sobre la importancia de reducir la contaminación ambiental y la necesidad de utilizar los sistemas de protección personal idóneos: uso de máscaras, cascos o tapones auditivos, gafas y guantes.
- Ofrecer una formación profesional adecuada a los operarios encargados de las líneas productivas, para que lleven a cabo sus tareas con suficiente conocimiento técnico.
- Además, será importante por parte del personal de planta, el conocimiento de la composición de los productos empleados y de los posibles componentes nocivos o tóxicos. En este sentido, es muy importante solicitar y mantener actualizadas las hojas de seguridad de todos y cada uno de los productos utilizados, contando en todo momento con la colaboración y asesoramiento del proveedor de los productos.
- Estudiar el diseño de las conexiones de tubos, bombas y depósitos, para que la parte a escurrir y limpiar sea la mínima.
- No mezclar nunca productos que no se correspondan.
- Controlar periódicamente que los grifos, conducciones y conexiones no gotean ni tienen fugas.
- Conocer perfectamente el funcionamiento de la maquinaria y equipos utilizados. De esta forma, se obtendrá un mayor rendimiento y una menor posibilidad de generar corrientes residuales.

#### 4.4.4 Segregación de residuos

La correcta segregación de los diferentes tipos de corrientes residuales generados por la empresa, posibilita su minimización, permitiendo la gestión más adecuada a cada tipo de residuo; de esta forma, puede posibilitarse incrementar su potencial de reciclaje y recuperación, con el consiguiente ahorro económico asociado a su tratamiento. Por el contrario, la mezcla de diferentes tipos de residuos provoca el malbaratamiento de materias primas, al reducir la posibilidad de reutilización, la contaminación entre residuos, su mayor volumen y, en definitiva, incrementa los costes de su gestión.

Por tanto, es importante separar, en la propia empresa, los residuos que se generan, de acuerdo con sus características. Para ello, es importante dotar de los medios necesarios y de las instrucciones por escrito de manera que puedan segregarse los residuos generados, de acuerdo con los siguientes consejos:

- Separar los residuos según sus características fisicoquímicas, aislando los residuos líquidos de los sólidos, separando los residuos peligrosos de los no peligrosos. Entre los residuos no peligrosos, es importante segregar aquellos por tipo, de forma que se posibilite su valorización (madera, cartón, chatarra, plástico, etc.).
- Esta segregación de residuos presupone disponer de contenedores específicos que, además, sería aconsejable ubicar cerca de cada área de trabajo (fábrica, oficinas, almacén, etc.).
- Es importante, adecuar y señalizar una zona destinada al almacenamiento de los residuos que esté pavimentada, a cubierto y bien iluminada. Es necesario, además, señalizar correc-

tamente cada contenedor de residuos, indicando el tipo de residuo, código, condiciones de almacenaje y manipulación, etc.

- Establecer responsables que se encarguen del uso y mantenimiento correcto de cada contenedor y de la zona de almacenaje, avisando al gestor correspondiente para su retirada.
- Informar, formar e incentivar al personal de la empresa sobre la necesidad de segregar y reutilizar o valorizar los residuos.

#### 4.4.5 Bastidores

En líneas a bastidor, hay que disponer las piezas de tal forma que se minimice su sobrecarga, su pérdida y se maximice la eficiencia del paso de corriente.

Asimismo, se recomienda la utilización de bastidores que reduzcan el fenómeno de arrastre, tal y como se detalla en el apartado correspondiente.

Otro aspecto a tener en cuenta es la sujeción de las piezas en el bastidor, evitando que éstas se muevan o caigan, ello supondría:

- que la superficie de la pieza recibe correctamente la carga eléctrica en el proceso,
- que se minimice el arrastre,
- que se evite la caída de piezas en las cubas, que podría incrementar la contaminación metálica del baño.

En determinado tipo de instalaciones, con cubas de pequeño tamaño, pueden ubicarse mallas de plástico, o similares, en el fondo de las cubas lo que permite recuperar, periódicamente, las piezas caídas.

#### 4.4.6 Agitación de soluciones de proceso

En aquellos baños que sean factibles, se recomienda agitar las soluciones de proceso para asegurar la renovación de la solución sobre la superficie de las piezas a tratar.

Es muy recomendable también la agitación en las cubas de enjuague para aumentar su eficiencia. Con ello, la eficiencia del enjuague puede ir desde el 50 %, en el caso de no existir agitación, hasta el 95 % con agitación.

Esto es especialmente importante en el caso de instalaciones a bastidor o soporte en los que, a diferencia de los bombos o tambores, no existe un movimiento de las piezas en el baño.

Asimismo, la agitación es especialmente útil en aquellos baños de proceso en los que se calienta la superficie de la pieza, manteniéndose la temperatura más constante.

Como sistemas de agitación tenemos:

- difusión de aire comprimido,
- difusión de aire a baja presión (soplantes o supresores),
- sistemas hidráulicos de agitación del baño,
- sistemas mecánicos de agitación de las propias piezas y bastidores (agitación catódica).

Es más recomendable el uso de turbulencia hidráulica o agitación mecánica de las piezas en los baños de proceso; el uso de sistemas de agitación por aire puede originar problemas de emisión a la atmósfera, tanto en el lugar de trabajo como en el medio ambiente. La agitación por aire puede también crear importantes pérdidas de energía procedentes del baño (pérdida

de calor) y ruido de los elementos empleados (compresores y soplantes). Además, la agitación hidráulica tiene mayor rendimiento que la de los sistemas por aire con lo que la calidad del proceso se ve mejorada.

En contrapartida, la agitación por aire favorece la evaporación del baño, con lo que se facilita la recuperación del arrastre; esta alternativa es especialmente recomendable cuando el arrastre sea importante y, como consecuencia, será necesario dotar al proceso de un sistema de extracción de vapores y gases.

#### **4.4.7 Mantenimiento de la planta y de los equipos**

Es imprescindible un buen mantenimiento de la planta y de los equipos que la componen; de esta forma se previene la generación de contaminantes, los vertidos accidentales, los errores en proceso, etc.; además, un taller sucio y sin mantenimiento da lugar a que se originen más contaminantes y riesgo de accidentes.

La definición y el establecimiento del programa de mantenimiento debería formar parte de un sistema de gestión ambiental, tal y como se ha definido anteriormente.

El funcionamiento normal de los equipos y maquinaria provoca su desgaste, afectando a su rendimiento; esto incrementa el riesgo de malfuncionamientos, roturas, vertidos accidentales, etc. conllevando la generación de emisiones residuales.

El mantenimiento preventivo consiste en la inspección y limpieza periódicos de los equipos e instalaciones, incluyendo la lubricación, comprobación y sustitución de piezas desgastadas o en mal estado, etc. Esto constituye, en sí mismo, una buena práctica para la prevención en origen de la contaminación.

Entre las principales buenas prácticas que contribuyen a la correcta conservación de las instalaciones y minimización de residuos, tenemos:

- Elaborar planes y/o procedimientos de mantenimiento para cada equipo o máquina, con las instrucciones de su uso. Es importante que estos procedimientos se ubiquen en las inmediaciones de cada equipo y que detallen sus características, funcionamiento óptimo y mantenimiento adecuado. Además, cada plan debe incluir la frecuencia y el método de limpieza del equipo, la realización de pequeños ajustes, lubricación, comprobación del equipo y recambio de piezas pequeñas. También es conveniente que recojan un registro de las averías sufridas, de los mantenimientos realizados, fechas de revisiones, etc. Deberá indicarse, asimismo, el lugar donde depositar las piezas usadas y los posibles residuos que se generen.
- Elaborar, también, registros de incidencias para cada línea o área de producción donde anotar las averías, derrames, paradas, etc. y que pueden afectar al proceso y/o provocar una generación innecesaria de residuos.
- Es fundamental informar y formar al personal encargado del mantenimiento, para que se ajuste a los procedimientos escritos y respete la periodicidad establecida para los controles y revisiones. Este aspecto es especialmente importante también en relación a la gestión de los residuos que se generan como consecuencia de las operaciones de mantenimiento (líquidos sucios de limpiezas, trapos y material absorbente sucio, etc.).
- Para determinados elementos y equipos auxiliares (aparatos de combustión, equipos e instalaciones a presión, equipos de transporte, etc.) es preferible subcontratar el mantenimiento preventivo de forma externa, a una empresa especializada.

Los equipos de bombeo de efluentes y otros líquidos deben cumplir también una serie de aspectos:

- Las bombas tienen que ser de la calidad adecuada al tipo de líquido a transvasar; por ejemplo, las bombas con el interior de hierro, o incluso acero inoxidable, no resisten los líquidos crómicos, con lo cual, su interior deberá ser de materiales alternativos resistentes al ataque.
- En el caso de los sistemas de bombeo de los efluentes diluidos a la planta depuradora de aguas residuales, es importante doblar el número de bombas evitando de esta manera el riesgo de paradas por averías.

Por su parte, la recogida de aguas a depurar debe hacerse mediante conducciones separadas para cada tipo de afluente, de material resistente para cada caso; como precaución, tener en cuenta el vaciado periódico de determinados baños que puedan encontrarse a temperaturas altas, como es el caso de algunos desengrases, baños de sellado, etc.; en estos casos, una conducción de PVC, por ejemplo, no resistirá la temperatura y se deformará. Si es de hierro, la conducción se verá atacada con el tiempo, por lo que habrá riesgo de fugas y derrames.

Además, es interesante identificar convenientemente cada conducción, previendo futuras ampliaciones y/o modificaciones a nivel de proceso. Un buen sistema consiste en ubicar todas estas conducciones en una especie de galería de fácil acceso y examen.

#### 4.4.7.1 Limpieza de equipos y de instalaciones

Cuando es necesario limpiar un equipo o las instalaciones como consecuencia de derrames, vertidos accidentales, etc., la secuencia de actuaciones recomendables es: aislar el producto vertido, evitando su propagación, recogiendo de forma que se pueda reutilizar o reduciendo su volumen para, finalmente, limpiar el medio contaminado. Esta secuencia de actuación, permitirá el ahorro de detergentes de limpieza y de agua, permitiendo reducir la carga contaminante y, en caso de no ser factible la reutilización del producto, posibilitará su segregación y su adecuada gestión como residuo.

Concretamente, algunas buenas prácticas recomendadas en este apartado son las que citamos a continuación:

- Establecer y dar a conocer procedimientos escritos que describan, en función del producto vertido, las acciones a llevar a cabo, el orden en que deben realizarse y los materiales a emplear. Como norma general, se trata de conseguir la máxima eficacia en la limpieza con el mínimo uso de recursos, reduciendo al mínimo posible el número de operaciones de limpieza.
- El primer objetivo, en las operaciones de limpieza, siempre que sea posible, es el aislamiento del foco y, a continuación, la recogida del material vertido de forma que se permita su reutilización. En el caso de líquidos es importante disponer de cubetos u otros elementos de retención en las zonas de trasvase y almacenamiento, evitando su conexión con redes internas de alcantarillado o de drenaje. Para el caso de los sólidos, es suficiente evitar el contacto del sólido con el agua o con otros productos que provoquen su extensión.
- Disponer del material adecuado para limpiar el suelo o emplazamiento afectado por el escape o derrame. Este material deberá estar fácilmente accesible al personal.
- Para la limpieza de equipos, bidones, etc. procurar utilizar sistemas de limpieza en cascada, esto es, utilizando como primera agua de limpieza, el líquido proveniente de limpiezas anteriores, y finalizando la operación con la menor cantidad posible de líquido de limpieza nuevo.
- En caso de requerirse métodos de limpieza química, los parámetros de control a tener en cuenta son: la temperatura, el tiempo, la concentración y la turbulencia necesaria para una operación eficaz. Para reducir la cantidad de disolución de limpieza, se recomienda, en este orden:
  - en primer lugar, limpiar con métodos mecánicos;

- como ya se ha dicho, reutilizar el agua de limpiezas anteriores, para efectuar una primera limpieza, consiguiendo una concentración de contaminantes y un menor volumen de agua sucia de limpieza;
- en caso necesario, utilizar equipos a presión que permitan el ahorro de agua;
- seguidamente, utilizar agua con agentes tensioactivos u otros productos similares.

## 4.5 GESTIÓN DE ENTRADAS

La gestión de entradas y el control de inventarios que lleva implícito, tiene entre otros objetivos fundamentales, el que la empresa no acumule más materias, productos y subproductos en la planta que los realmente necesarios. Además del espacio que ocupan y de la inmovilización de recursos que supone, una ausencia en el control de entradas puede derivar en una generación de residuos que provenga de materiales innecesarios, caducados, etc. suponiendo un doble coste para la empresa.

Registrar y monitorizar el uso de todas las entradas de la empresa según su origen: electricidad, gas, gasoil y otros combustibles y agua, con independencia de la fuente y del coste por unidad. Es recomendable que todas las instalaciones obtengan y evalúen esta información según el tamaño de la instalación y su nivel de consumo. El detalle y período de registro, ya sea horario, por turno, semanal, por metro cuadrado procesado, o cualquier otra medida, debe realizarse según la dimensión del proceso así como la importancia relativa de la medida.

Como normas de general aplicación citamos las siguientes:

- Optimizar el uso de la energía que se consume, por ejemplo, mediante la gestión adecuada del suministro eléctrico.
- Minimizar la energía usada para calentar las soluciones de proceso.
- Minimizar las pérdidas de corriente eléctrica en los procesos electroquímicos.
- Minimizar la energía consumida para enfriar las soluciones de proceso.
- Maximizar la eficiencia energética de todo tipo de equipos e instalaciones (motores, bombas, etc.).
- Optimizar la extracción de aire y el calentamiento de dependencias
- Definir la frecuencia y responsabilidad en la elaboración de inventarios
- Evitar las compras en exceso ya que pueden producir productos caducados, convirtiéndose en un residuo.
- Estandarizar, siempre que sea posible, los materiales comprados, utilizando el menor número de compuestos diferentes para un mismo propósito.
- Etiquetar y registrar todos los materiales recepcionados, indicando el nombre del producto, la fecha de entrada en el almacén y, si procede, la fecha de caducidad. Comprobar que el material recepcionado coincide con el comprado y está convenientemente etiquetado. En otro caso, devolverlo al proveedor.
- Seguir las especificaciones de los proveedores y fabricantes sobre la utilización, manipulación, almacenaje y tratamiento de los materiales recepcionados.
- En el consumo de materiales con fecha de caducidad, como ya se ha dicho, llevar a cabo un sistema de gestión tipo FIFO, realizando una rotación de los envases y contenedores situados en el fondo del almacenaje. Dar instrucciones por escrito y concienciar a los responsables del almacén para que utilicen primero los productos que caducan antes.
- Reducir la cantidad de envases parcialmente llenos y promover de esta manera, la utilización del material sobrante de operaciones anteriores. En este sentido, es muy importante adecuar las dimensiones del envase a la cantidad necesaria para cada oportunidad, como ya se ha dicho.



CRITERIOS	MTD: BUENAS PRÁCTICAS PROFESIONALES
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Reducción del consumo de materias primas.</li> <li>▪ Reducción del consumo de agua.</li> <li>▪ Menor volumen de aguas residuales.</li> <li>▪ Reducción del volumen de lodos de depuración de aguas.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ El personal debe tener una formación permanente.</li> <li>➢ Las buenas prácticas profesionales pueden llegar a ser de difícil mantenimiento, sobre todo en plantas manuales a terceros, con gran variedad de piezas y arrastre.</li> </ul>
Aplicabilidad	De aplicación en cualquier área, proceso, etc. de la empresa.
Grado de implantación	Muy frecuente - <b>frecuente</b> - <b>poco frecuente</b> - escaso
Inversión inicial	Alta - media - <b>baja</b> - <b>nula</b>
Coste explotación	Alto - medio - <b>bajo</b> - <b>nulo</b>
Valor de emisión asociado	30-40 % de reducción del volumen de lodos del tratamiento de aguas residuales (0,96 - 93.384) t/año.

*Tabla 185. Tabla buenas prácticas profesionales*

Veamos, a continuación, algunas medidas específicas según el origen de la energía:

#### 4.5.1 Electricidad

Varias son las alternativas para reducir el consumo eléctrico; siendo éste uno de los principales costes productivos dentro del sector, merecen especial atención las siguientes recomendaciones:

- Minimizar las pérdidas de energía reactiva, mediante su control anual, asegurándose de que el  $\cos \varphi$  del cociente entre el voltaje y los picos de corriente se mantiene permanentemente por encima de 0,95.
- Reducir la caída de tensión entre conductores y conectores manteniendo una distancia lo más corta posible entre los rectificadores y los ánodos; es decir, hay que disponer de pletinas cortas, y mantenerlas frías, usando sistemas de enfriamiento por agua si por aire es insuficiente, en los contactos eléctricos.
- Realizar regularmente, mantenimiento de los rectificadores y los contactos del sistema eléctrico.
- Instalar, siempre que se pueda, rectificadores con el menor factor de conversión posible.
- En el caso de tener que sustituir rectificadores viejos, asegurarse de que no contienen aceites con PCB's o PCT's; en otro caso, estos aceites deberán gestionarse de forma adecuada como residuo peligroso a través de empresas autorizadas.
- Instalar equipos eléctricos (motores, bombas, etc.) que sean eficientes energéticamente. Ello es especialmente interesante en el caso de equipos grandes con un gran consumo eléctrico.
- Trabajar con el baño en las condiciones óptimas de funcionamiento (composición, concentración, temperatura, pH, conductividad, etc.), manteniendo las soluciones en sus parámetros de trabajo correctos; por ejemplo, rebajando el contenido en hierro y en cromo trivalente en baños de cromo duro, o de aluminio en baños de anodizado, puesto que el incremento de la concentración de estos metales respecto los valores óptimos disminuye el rendimiento eléctrico del proceso.
- Utilizar rectificadores de onda modificada (p.e. pulsante, inversa) para mejorar la deposición metálica, siempre que sea posible tecnológicamente.
- Mantener la demanda eléctrica por debajo de la potencia contratada, para asegurar que las puntas de carga no exceden el máximo.
- Planificar el proceso productivo que implique un mayor consumo eléctrico con los periodos de bajo coste (periodos de baja demanda).

Con estas medidas, puede alcanzarse un ahorro en el consumo de energía eléctrica del 10-20 %. Aplicando dicho porcentaje, los valores de emisión asociados pueden oscilar, considerando los datos expuestos en la tabla 136 de la presente guía, en el intervalo comprendido entre 120.000 kW/año y 3.796.588,8 kW/año.

#### 4.5.2 Calentamiento de soluciones de proceso o enjuagues

Algunos baños de proceso requieren trabajar a cierta temperatura para funcionar de manera adecuada. Entre los sistemas más habituales de calentamiento de los baños tenemos:

- mediante circuitos de agua caliente a presión.
- circuitos de agua sin presión.
- con fluidos térmicos (por lo general, aceite).
- por el calentamiento directo del baño, mediante calentadores eléctricos sumergidos o mediante quemadores de gas o gasoil aplicados a la cuba de proceso.

Debido a que el arrastre es la principal fuente de generación de contaminantes, se recomienda seleccionar aquellos procesos que trabajen a mayor temperatura para que, de esta manera, el rango de evaporación sea el máximo y pueda así recuperarse la mayor cantidad de arrastre posible. Otros factores, como el grado de ataque del baño sobre la superficie tratada o la emisión de contaminantes a la atmósfera deben tenerse también en consideración para reducir su impacto. En todo caso, siempre será necesario realizar un balance para seleccionar la opción más ventajosa.

La utilización de intercambiadores de calor puede ser económicamente muy ventajosa para aprovechar el calor desprendido por soluciones o enjuagues calientes que deben ser cambiados periódicamente por soluciones o enjuagues nuevos. Esto es especialmente rentable cuando los volúmenes de que se trate sean importantes.

En todos los casos, es importante monitorizar la temperatura del baño y mantenerla dentro del rango óptimo del proceso, en su valor máximo admisible.

Cuando se usen calentadores eléctricos por inmersión, o calentamiento directo aplicado a las cubas de materiales inflamables, utilizar sistemas de control de nivel del líquido para evitar que, con la cuba vacía y con las resistencias eléctricas encendidas, éstas puedan entrar en contacto con la pared de la cuba de material plástico y provocar un incidente.

Con estas medidas, puede alcanzarse un ahorro en el consumo de energía eléctrica del 10-15 %. Aplicando dicho porcentaje, los valores de emisión asociados pueden oscilar, considerando los datos expuestos en la tabla 136 de la presente guía, en el intervalo comprendido entre 127.500 kW/año y 4.033.875,5 kW/año.

#### 4.5.3 Reducción de las pérdidas de calor en soluciones de proceso

Al margen de las ventajas y de los inconvenientes que puedan implicar los diferentes sistemas, es fundamental reducir las pérdidas de calor del baño, reduciendo en la medida de lo posible un exceso en el consumo energético. Para ser coherentes con las medidas recomendadas, la reducción de las pérdidas de calor del baño debe hacerse teniendo en cuenta, por otro lado, las necesidades de garantizar una buena evaporación para permitir el máximo rango de recuperación del arrastre producido.

Por tanto, las recomendaciones de reducción de las pérdidas de calor de las soluciones de proceso no limitarán esta necesidad de evaporar agua del baño para recuperar el arrastre. Como medidas a aplicar, si técnicamente es factible, tenemos las que se relacionan a continuación:

- Aislar térmicamente las cubas de aquellos procesos que trabajan en caliente o refrigeradas; en estos casos, una vez alcanzada la temperatura óptima de trabajo, mantenerla dentro de ese rango requiere de pequeñas aportaciones energéticas.
- Se aconseja no utilizar sistemas de agitación por aire para soluciones de proceso en caliente debido, como ya se ha dicho, a la formación de emisiones contaminantes a la atmósfera. Al igual que en el punto anterior, deberá estudiarse la necesidad de recuperar el arrastre, priorizando este aspecto. Si es necesaria la agitación por aire, se requiere la instalación de sistemas de captación y extracción de vapores, con o sin tratamiento, según el tipo de emisión. Las extracciones de gases, en caso de ser necesarias, favorecen también las pérdidas de líquido por evaporación, por lo que su implantación facilita la recuperación del arrastre.
- Buscar alternativas para recuperar el calor entre diferentes etapas de proceso; por ejemplo, el agua empleada en refrigerar un baño puede utilizarse para calentar otras soluciones de proceso que trabajen a menor temperatura, o para enjuagues finales, reutilizando de esta manera la energía procedente de otras etapas que generen calor.
- Volvemos a indicar, en relación con algunas de estas medidas que reducen el nivel de evaporación de los baños, que dificultan la utilización de enjuagues estáticos de recuperación para recuperar el arrastre. Dado que el arrastre es la principal fuente generadora de contaminantes, habrá que analizar, caso por caso, la adecuación de las medidas propuestas y establecer unas opciones u otras, pero procurando priorizar, siempre que se pueda, la reducción y recuperación del arrastre. Por tanto deberá existir un equilibrio entre la reducción de pérdidas de calor en soluciones de proceso y la existencia de cierta evaporación del baño para recuperar el arrastre, siempre que no exista una excesiva cantidad de emisiones atmosféricas de vapor de agua que arrastra productos químicos del baño.

Con estas medidas, puede alcanzarse un ahorro en el consumo de energía eléctrica del 10-20 %. Aplicando dicho porcentaje, los valores de emisión asociados pueden oscilar, considerando los datos expuestos en la tabla 136 de la presente guía, en el intervalo comprendido entre 120.000 kW/año y 3.796.588,8 kW/año.

#### 4.5.4 Enfriamiento de soluciones de proceso

En el caso de algunos baños de proceso, se produce un calentamiento de la superficie de la pieza tratada que conlleva un calentamiento progresivo del baño; en estos casos, es necesario enfriarlo para que se mantenga dentro de su rango óptimo de trabajo.

Como norma general, se recomienda utilizar sistemas de refrigeración por circuito cerrado, ya que suponen un importante ahorro de agua.

Los sistemas de refrigeración abiertos, deben ser diseñados, ubicados y mantenidos para evitar la formación y transmisión de la legionela. El agua utilizada en el circuito de refrigeración debería reutilizarse en la empresa, como agua de enjuague para alguna posición de lavado de la línea, por ejemplo (esta técnica no es recomendable para enjuagues de desengrases alcalinos o de procesos de baños cianurados por la posibilidad de formación de deposiciones sobre las superficies tratadas).



En algunos casos específicos, en los que la química del proceso lo permita, se puede emplear un evaporador para disipar la temperatura de las soluciones de proceso. Con esta medida, a la vez, se consigue reducir el volumen de la solución para recuperar el arrastre. Combinando la evaporación del baño con un sistema de enjuague en cascada a contracorriente, para recuperar el arrastre, es posible reducir a cero el vertido de agua de ese proceso concreto. Esta técnica, como se verá más adelante, es adecuada por ejemplo, en el caso de cromado decorativo de grifería. En este caso, se requiere un estudio económico detallado, analizando los costes (inversión inicial, energía suplementaria para evaporar en lugar de refrigerar, mantenimiento del equipo, etc.) y los ahorros (agua, productos, tratamiento de aguas residuales, gestión de residuos, etc.). Asimismo, será necesario tener en consideración si los componentes del baño (posible degradación o alteración de productos), o los efectos secundarios (formación de espuma, incrustaciones, etc.) admiten un proceso de evaporación.

Con estas medidas, puede alcanzarse un ahorro en el consumo de energía eléctrica del 30 %. Aplicando dicho porcentaje, los valores de emisión asociados pueden oscilar, considerando los datos expuestos en la tabla 155 de la presente guía, en el intervalo comprendido entre 469 m<sup>3</sup>/año y 71.750 m<sup>3</sup>/año.

## 4.6 CONSUMO DE AGUA

### 4.6.1 Acondicionamiento del agua previo a su utilización

En el sector de tratamientos de superficie, de la calidad del agua de entrada depende en buena medida la calidad del proceso de fabricación. En ciertas situaciones, el agua de entrada no es apta para ser utilizada directamente en los baños de proceso o en los enjuagues, requiriendo de un pretratamiento previo antes de su uso. La presencia de sólidos en suspensión, elevadas concentraciones en sales (conductividad), entre otros, pueden dificultar o, incluso impedir, la utilización de esa agua sin un pretratamiento.

Como norma general, deberá procederse a su análisis químico inicial para determinar la presencia, entre otros, de hierro, calcio, magnesio, manganeso y cloruros, ya que pueden afectar al proceso de electrodeposición. Además, hay que tener en cuenta la posible estacionalidad o disponibilidad, tanto de la calidad como cantidad de agua. De todas formas, es difícil fijar unos valores óptimos generales, ya que la calidad del agua depende del uso al que se la vaya a destinar. Se acepta, en términos generales, que un agua con un TH<sup>10</sup> de 15-20 °F y un TAC<sup>11</sup> de 10-15 °F es adecuada para su uso en la mayoría de baños de proceso y para sus enjuagues.

En el caso de emplear agua en malas condiciones, se reduce la vida útil de los baños, la eficacia de los enjuagues, se dificulta la recuperación del agua de enjuague y se contribuye a la carga contaminante a depurar. Un ejemplo claro de esto, lo tenemos en los enjuagues con agua de elevada conductividad, como ocurre en determinadas zonas geográficas en las que la aportación de cloro o hipoclorito para su potabilización es importante; por ello deberá tenerse en consideración que el vertido por parte de la empresa dependerá de la alta conductividad de entrada más las sales aportadas por la propia empresa.

Como recomendaciones generales, en cuanto a la calidad química del agua de entrada, hay que hacer las siguientes:

<sup>10</sup> Título hidrotimétrico es la totalidad de sales de Ca y de Mg inestables (bicarbonatos) y estables (carbonatos, cloruros, sulfatos, etc.).

<sup>11</sup> Título alcalimétrico completo es la concentración en Ca y Mg ligada a los bicarbonatos.

- Baños de desengrase: aguas duras, con sales, enjuagan mejor.
- Baños de tratamiento alcalinos y sus enjuagues: en general, es mejor agua blanda para evitar deposiciones y manchas.
- Baños en caliente: es mejor agua con pocas sales, desmineralizada (o descalcificada) para evitar la mineralización del baño por una concentración progresiva en sales.
- Enjuagues finales: controlar rigurosamente la calidad del enjuague para evitar la formación de manchas (presencia de sales) y la posterior corrosión de la superficie acabada (presencia de cloruros).

Entre las técnicas a recomendar para la modificación del agua de entrada, cabe destacar las siguientes:

- Filtros de arena y/o de carbón activado: eliminación de partículas, materia en suspensión, contaminación orgánica, cloruros, entre otros.
- Descalcificadores: eliminación de cal.
- Resinas de intercambio iónico: producción de agua desmineralizada (hasta unos 0-2  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).
- Ósmosis inversa: producción de agua con una menor concentración salina (hasta unos 150-400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ); en ocasiones, funciona en serie con un equipo de resinas posterior.

Hay que indicar, en este apartado, que deberá tenerse en consideración la concentración salina de los efluentes de regeneración o de rechazo de equipos de resinas y ósmosis; conductividades del orden de 15.000-30.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  son comunes, como valores de emisión, en eluatos de regeneración de resinas, mientras que, en el caso del rechazo en equipos de ósmosis, estos valores se encuentran entre 2.500 y 5.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; para el caso de los filtros de arena o de carbón activado, es aconsejable enviar el contralavado del filtro a la planta depuradora de aguas residuales, a nivel del sedimentador-decantador para reducir el vertido de partículas o sólidos en suspensión.

#### 4.6.2 Medidas generales de minimización del consumo de agua

Una vez que el agua de consumo es adecuada para la aplicación a la que se destina, debe procederse a su correcta gestión en la empresa. Debido a que la mayoría de pérdidas de materias se produce a través de las aguas residuales, se considera conjuntamente el ahorro de agua y de materias primas.

Un aspecto importante para establecer si todos los consumos de agua que se efectúan son adecuados, consiste en controlar todos los puntos de consumo de agua y materiales de la instalación, registrar la información de forma regular (por horas, diariamente, por turno o semanalmente) de acuerdo con el uso y las necesidades de control de dicha información. Este aspecto es especialmente importante para las posiciones de enjuague de la línea proceso.

El consumo debe referirse a alguna unidad que permita su comparación y referencia, como por ejemplo, la superficie ( $\text{dm}^2$ ,  $\text{m}^2$ ) o peso de piezas (kg, tm) tratadas; para otros consumos, es importante referirlo según el número de personas de la empresa, por turno y día, etc. Tal y como se verá más adelante, para el consumo de agua en las diferentes posiciones de enjuague, habrá que tener en consideración las necesidades de enjuague de cada una de ellas.

Para el caso de consumo de agua con fines generales (sanitarias, etc.) puede utilizarse, como valor de referencia, unos 100 l/persona y turno o día.

En ocasiones, se observa en determinadas empresas un consumo de agua extraordinariamente elevado, no justificable con las necesidades óptimas de enjuague. Entre las principales razones de este consumo desmesurado podemos citar las siguientes:

- alimentación de agua innecesaria en posiciones de enjuague, por ejemplo, en líneas paradas sin producción, debido a momentos concretos del día (almuerzo, comida, etc.), o por planificación de la producción;
- exceso de enjuague en determinadas posiciones, por encima de las necesidades reales de calidad necesaria;
- lavado excesivo de suelos, bidones, instalaciones, etc.;
- pérdidas de agua diversas: grifos abiertos innecesariamente o mal cerrados, fugas, goteos, etc.

Entre los sistemas existentes para mantener un consumo de agua óptimo recomendamos los siguientes:

- utilizar caudalímetros para regular el flujo de agua mediante válvulas; en estos casos, es necesario previamente establecer la calidad de enjuague de la cuba en cuestión para, de esta manera, fijar el caudal de renovación de agua adecuado; en el anexo, se incluye una metodología para fijar las necesidades de enjuague en cada caso;
- emplear equipos automáticos de medición de proceso como pueden ser conductímetros, pHmetros, etc.; estos sistemas deben ir conectados a electroválvulas que permitan la entrada de agua nueva si se ha alcanzado el valor prefijado del parámetro en cuestión (p.e. un nivel de conductividad o de pH no deseados);
- en instalaciones automáticas, es también adecuado instalar electroválvulas conectadas a temporizadores, de manera que, si la instalación se detiene durante un período determinado, se cierran las entradas de agua a través de las electroválvulas;
- emplear válvulas aforadas, de tal forma que se pueda fijar un consumo máximo de agua por línea o proceso; de esta manera, aunque los operarios abran más los grifos, el caudal permanecerá constante. Esta técnica es adecuada si el proceso productivo es bastante homogéneo y no existe gran variación del tipo de piezas a lavar; en otro caso, puede ser necesario un mayor caudal de enjuague para garantizar un proceso eficiente, siendo la técnica no recomendable;
- lavar instalaciones y áreas con equipos a presión, reutilizando las aguas, en la medida de lo posible;
- llevar un correcto mantenimiento de instalaciones y equipos, con un programa de control y supervisión, formación del personal, etc.

Con estas medidas, pueden alcanzarse importantes reducciones del consumo de agua, con lo que el valor de reducción asociado puede situarse entre el 20-45 %.

CRITERIOS	MTD: CAUDALÍMETROS, CONDUCTÍMETROS Y OTROS RESTRICTORES DEL CONSUMO DE AGUA DE ENJUAGUE
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Reducción del consumo de agua de lavado.</li> <li>▪ Permanencia en el caudal de enjuague (y de su calidad) recomendable, en función de las necesidades: proceso y arrastre.</li> <li>▪ Menor volumen de aguas residuales.</li> <li>▪ Reducción del volumen de lodos de depuración de aguas.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ El personal puede tener acceso a los sistemas, con lo que es necesario su formación permanente.</li> <li>➢ De difícil utilización en plantas manuales a terceros, con gran variedad de piezas y arrastre.</li> </ul>
Aplicabilidad	Pueden utilizarse en cualquier tipo de lavado, sin excepción.
Grado de implantación	Muy frecuente - <b>frecuente</b> - poco frecuente - escaso
Inversión inicial	Alta - <b>media</b> <sup>(5)</sup> - <b>baja</b> - nula
Coste explotación	Alto - medio - <b>bajo</b> - <b>nulo</b>
Valor de emisión asociado	20-45 % de reducción del consumo de agua asociado (368,5 - 56.375 m <sup>3</sup> /año). 20-45 % de reducción del volumen de aguas residuales asociado (368,5 - 56.375 m <sup>3</sup> /año).

*Tabla 186. Tabla MTD's reducción consumo agua*

#### 4.6.3 Mejora de la calidad de enjuague

Independientemente del sistema de enjuague de que disponga la empresa, es posible mejorar la eficacia del lavado y, en ocasiones, reducir el consumo de agua si se tienen en cuenta los siguientes principios:

- controlar el tiempo de contacto entre la superficie a lavar y el agua de la cuba; en ocasiones, este tiempo es insuficiente al que se necesita en realidad, sobretudo en instalaciones a tambor; la eficacia del enjuague incrementa con un tiempo de contacto suficiente entre agua y superficie a lavar; habitualmente, es necesaria la experimentación para establecer el tiempo de enjuague eficaz;
- disponer la entrada y salida de los conductos del agua en la cuba, de tal manera que la renovación de la misma sea máxima; esto se consigue colocando el tubo de entrada de agua, en un extremo de la cuba, hasta el fondo, mientras que la salida debe ubicarse en el extremo opuesto de la cuba, en la superficie; además, para que el desagüe sea efectivo, como que la entrada de agua tiene cierta presión, es recomendable disponer la salida amplia en forma horizontal; con esta simple medida, se mejora hasta un 50 % la eficacia del enjuague, obteniéndose reducciones del consumo de ese orden; en cubas muy largas, en las que la distancia entre la entrada y la salida de agua sea considerable (distancia superior a 4 m), esta medida no tiene demasiado efecto sobre la renovación del enjuague, ya que el tiempo de permanencia del agua en la misma es alto produciéndose una buena mezcla del enjuague con el paso de las piezas;
- provocar una pequeña turbulencia del agua de enjuague para provocar un enjuague más eficaz, por ejemplo, aportando aire en el fondo de la cuba; no es necesario en instalaciones a tambor, siempre y cuando éste gire en el interior de la cuba de enjuague; en este caso, el rendimiento del enjuague puede alcanzar el 95 %; la mejor técnica para incrementar la eficacia del enjuague por agitación es mediante burbujas de aire; de esta manera, se consigue retener los compuestos en el agua, evitando su arrastre hacia la siguiente cuba de proceso;
- disponer de suficiente volumen de agua durante el tiempo de contacto entre la superficie y el sistema de enjuague; además del tiempo de contacto, es importante un volumen de agua suficiente para tener un enjuague eficaz.

<sup>5</sup> Los equipos automáticos conectados a conductímetros y otros equipos de medición tienen un coste medio.

La combinación de estas cuatro estrategias aumenta, de manera considerable, la eficacia de las operaciones de enjuague y contribuyen a disminuir la cantidad de agua necesaria. Reducciones del consumo de agua del orden del 20-50 % pueden conseguirse mediante la combinación de estas técnicas.

CRITERIOS	MTD: MEJORA DE LA CALIDAD DE ENJUAGUE: TIEMPO DE CONTACTO, AGITACIÓN, VOLUMEN DE AGUA Y RANGO DE RENOVACIÓN DE CUBA
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mejora de la eficiencia del enjuague.</li> <li>Reducción del consumo de agua de lavado.</li> <li>Menor volumen de aguas residuales.</li> <li>Reducción del volumen de lodos de depuración de aguas.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Alargar el tiempo de contacto entre superficie y agua de enjuague, alarga ligeramente el tiempo de proceso.</li> <li>➤ La agitación por aire puede provocar nieblas o vapores de agua en el lugar de trabajo.</li> <li>➤ Algunas técnicas dependen del personal, con lo que es necesario su formación permanente.</li> </ul>
Aplicabilidad	Pueden utilizarse en cualquier tipo de lavado, excepto cuando un exceso de agua provoca problemas sobre la superficie de las piezas (pasivaciones).
Grado de implantación	Muy frecuente - <b>frecuente</b> - poco frecuente - escaso
Inversión inicial	Alta - media - <b>baja</b> <sup>(6)</sup> - <b>nula</b>
Coste explotación	Alto - medio - <b>bajo</b> - <b>nulo</b> <sup>(7)</sup>
Valor de emisión asociado	20-50 % de reducción del consumo de agua asociado (335 - 51.250 m <sup>3</sup> /año). 20-50 % de reducción del volumen de aguas residuales asociado (335 - 51.250 m <sup>3</sup> /año).

Tabla 187. Tabla MTD's mejora calidad agua

#### 4.6.4 Reutilización de determinadas aguas

Una posibilidad para reducir el consumo de agua en el proceso es la reutilización de las aguas de determinadas cubas de enjuague para otros enjuagues o de otras áreas o actividades en otros procesos. Con algunas sencillas medidas, es posible, en determinadas ocasiones, reducir el consumo de agua en el conjunto de la instalación.

Algunos ejemplos concretos, dentro de esta alternativa, son los siguientes:

- un enjuague posterior a un decapado ácido puede utilizarse para un enjuague anterior, después de un desengrase alcalino previo; de esta manera, además, se facilita la neutralización de la alcalinidad del desengrase, favoreciéndose la vida útil de decapado (técnica de "skip");
- un enjuague posterior a un baño de proceso puede utilizarse como enjuague a un baño de pretratamiento (activado o neutralizado); por ejemplo, un enjuague de níquel puede utilizarse como enjuague posterior a un decapado previo (técnica de "skip");
- reutilización del agua de enfriamiento de baños en circuito abierto para determinados enjuagues;
- reutilización del agua de rechazo de ósmosis, si no está muy concentrada de sales, como enjuagues de desengrases, en los que la concentración salina no tiene efectos contraproducentes, siempre y cuando ello no agrave problemas de vertido por niveles altos de conductividad.

<sup>6</sup> El coste principal está en la compra de un equipo para producir aire (soplante o supresor), siendo su importe poco elevado. Según qué técnicas, no requieren de inversión inicial.

<sup>7</sup> En el caso de no existir consumo de aire para la agitación del agua de enjuague.

Como precaución general decir que, antes de tomar una decisión de este tipo, es importante analizar los condicionantes que pueden determinar su uso.

Además, deberá tenerse en consideración la posible repercusión sobre la concentración total de sales (conductividad) del vertido final; es posible que, en determinados casos o empresas, estas medidas sean contraproducentes debido al incremento de esa conductividad.

Con estas medidas, pueden alcanzarse valores de reducción en el consumo de agua de hasta un 40 %. Por otro lado, reducir este consumo de agua supone reducir en el mismo grado las necesidades de depuración de aguas, consiguiéndose también una reducción del volumen de lodos residuales.

Además de reducir el consumo de agua puede ser importante, en algunos casos, tratar, usar y reciclar el agua de acuerdo con las necesidades de calidad del proceso. Este pretratamiento del agua de proceso puede efectuarse mediante el empleo de diferentes técnicas como pueden ser la filtración de partículas, el intercambio iónico o la filtración con membranas (la micro-ultrafiltración o la ósmosis inversa). Es preciso, al considerar estas posibilidades, tener en cuenta que el intercambio iónico o la filtración sobre membranas van a originar un concentrado (eluato o permeato), más o menos salino, que habrá que eliminar, bien sea en la propia planta depuradora (riesgo de incremento en la conductividad del vertido) o externamente mediante gestor autorizado (considerar el coste de transporte y de gestión del residuo).

Utilizar productos químicos compatibles en procesos secuenciales para evitar la necesidad de lavar entre estas etapas. Un ejemplo claro lo tenemos en el uso del mismo ácido para decapar o activar una superficie respecto al ácido utilizado en el baño de proceso; el mismo criterio puede aplicarse también al caso de desengrases; por ejemplo, si el proceso lo permite, es recomendable la misma formulación para un desengrase químico y otro por ultrasonidos o electro-lítico; de esta manera, podemos eliminar la necesidad de enjuague entre ellos.

Reducir las aportaciones de agua por arrastre procedentes de enjuagues, mediante el uso de enjuagues tipo "ECO"; esto es, empleando la misma posición de lavado previa y posteriormente al proceso. Debe tenerse en cuenta que la calidad del agua sea adecuada al mismo..

CRITERIOS	MTD: REUTILIZACIÓN DE DETERMINADAS AGUAS DE ENJUAGUE
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Reducción del consumo de agua de lavado.</li> <li>▪ Menor volumen de aguas residuales.</li> <li>▪ Reducción del volumen de lodos de depuración de aguas.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Algunas técnicas dependen del personal, en el caso de instalaciones manuales, con lo que es necesario su formación permanente.</li> <li>➢ Puede provocar un incremento de determinadas sales solubles y/o de la conductividad en el efluente final depurado.</li> </ul>
Aplicabilidad	Pueden utilizarse en cualquier tipo de lavado, excepto en algunos procesos de preparación de superficies en los que el agua reutilizada puede seguir actuando sobre la superficie lavada.
Grado de implantación	Muy frecuente - <b>frecuente</b> - <b>poco frecuente</b> - escaso
Inversión inicial	Alta - media - <b>baja</b> - nula
Coste explotación	Alto - medio - bajo - <b>nulo</b>
Valor de emisión asociado	40-50 % de reducción del consumo de agua asociado (335 - 51.250 m <sup>3</sup> /año). 40-50 % de reducción del volumen de aguas residuales asociado (335 - 51.250 m <sup>3</sup> /año).

*Tabla 188. Tabla MTD's reutilización aguas enjuague*



Esta alternativa va a servir, además, para recuperar el arrastre en baños que trabajan a una temperatura que no permite la evaporación, como veremos más adelante. No es recomendable esta técnica en procesos de preparación de la superficie (p.e. decapados) o en aquellos otros que la acción prolongada del electrolito sobre la pieza pueda afectarla

#### 4.7 REDUCCIÓN DEL ARRASTRE

Como ya se ha comentado al inicio de este capítulo, el arrastre es la principal causa de la generación de contaminantes dentro del sector de Tratamiento de Superficies Metálicas y Plásticas. Por ello, hay que poner un especial énfasis en su minimización, dando prioridad a las alternativas que tiendan a su reducción en origen frente a otro tipo de mejoras.

En general, el arrastre de solución de baño de proceso conlleva:

- la pérdida de materias primas.
- la necesidad de lavado.
- un mayor riesgo de contaminaciones cruzadas entre procesos.
- una necesidad de depuración de aguas y, consecuentemente.
- un consumo de reactivos de depuración.
- un consumo de energía.
- una importante generación de lodos (en muchos casos, peligrosos)
- el mantenimiento de las instalaciones implicadas.

Asimismo, el arrastre es responsable de la dilución progresiva del baño de proceso, por la extracción de solución hacia el enjuague siguiente y la entrada de agua del enjuague anterior al baño.

Como factor positivo, el enjuague ayuda a la eliminación de ciertos componentes indeseables que pueden ir incrementando su concentración en el baño por la degradación de ciertos compuestos (tal es el caso de abrillantantes u otros aditivos orgánicos), a medida que éste trabaja. Este aspecto es de especial importancia puesto que, al aplicar algunas medidas para la reducción o recuperación (como se verá más adelante) del arrastre, se está incrementando el riesgo de contaminación del baño, haciéndose preciso un control y mantenimiento de una forma más exhaustiva y periódica.

Es posible eliminar el arrastre en el caso de procesos de tratamiento que no requieren de enjuague, o bien, no tiene ninguna incidencia, en aquellos procesos que sean compatibles y no requieran de enjuague intermedio, por ejemplo entre baños totalmente compatibles.

Además, como veremos más adelante, reducir el arrastre contribuye a reducir el consumo de agua en enjuagues, al disminuirse la necesidad de diluir el enjuague; este aspecto es muy importante en aquellas situaciones en las que, optimizar los sistemas de enjuague pueda suponer un incremento en los niveles de vertido de sales o conductividad.

Como se ha visto en el capítulo 3, las relaciones entre arrastre y caudal de enjuague vienen determinadas por la siguiente expresión:

$$Q = q R_d$$

donde:

Q= caudal de enjuague.

q= caudal de arrastre.

R<sub>d</sub>= razón de dilución o calidad del enjuague (constante que depende del proceso).

Dada su importancia, en el anexo se detalla la forma de establecer, de una forma empírica, el arrastre y el caudal de enjuague necesario para mantener el valor de  $R_d$  según las exigencias del proceso.

El conocimiento de los condicionantes que contribuyen al arrastre es clave para su reducción. Los principales factores a tener en cuenta son:

- tamaño y forma de las piezas.
- viscosidad y concentración química del baño.
- tensión superficial del baño.
- temperatura del baño.
- operativa, sobretodo, en instalaciones manuales.

Con todos estos factores podemos llegar a establecer que el arrastre es directamente proporcional a la superficie de la pieza y a la viscosidad, concentración y tensión superficial del baño e, inversamente proporcional, a su temperatura.

Establecidos los factores que favorecen el arrastre, es más sencillo abordar el concepto básico para su minimización en origen.

Existen diversas técnicas y métodos para reducirlo de forma muy significativa y eficaz. Algunos de estos sistemas no representan, prácticamente, un coste adicional para la empresa, ya que pueden traducirse en cambios en la forma de trabajar; en general, como se verá, las inversiones requeridas suelen ser relativamente pequeñas o moderadas, de acuerdo al tamaño de la planta y, en contrapartida, su aportación a la disminución del arrastre puede ser importante. De todas formas, en ciertos casos, otros factores pueden dificultar su implantación, como pueden ser condicionantes de proceso, como por ejemplo, cuando el tiempo de escurrido puede afectar a la calidad de la superficie tratada o la falta de espacio en la empresa puede impedir ubicar nuevas cubas entre las existentes. Algunos procesos que pueden verse afectados por un tiempo de escurrido excesivo son:

- pasivado crómico hexavalente.
- decapado ácido.
- decapado (ácido o alcalino) de aluminio.
- baño de zincado.

Entre las principales técnicas de reducción del arrastre cabe considerar:

Reducir la viscosidad de la solución de proceso:

- disminuyendo la concentración de los componentes del baño o empleando procesos de baja concentración, siempre que el proceso lo permita; asimismo, será necesario asegurarse que los componentes del baño no superan los valores máximos recomendados;
- añadiendo agentes humectantes que reduzcan la tensión superficial del baño; esta medida puede reducir el arrastre hasta un 50 %. Esta medida no puede aplicarse siempre ya que, en determinados casos, el producto añadido puede generar espuma en el baño, ensucianando la superficie de la pieza al salir del mismo. Por tanto, el empleo de estos productos debe ser evaluado conjuntamente con el proveedor de materias, según las características del baño y del acabado final que se pretende;
- garantizando que la temperatura del baño es máxima, dentro del rango óptimo del proceso y la conductividad requerida; a mayor temperatura menor viscosidad y, por tanto, menor arrastre; habrá que tener especial precaución con aquellos componentes especialmente sensibles al calor, como es el caso de los abrillantantes y otros aditivos orgánicos. Trabajar



a la máxima temperatura del baño, además de provocar una disminución de su viscosidad y favorecer el escurrido de las superficies tratadas, también incrementa el rango de evaporación del baño, lo cual permite la introducción de enjuagues estancos de recuperación, que contribuyen de una forma muy efectiva a la recuperación del arrastre, como se verá más adelante en este mismo capítulo. Al trabajar a mayor temperatura, hay que controlar que el líquido arrastrado no se seque en la superficie de la pieza y forme depósitos que afecten a la calidad del proceso. Asimismo, será importante hacer un estudio económico para analizar el sobre coste de trabajar a la máxima temperatura permitida por el baño, teniendo en cuenta los ahorros por un menor arrastre. Otro aspecto a tener en cuenta es la emisión de gases y vapores a la atmósfera, puesto que un incremento de la temperatura del baño puede requerir de un nuevo redimensionamiento de los equipos de tratamiento de gases y vapores.

Estas medidas, como se ve, no pueden generalizarse y deberán estudiarse caso por caso, pudiéndose aplicar todas a la vez o sólo algunas de ellas.

La siguiente tabla recoge los valores medios de emisión, para un enjuague simple tras la disminución de la viscosidad del baño precedente, para diferentes grupos de subprocesos:

Tipo de subproceso	Valores de emisión obtenidos en mg/l
Preparación de superficies (desengrase, decapado, activado, etc.).	Base $C_0$ ( $Fe^{3+}$ )= 30 g/l Valor emisión: $C_r(Fe^{3+})$ = 30-3 mg/l
Acabados multicapa (Cu, Ni, Cr, ...) y después de mayoría de baños.	Base $C_0$ ( $Ni^{2+}$ )= 10 g/l Valor emisión: $C_r(Ni^{2+})$ = 1-0,5 mg/l Base $C_0$ ( $Zn^{2+}$ )= 5 g/l Valor emisión: $C_r(Zn^{2+})$ = 0,5-0,25 mg/l
Pasivación crómica.	Base $C_0$ ( $Cr^{6+}$ )= 5 g/l Valor emisión: $C_r(Cr^{6+})$ = 2,5-1,25 mg/l
Fosfatación, anodizado, pavonado.	Base $C_0$ ( $SO_4^{2-}$ )= 200 g/l Valor emisión: $C_r(SO_4^{2-})$ = 50-20 mg/l

**Tabla 189 . Valores medios de emisión para enjuague simple**

donde:

$C_0$ = concentración en el baño

$C_r$ = concentración en el enjuague

CRITERIOS	MTD: DISMINUCIÓN VISCOSIDAD BAÑO
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ahorro de materias primas por reducción de arrastre.</li> <li>▪ Reducción del consumo de agua de enjuague.</li> <li>▪ Menor concentración de contaminantes en las aguas de lavado.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ En todos los casos, hay que respetar los condicionantes del baño, para trabajar en el rango de operación óptimo, en función de su aplicación.</li> <li>➤ Requiere de un mayor control de los parámetros del baño: mantenimiento predictivo de baños.</li> </ul>

CRITERIOS	MTD: DISMINUCIÓN VISCOSIDAD BAÑO
Aplicabilidad	Puede emplearse con todos los baños de pre-tratamiento y tratamiento. El aumento de temperatura del baño es aplicable a aquéllos insensibles al incremento de temperatura.
Grado de implantación	Muy frecuente - <b>frecuente</b> - <b>poco frecuente</b> - escaso
Inversión inicial	Alta - media - baja - <b>nula</b>
Coste explotación	Alto - medio - <b>bajo</b> - nulo
Valor de emisión asociado	50 % reducción de arrastre (véase tabla anterior) y del caudal de enjuague asociado (335 - 51.250 m <sup>3</sup> /año). 50 % de reducción del volumen (335 - 51.250 m <sup>3</sup> /año) y de la concentración de las aguas residuales asociadas (véase tabla anterior).

Tabla 190. Tabla MTD's reducción viscosidad

CRITERIOS	MTD: UTILIZACIÓN DE AGENTES HUMECTANTES
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ahorro de materias primas por reducción de arrastre.</li> <li>▪ Reducción del consumo de agua de enjuague.</li> <li>▪ Menor concentración de contaminantes en las aguas de lavado.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ En todos los casos, hay que respetar los condicionantes del baño, ya que algunos procesos no admiten estos agentes.</li> <li>➤ Puede generar espuma en el baño de proceso.</li> </ul>
Aplicabilidad	Puede emplearse con todos aquellos baños que químicamente sea factible; sobre todo, con los de elevada viscosidad.
Grado de implantación	<b>Muy frecuente</b> - frecuente - poco frecuente - escaso
Inversión inicial	Alta - media - <b>baja</b> - nula
Coste explotación	Alto - medio - <b>bajo</b> - nulo
Valor de emisión asociado	50 % reducción de arrastre (véase tabla 189) y caudal de enjuague asociado (335 - 51.250 m <sup>3</sup> /año). 50 % de reducción del volumen (335 - 51.250 m <sup>3</sup> /año) y de la concentración de las aguas residuales asociadas (véase tabla 189).

Tabla 191. Tabla MTD's agentes humectantes

El tiempo de escurrido de las piezas y soportes o tambores, como se ha dicho, es un gran mecanismo de minimización del arrastre, aunque no siempre puede aplicarse en exceso; en este caso, además de todas las consideraciones que se detallan a continuación, será importante considerar el incremento de tiempo del proceso en su conjunto.

Veamos, a continuación las MTD's para reducir el arrastre, dependiendo si el proceso es a bastidor o tambor:

#### 4.7.1 Reducción de arrastre en bastidores

En primer lugar, es muy importante la elección adecuada de los bastidores, en función de las piezas a tratar. En algunos casos, los bastidores pueden presentar una superficie muy superior a la de las propias piezas a tratar. Por tanto, es necesario un estudio previo de la forma y estructura de los bastidores, de manera que se adecuen a cada trabajo concreto.

Tiene tanta trascendencia la correcta colocación de piezas en el bastidor, así como su correcto escurrido para minimizar el arrastre que, a continuación, se citan algunos valores en función de estos dos factores:

Posición de las piezas y tipo de escurrido	Arrastre por unidad de superficie (l/m <sup>2</sup> )
Superficie vertical bien escurrida	0,016
Superficie vertical escurrida	0,08
Superficie vertical muy poco escurrida	0,16
Superficie horizontal bien escurrida	0,03
Superficie horizontal muy poco escurrida	0,40
Superficie cóncava, muy poco escurrida	0,32-0,97

*Tabla 192. Posición bastidor-arrastre*

En el caso de bastidores, o soportes para piezas, se recomienda reducir en origen el arrastre de las soluciones de proceso por una combinación de las siguientes técnicas:

- disponer las piezas en los bastidores evitando la retención del líquido de proceso, colocándolas en ángulo o verticales y con las concavidades dirigidas hacia abajo (vigilar, en este caso, la posible formación de burbujas que quedasen atrapadas en las piezas y pudieran interferir en el proceso de tratamiento);
- escoger un diseño de los bastidores de tal manera que se favorezca el escurrido de las piezas, favoreciendo una disposición de las mismas que evite el goteo de baño encima de las piezas inferiores;
- en instalaciones manuales, al sacar el bastidor o soporte del baño, girarlo y moverlo para favorecer su escurrido; en instalaciones automáticas, pueden introducirse sistemas de vibración del bastidor sobre el baño, que favorecen el drenaje de líquido; en ocasiones, para determinado tipo de piezas cóncavas, el bastidor puede incorporar sistemas automáticos de inclinación, para drenar sobre el baño todo el líquido retenido en las piezas;
- extraer lentamente el bastidor del baño; cuanto más rápida se hace la extracción del bastidor del baño, más gruesa es la película de baño que moja la superficie y que, por tanto, se arrastra hacia el enjuague siguiente;
- dejar suficiente tiempo de escurrido, según los condicionantes del baño. Debido al peso que deben soportar los operarios, cuando se trabaja en instalaciones manuales, es aconsejable colocar barras cuelga bastidores sobre el baño en las que dejar descansar el bastidor extraído; en el tiempo de escurrido, tener en cuenta el posible riesgo de secado o de pasivación de la superficie de la pieza;
- insertar una bandeja de escurrido o una cuba de transferencia para retener el arrastre, en el caso de que entre las cubas adyacentes exista un espacio importante o cuando se tenga que cruzar un pasillo;
- insertar tapajuntas inclinadas hacia el baño entre las cubas de la línea; de esta manera, se evita la pérdida de baño al suelo al pasar de una cuba a otra; los tapajuntas deben ser de un material compatible con el baño de proceso a retornar, por ejemplo, PVC; con esta técnica, es factible reducir las pérdidas al suelo de productos por arrastre hasta un 50 %;

- de forma regular, inspeccionar y mantener los bastidores para detectar las fisuras o grietas que puedan retener solución de proceso; asimismo hay que asegurarse que el recubrimiento del bastidor sea hidrófobo (y que mantenga esa propiedad con el tiempo);
- retornar el exceso de solución de baño a su cuba mediante el uso de sistemas de enjuague por spray, niebla o aire; esto es factible para aquellos baños de proceso que tienen pérdidas de nivel de líquido por evaporación ( $t^a > 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); al aplicar este tipo de enjuague sobre el propio baño, conseguimos retornar buena parte del arrastre producido y mantenemos el nivel del baño; con esta medida, podemos reducir el arrastre hasta un 30-50 %, dependiendo de la temperatura de trabajo del baño; además, reducimos el riesgo de pasivación o secado de la pieza; en el caso de utilizar aire para recuperar el arrastre, controlar el posible problema de secado del líquido sobre la pieza o de pasivado o deterioro de la superficie tratada;
- el retorno de arrastre al baño, además de ser factible mediante los enjuagues por spray de agua o de aire, puede alcanzarse mediante la implantación de cubas de enjuague estancas, de recuperación (si el baño trabaja a una temperatura  $>40\text{ }^{\circ}\text{C}$  y tiene lugar la evaporación del mismo) o enjuagues tipo “ECO” (si la temperatura del baño es inferior a aquélla); ambos casos se describen con mayor detalle en el apartado correspondiente a la recuperación del arrastre y a los sistemas de enjuague;
- con los enjuagues de recuperación se consigue recuperar y, por tanto, reducir, hasta un 70 % del arrastre, en función de la temperatura del baño; en el caso de los enjuagues de tipo “ECO”, la reducción del arrastre es del 50 %.
- acordar con los clientes la fabricación de las piezas a tratar, para que éstas presenten los mínimos espacios en los que quede atrapada la solución de proceso o para que dispongan de orificios de escurrido;
- el tiempo de referencia de escurrido debe definirse para cada proceso en particular, teniendo en cuenta las limitaciones anteriormente citadas para algunos baños. Un valor de referencia comúnmente aceptado es 10 seg. Como valor de emisión asociado se estima que, pasar de un tiempo de escurrido de 3 seg. a 10 seg. puede reducir el valor de arrastre en un 40 %. Para evitar problemas de proceso, en pretratamientos ácidos o fuertemente alcalinos (decapados), o entre las operaciones de niquelado y cromado, se recomienda menos tiempo, y no alcanzar ese tiempo de escurrido.

La siguiente tabla recoge los valores medios de emisión, para un enjuague simple tras la implantación de medidas sobre bastidores, para los diferentes grupos de subprocesos:

Tipo de subproceso	Valores de emisión obtenidos en mg/l
Preparación de superficies (desengrase, decapado, activado, etc.).	Base $C_0$ ( $\text{Fe}^{3+}$ )= 30 g/l Valor emisión: $C_r(\text{Fe}^{3+})$ = 30-3 mg/l
Acabados multicapa (Cu, Ni, Cr, ...) y después de mayoría de baños.	Base $C_0$ ( $\text{Ni}^{2+}$ )= 10 g/l Valor emisión: $C_r(\text{Ni}^{2+})$ = 1-0,5 mg/l Base $C_0$ ( $\text{Zn}^{2+}$ )= 5 g/l Valor emisión: $C_r(\text{Zn}^{2+})$ = 0,5-0,25 mg/l
Pasivación crómica.	Base $C_0$ ( $\text{Cr}^{6+}$ )= 5 g/l Valor emisión: $C_r(\text{Cr}^{6+})$ = 2,5-1,25 mg/l
Fosfatación, anodizado, pavonado.	Base $C_0$ ( $\text{SO}_4^{2-}$ )= 200 g/l Valor emisión: $C_r(\text{SO}_4^{2-})$ = 50-20 mg/l

**Tabla 193. Valores medios de emisión para enjuague simple tras implantación medidas en bastidores**

CRITERIOS	MTD: MEDIDAS SOBRE BASTIDORES
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ahorro de materias primas por reducción de arrastre.</li> <li>▪ Reducción del consumo de agua de enjuague.</li> <li>▪ Menor concentración de contaminantes en las aguas de lavado.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Alargamiento del proceso de producción al incrementar los tiempos de escurrido.</li> <li>➤ En instalaciones manuales, dificultades para controlar los tiempos de escurrido.</li> <li>➤ Se requiere formación permanente del personal.</li> <li>➤ Posible pasivación o secado de piezas por tiempos de escurrido demasiado largos (sobre todo en pretratamientos ácidos y entre niquelado y cromado).</li> </ul>
Aplicabilidad	Aplicable a todos los baños de proceso, excepto en aquellos en que se dan problemas de pasivaciones o de secado de las piezas.
Grado de implantación	Muy frecuente - <b>frecuente</b> - poco frecuente - escaso
Inversión inicial	Alta - <b>media</b> <sup>(8)</sup> - baja - nula
Coste explotación	Alto - medio - bajo - <b>nulo</b>
Valor de emisión asociado	30 %-50 % reducción de arrastre (véase tabla 189) y caudal de enjuague asociado (335 - 51.250 m <sup>3</sup> /año). 30 %-50 % de reducción del volumen (335 - 51.250 m <sup>3</sup> /año) y de la concentración de las aguas residuales asociadas (véase tabla 189).

*Tabla 194. Tabla MTD's bastidores*

Aunque, como ya se ha dicho, en el anexo se facilita una metodología para establecer empíricamente el arrastre producido en cada caso, a continuación se dan unos valores de referencia. Estos valores de arrastre son medios; dependiendo mucho de la geometría de la pieza, del tiempo de escurrido, de su colocación en el bastidor, etc., como ya hemos visto, el volumen de arrastre variará mucho también, de ahí la importante necesidad de establecerlo empíricamente, para cada caso.

Valores de arrastre medios estándares, dependiendo de la pieza y del electrolito, son:

- superficies planas: 0,15-0,25 l/m<sup>2</sup>
- superficies contorneadas: 0,20-0,55 l/ m<sup>2</sup>

#### 4.7.2 Reducción de arrastre en procesos a tambor

Como medida de referencia, por término medio se considera que un tambor produce un arrastre 10 veces superior a un bastidor, por unidad de superficie tratada.

Al igual que ocurre en el caso de los bastidores, y más especialmente en este caso, en los tambores es fundamental diseñar y utilizar el tipo de tambor de acuerdo al tipo de piezas a tratar, favoreciendo su escurrido; por ello, es importante disponer de diferentes tipos de tambores para utilizarlos según el tipo de trabajo a desarrollar.

En el caso de operaciones a tambor, en las que el nivel de arrastre producido, como decimos es muy superior, se recomienda prevenirlo por una combinación de las siguientes técnicas:

<sup>8</sup> La inversión puede ser alta si se requiere de un nuevo diseño y fabricación de bastidores.

- asegurarse de que los bombos están contruidos con plástico liso hidrófobo y regularmente son inspeccionadas todas aquellas partes que puedan retener líquido del baño (sobretudo su interior así como los agujeros de escurrido);
- controlar que los bombos tengan los márgenes de los orificios con la suficiente área de sección y que el grueso de las paredes sea lo suficientemente delgado para minimizar los efectos por capilaridad; en realidad, habría que disponer de diferentes tipos de bombos, con el diámetro de los orificios de escurrido según el tamaño de las piezas a tratar;
- asegurarse de que los bombos presenten los orificios adecuadamente libres, evitando su obturación;
- controlar que disponen de la mayor proporción de agujeros para facilitar el escurrido, asegurando, eso sí, su resistencia mecánica;
- realizar un control y mantenimiento periódico del bombo, comprobando que se encuentra en buenas condiciones y se facilita el escurrido;
- al extraer el bombo del baño, hacer una extracción lenta para maximizar su escurrido;
- girar unos 90° el bombo intermitentemente y de forma inversa sobre el baño, una vez extraído, siempre y cuando el proceso lo permita;
- insertar, bien sea manual o automáticamente, una bandeja de escurrido o una cuba de transferencia para retener el arrastre en el caso de que entre las cubas adyacentes exista un espacio importante o cuando se tenga que cruzar un pasillo;
- insertar tapajuntas inclinadas hacia el baño entre las cubas de la línea; de esta manera, se evita la pérdida de baño al suelo; asegurarse de que el material de los tapajuntas es adecuado a las características químicas del baño a recoger;
- inclinar el bombo hacia el baño, si es posible y el proceso lo permite. No se conocen instalaciones en España. Se considera suficiente el resto de MTD's.

El tiempo de referencia para el escurrido también en este caso, debe definirse para cada proceso en particular, como ocurre para el caso de los bastidores. Como norma, eso sí, los tiempos de escurrido deben ser superiores a aquéllos ( $> 10$  seg.) y habrá que procurar hacer girar el tambor sobre el baño, en los dos sentidos de giro, siempre que el proceso lo permita.

A continuación, se dan unos valores de arrastre de referencia para bombos, dependiendo de la pieza y del electrolito:

- superficies planas y contorneadas: 0,05-0,10 l/kg.
- superficies cóncavas: 0,10-0,30 l/kg.

Al igual que inclinar el bombo hacia el baño es MTD, también lo es, si es posible y el proceso lo permite, girar el tambor sobre el baño unos segundos, lo cual supone un coste muy inferior.

En este caso, los valores asociados de emisión, para los diferentes subprocesos, son:

Tipo de subproceso	Valores de emisión obtenidos en mg/l
Preparación de superficies (desengrase, decapado, activado, etc.).	Base $C_0$ ( $Fe^{3+}$ )= 30 g/l Valor emisión: $C_r(Fe^{3+})$ = 36-4 mg/l
Acabados multicapa (Cu, Ni, Cr, ...) y después de mayoría de baños.	Base $C_0$ ( $Ni^{2+}$ )= 10 g/l Valor emisión: $C_r(Ni^{2+})$ =1,3-0,6 mg/l Base $C_0$ ( $Zn^{2+}$ )= 5 g/l Valor emisión: $C_r(Zn^{2+})$ = 0,6-0,3 mg/l
Pasivación crómica.	Base $C_0$ ( $Cr^{6+}$ )= 5 g/l Valor emisión: $C_r(Cr^{6+})$ =3-1,6mg/l
Fosfatación, anodizado, pavonado.	Base $C_0$ ( $SO_4^{2-}$ )= 200 g/l Valor emisión: $C_r(SO_4^{2-})$ = 60-24 mg/l

**Tabla 195. Valores medios de emisión para enjuague simple tras implantación medidas en bombo**



CRITERIOS	MTD: MEDIDAS SOBRE BOMBO
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ahorro de materias primas por reducción de arrastre.</li> <li>▪ Reducción del consumo de agua de enjuague.</li> <li>▪ Menor concentración de contaminantes en las aguas de lavado.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Alargamiento del proceso de producción al incrementar los tiempos de escurrido.</li> <li>➢ En instalaciones manuales, dificultades para controlar los tiempos de escurrido.</li> <li>➢ Se requiere formación permanente del personal.</li> <li>➢ Posible pasivación o secado de piezas por tiempos de escurrido demasiado largos (sobre todo en pretratamientos ácidos y entre niquelado y cromado).</li> </ul>
Aplicabilidad	Aplicable a todos los baños de proceso, excepto en aquellos en que se dan problemas de pasivaciones o de secado de las piezas.
Grado de implantación	Muy frecuente - <b>frecuente</b> - poco frecuente - escaso
Inversión inicial	Alta - <b>media</b> <sup>(5)</sup> - baja - nula
Coste explotación	Alto - medio - bajo - <b>nulo</b>
Valor de emisión asociado	20-30 % reducción de arrastre (véase tabla 189) y caudal de enjuague asociado (201 - 30.750 m <sup>3</sup> /año). 20-30 % de reducción del volumen (201 - 30.750 m <sup>3</sup> /año) y de la concentración de las aguas residuales asociadas (véase tabla 189).

Tabla 196. Tabla MTD's bombos

## 4.8 TÉCNICAS DE ENJUAGUE

Como se ha dicho en repetidas ocasiones, las necesidades de enjuague están directamente relacionadas con el nivel de arrastre producido por las piezas al pasar de una cuba a otra. En esencia, como ya se ha mencionado, se enjuaga para evitar la contaminación cruzada entre baños y para evitar la acción prolongada de los electrolitos sobre la superficie de las piezas, lo que supondría su deterioro o pasivación.

Por ello si, como se ha dicho, el arrastre es un concepto fundamental a tener en cuenta por su generación de emisiones contaminantes, el enjuague (o la necesidad de lavado) no lo es menos. Los objetivos en cuanto a las alternativas de enjuague son, por tanto, dos:

- Controlar el arrastre de baño producido a los enjuagues.
- Minimizar el consumo de agua.

Tal y como venimos diciendo, existe una relación directa entre arrastre y caudal de enjuague (o, lo que es lo mismo, necesidad o calidad de enjuague); esto es, cuantas veces hay que diluir en un enjuague determinada especie química de un baño para evitar la contaminación de otros baños o su acción sobre la superficie de la pieza. Como hemos visto, a esa necesidad de enjuague la denominamos, entre otros, "Razón de dilución" y la hemos designado por Rd. Entre los diversos factores a tener en cuenta, relacionados en un enjuague, cabe destacar los siguientes:

- Q= caudal de agua de enjuague (l/h).
- S= superficie tratada (dm<sup>2</sup>/h).
- q= arrastre por unidad de superficie o tiempo (l/m<sup>2</sup> ó l/h).
- C<sub>o</sub>= concentración del baño de proceso (g/l).
- C<sub>r</sub>= concentración final máxima aceptable en el enjuague (g/l).
- K= constante de rendimiento de enjuague.

<sup>9</sup> La inversión puede ser alta si se requiere de un nuevo diseño y fabricación de bastidores.

Con todos estos factores, las relaciones que se establecen en cualquier operación de enjuague son:

$$Q = K \frac{S \square q \square C_0}{C_r} = K \square S \square q \square \frac{C_0}{C_r}$$

A efectos prácticos, podemos suponer que la constante de rendimiento de enjuague es 1 y referir la expresión a unidad de superficie tratada; de esta manera, K y S quedan incorporadas en la expresión. Estas relaciones, las hemos definido en el capítulo correspondiente a la descripción del consumo de agua, según la siguiente expresión:

$$Rd = C_0 / C_r = Q / q$$

donde:

Rd = razón de dilución (calidad de enjuague requerida) es constante para cada caso

De todos estos factores, son invariables (constantes) la concentración inicial del baño y la razón de dilución. Los otros parámetros (arrastre, concentración media en el enjuague y caudal de enjuague) son variables (van a depender, por ejemplo, del trabajo realizado) y también están interrelacionados.

La cuestión básica de todo esto es que el arrastre (q) sea eliminado de la cuba de enjuague por un caudal de agua (Q) que evite que la razón de dilución (Rd) esté por debajo de su nivel adecuado.

Por tanto, si tenemos que q es el caudal de arrastre y Q es el caudal de enjuague, podemos afirmar que:

- $q C_0$  es la cantidad de productos que entran en el enjuague con el arrastre, y
- $Q C_r$  es la cantidad evacuada por el enjuague que se convierte en agua residual

Por tanto, al tratarse de un sistema en equilibrio dinámico, tenemos que:  $q C_0 = Q C_r$

Es decir:

$$Q = q C_0 / C_r = q Rd \square Rd = Q / q$$

Q (caudal de enjuague) = q (arrastre) \* Rd (razón de dilución)

Razón de dilución o calidad de enjuague (Rd) = Caudal de enjuague (Q) / arrastre (q).

La consecuencia –importante– que se deriva de todo esto es que aumentar el caudal de enjuague no es el único medio disponible para mejorar la calidad del enjuague. También se consigue reducir el caudal de enjuague disminuyendo el arrastre.

De hecho, debemos definir un enjuague eficiente aquel en el que se lava respetando las calidades de enjuague definidas o impuestas por el proceso, con la mínima cantidad de agua (independientemente de límites en su consumo).

Por tanto, técnicamente, podemos reducir el consumo de agua, manteniendo el mismo nivel de calidad de enjuague (Rd), es decir de dilución, por dos vías:

- disminución del caudal de arrastre (q);
- disminución del caudal de enjuague (Q) modificando la estructura del sistema de enjuague.



La calidad de enjuague ( $R_d$ ) es inversamente proporcional a la concentración del baño y a la carga de trabajo procesada (arrastre); si mantenemos el caudal de enjuague constante, cuanto más concentrado el baño, como consecuencia del arrastre, menor calidad de enjuague y, cuanto más carga de trabajo y/o superficie tratada, también por el mismo motivo, se reduce la calidad del enjuague. Si consideramos que la composición y concentración del baño es constante, la única variable que afectará a la calidad del enjuague es la carga de trabajo (geometría de las piezas, prácticas profesionales, etc.), como consecuencia del arrastre producido.

Por ello, para mantener la calidad de enjuague, deberá ajustarse el caudal de enjuague de forma adecuada, según el proceso desarrollado, esto es, según el arrastre producido. En instalaciones que funcionan para terceros, con series predominantemente cortas, este aspecto es especialmente difícil de conseguir aunque no menos importante.

Es fundamental, por ello, ser capaces de calcular la concentración de contaminantes máxima admisible en una cuba de enjuague ya que ello determinará la efectividad de la operación de enjuague (en el anexo se detallan algunos sistemas para determinar el caudal de enjuague en función de la razón de dilución o calidad de enjuague).

Por este motivo, las tablas que existen sobre calidad de enjuague y caudales necesarios para cada grupo de procesos, facilitan márgenes de calidad muy amplios; lo ideal, sería conseguir monitorizar en continuo las necesidades de agua, en función de la evolución en la calidad de enjuague, por ejemplo, controlando la conductividad, los cloruros, algún metal, etc., regulando automáticamente la entrada de agua según un valor prefijado. Pero esto no siempre es posible, teniendo que regularse el consumo de agua en función de las necesidades, según la experiencia acumulada.

De todo esto, lo importante es:

- establecer, empíricamente, los diversos valores de arrastre producidos según las piezas tratadas mayormente,
- determinar la calidad de enjuague necesaria para cada operación de lavado
- ajustar el caudal de enjuague según lo anterior, con lo cual éste será variable, en función del arrastre producido,
- implantar, en la medida de lo posible, estructuras y sistemas de enjuague que reduzcan el caudal necesario, siempre y cuando no supongan un incremento en la concentración de determinadas sales o de la conductividad del efluente vertido.

En ocasiones, implantar estructuras de enjuague mediante múltiples cubas, no será factible por diversos aspectos:

- falta de suficiente espacio en la línea, o en la nave
- mayor alargamiento del tiempo del proceso, con la consiguiente pérdida de producción, aspecto especialmente relevante en líneas manuales
- problemas de pasivación por exceso de lavado en según qué baños
- problemas de conductividad en el efluente final vertido, ya que la primera posición de enjuague, la que se vierte, alcanzará mayor concentración que las posteriores. En estos casos, para reducir el consumo de agua es preferible reducir el arrastre como medida prioritaria.

La siguiente tabla recoge los valores medios de calidad de enjuague ( $R_d$ ) para los diferentes grupos de subprocesos si bien para determinados casos los valores pueden diferir de los que se citan a continuación, debiendo recalcularse consecuentemente los valores de calidad de enjuague obtenidos, teniendo en cuenta, además, la concentración inicial del baño de proceso:

Tipo de proceso	Valor medio $R_d = C_0/C_r$	Valores de calidad de enjuague ( $C_r$ ) obtenidos en mg/l
Preparación de superficies (desengrase, decapado, activado, etc.)	500-5000	Base $C_0$ ( $Fe^{3+}$ )= 30 g/l $C_r$ ( $Fe^{3+}$ )= 60-6 mg/l
Acabados multicapa (Cu, Ni, Cr, ...) y después de mayoría de baños	5000-10000	Base $C_0$ ( $Ni^{2+}$ )= 10 g/l $C_r$ ( $Ni^{2+}$ )= 2-1 mg/l Base $C_0$ ( $Zn^{2+}$ )= 5 g/l $C_r$ ( $Zn^{2+}$ )= 1-0,5 mg/l
Pasivación crómica	1000-2000	Base $C_0$ ( $Cr^{6+}$ )= 5 g/l $C_r$ ( $Cr^{6+}$ )= 5-2,5 mg/l
Fosfatación, anodizado, pavonado	2000-5000	Base $C_0$ ( $SO_4^{2-}$ )= 200 g/l $C_r$ ( $SO_4^{2-}$ )= 100-40 mg/l
Enjuagues finales críticos	> 10000	Conductividad < 5 $\mu S/cm$

**Tabla 197. Calidad enjuague**

donde:

$C_0$ : concentración inicial en el baño.

$C_r$ : concentración final en el enjuague (= Valor de emisión asociado).

Veamos, a continuación, cómo se puede reducir el consumo de agua de enjuague, optimizando el sistema de cubas de lavado. Para ello, como punto de referencia, es necesario establecer las condiciones que se dan en un enjuague simple (una única cuba de lavado después de un baño de proceso).

En todas las fórmulas que se exponen a continuación, se supone que la mezcla del arrastre en el agua es completa y prácticamente instantánea (aspecto éste que no siempre es cierto), por lo que, en todos los casos <sup>10</sup>, se recomienda:

- agitación vigorosa del enjuague con aire, si no provoca excesiva espuma del arrastre de los tensioactivos de la cuba precedente;
- introducir el agua limpia por el fondo de la cuba;
- fijar la salida del agua sucia en el extremo opuesto al de la entrada.

Como venimos indicando repetidamente debido a su importancia, un aspecto muy significativo a tener en cuenta es que, reducir el consumo de agua de proceso mediante la optimización de los sistemas de enjuague implica, forzosamente, un aumento de la concentración en sales de difícil precipitación (y, por tanto, de la conductividad) en el efluente final. Por este motivo, será necesario estudiar en cada caso concreto las posibilidades de reducción del caudal en relación a los niveles de vertido para las diferentes sales y conductividad. En caso necesario, deberá optarse por otras técnicas para reducir el consumo de agua, sin que ello suponga un incremento de la concentración de sales en el efluente generado, como pueden ser las técnicas de reducción o recuperación del arrastre.

Veamos, a continuación, las diversas técnicas de enjuague disponibles y su eficacia en cuanto a la reducción del consumo de agua. Los cálculos que se aportan a continuación son teóricos para un determinado tipo de piezas, suponiéndose unos valores de arrastre y razón de dilución que no tiene porqué coincidir con la realidad de cada empresa.

<sup>10</sup> Ya se ha dicho anteriormente que, si la entrada y salida de agua de la cuba están a más de 4 metros de distancia, esta medida no es necesaria debido al tiempo de residencia del agua en la cuba de enjuague.

#### 4.8.1 Enjuague simple

En este caso, como ya hemos visto, el caudal de agua necesario para mantener determinada razón de dilución viene expresado por:

$$Q = qRd$$

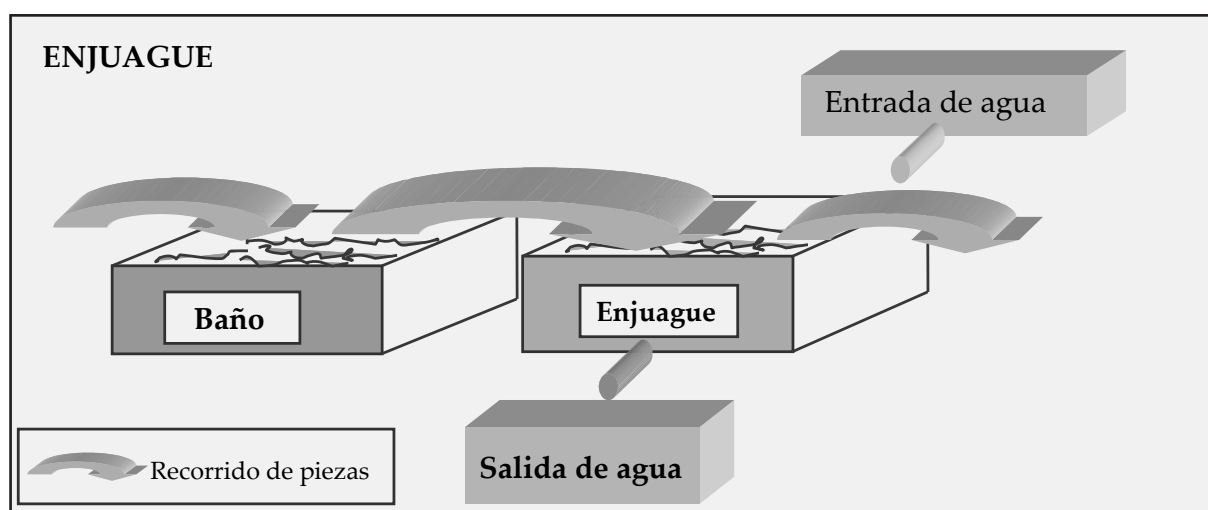
donde:

Q = caudal de agua de enjuague (l/h).

q = arrastre (l/h).

Rd = razón de dilución (calidad de enjuague requerida).

Con este sistema de enjuague, en general, se requieren grandes caudales de enjuague para mantener la razón de dilución. Más adelante, se detalla una tabla comparativa con los caudales necesarios en función del sistema de enjuague.



*Ilustración 33. Enjuague simple*

La siguiente tabla recoge los valores medios de emisión, para enjuagues simples, para diferentes grupos de subprocesos:

Tipo de subproceso	Valores de emisión obtenidos en mg/l
Preparación de superficies (desengrase, decapado, activado, etc.).	Base $C_0$ ( $Fe^{3+}$ )= 30 g/l Valor: $C_r$ ( $Fe^{3+}$ )= 60-6 mg/l
Acabados multicapa (Cu, Ni, Cr, ...) y después de mayoría de baños.	Base $C_0$ ( $Ni^{2+}$ )= 10 g/l Valor: $C_r$ ( $Ni^{2+}$ )= 2-1 mg/l Base $C_0$ ( $Zn^{2+}$ )= 5 g/l Valor: $C_r$ ( $Zn^{2+}$ )= 1-0,5 mg/l
Pasivación crómica.	Base $C_0$ ( $Cr^{6+}$ )= 5 g/l Valor: $C_r$ ( $Cr^{6+}$ )= 5-2,5 mg/l
Fosfatación, anodizado, pavonado.	Base $C_0$ ( $SO_4^{2-}$ )= 200 g/l Valor: $C_r$ ( $SO_4^{2-}$ )= 100-40 mg/l

*Tabla 198. Valores medios de emisión para enjuague simple*

#### 4.8.2 Enjuague múltiple en cascada a contracorriente

Los sistemas de enjuague múltiples son los más adecuados para reducir el consumo de agua, manteniendo la calidad de enjuague requerida. Valores de reducción en el consumo de agua, respecto a enjuagues simples, del orden del 95 % o superiores, son fácilmente alcanzables con esta técnica.

Entre los diferentes sistemas múltiples, son más aconsejables aquellos que funcionan en cascada a contracorriente, tal y como veremos a continuación.

El sistema consiste en hacer entrar agua limpia por la última posición del enjuague y hacerla pasar en cascada hasta la primera cuba, desde donde el agua se vierte (o, si es factible, se recupera devolviéndola al baño de proceso para compensar las pérdidas por evaporación). El sentido de las piezas es contrario al de la entrada de agua; por ello, el sistema se denomina “en cascada a contracorriente”.

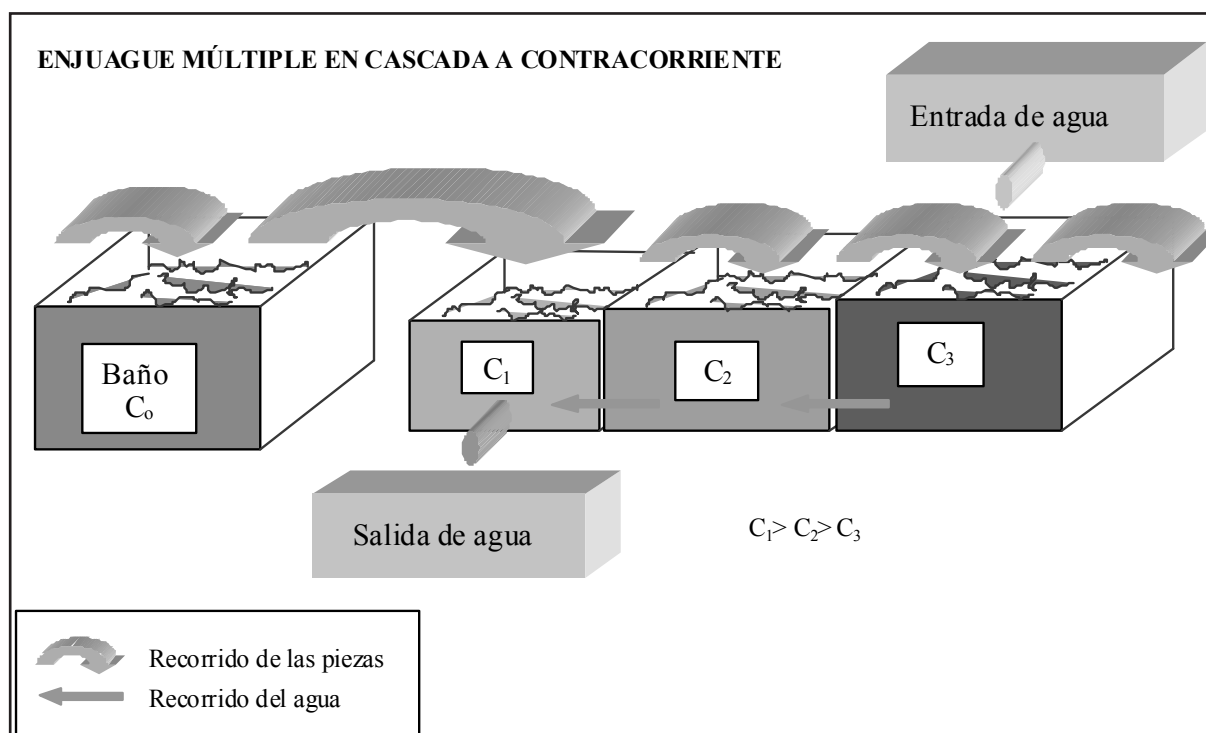
En este caso, el caudal de agua necesario viene dado por la siguiente expresión:

$$Q = q^n \sqrt[n]{Rd}$$

donde n corresponde al número de cubas conectadas en el sistema.

Como puede deducirse de aplicar la expresión, el caudal de agua se reduce en picado, a medida que se incrementa el número de cubas interconectadas.

El esquema de funcionamiento es el siguiente:



*Ilustración 34. Enjuague múltiple en cascada a contracorriente*

En la tabla siguiente, a modo de ejemplo comparativo, se facilitan algunos consumos de agua, en función del número de cubas conectadas en cascada a contracorriente:

Sistema de enjuague	Caudal de enjuague Q (l/h)	Porcentaje reducción caudal respecto enjuague simple (%)
Simple	2.000	-
Doble en cascada	44	97,8
Triple en cascada	12	99,4
Cuádruplo en cascada	5,7	99,7

*Tabla 199. Consumo agua-enjuague*

Suponiendo:

arrastre (q) = 1 l/h.

razón de dilución (Rd) = 2000.

Como puede deducirse de la tabla, en el caso de enjuagues múltiples en cascada a contracorriente, el caudal de enjuague se reduce drásticamente entre la primera y segunda posición de enjuague. Con lo que, habitualmente, se consiguen suficientes reducciones del caudal de enjuague con solo dos posiciones de lavado.

Con cubas adicionales, esta reducción no es tan importante pero puede ser necesaria para aquellos casos en los que la primera posición de enjuague se retorne al baño, como medida de recuperación del arrastre, o para baños de proceso con una elevada viscosidad (p.e. cromado). Debido a las necesidades de espacio que el sistema requiere y a la mayor duración del proceso productivo, sobre todo en instalaciones manuales, no es muy habitual este sistema con más de 2-3 cubas de enjuague.

El retorno del enjuague al baño de proceso es aplicable, como ya se ha visto anteriormente, si las pérdidas por evaporación del baño pueden ser compensadas por las aportaciones del primer enjuague. Para poder alcanzar una tecnología de este tipo, tendente hacia un vertido cero en esas posiciones de enjuague, es fundamental estudiar, caso por caso:

- el rango de evaporación del baño y las posibilidades de aumentarlo;
- la máxima calidad de enjuague requerida (y, por tanto, el caudal de renovación), ya que estaremos limitados por el factor anterior;
- las posibilidades reales de ubicar múltiples cubas y su efecto sobre la producción, sobre todo en líneas manuales.

En la mayoría de los casos, como decimos, debido al porcentaje de reducción que se obtiene sobre el caudal de agua, es suficiente estructuras de enjuagues dobles -o triples-.

A continuación, se facilitan algunos ejemplos estándar de calidad de enjuague y de caudales de agua, por posición de enjuague; estos caudales se detallan según la estructura de enjuague de la línea:

Tipo de subproceso	Rd (Co/Cr)	Caudal de agua según sistema de enjuague (en l/h)		
		Simple	Doble	Triple
Desengrase	500-1.000	500-1.000	22-32	8-10
Decapado	1.000-2.000	1.000-2.000	32-45	10-13
Zincado cianurado	5.000-10.000	5.000-10.000	71-100	17-22
Zincado sin cianuro	1.000-5.000	1.000-5.000	32-71	10-17
Acabados multicapa sin CN <sup>-</sup>	2.000-10.000	2.000-10.000	45-100	13-22
Acabados multicapa con CN <sup>-</sup>	5.000-10.000	5.000-10.000	71-100	17-22
Cromado decorativo	10.000-50.000	10.000-50.000	100-224	22-37
Pasivado crómico	1.000-2.000	1.000-2.000	32-45	10-13
Conversión de superficie	2.000-5.000	2.000-5.000	45-71	13-17
Enjuagues finales críticos	10.000-50.000	10.000-50.000	100-224	22-37

**Tabla 200. Valores estándar calidad enjuague**

Suponiendo:

arrastre estándar (q): 0,15 l/m<sup>2</sup>.

producción: 6,7 m<sup>2</sup>/h.

arrastre producido (q'): 1 l/h (arrastre por unidad de tiempo según producción).

Si estos mismos valores de producción y arrastre los referimos a consumo de agua por metro cuadrado procesado, para este caso concreto, tendremos:

Tipo de subproceso	Rd (Co/Cr)	Caudal de agua según sistema de enjuague (en l/m <sup>2</sup> )		
		Simple	Doble	Triple
Desengrase	500-1.000	75-150	3-5	1-2
Decapado	1.000-2.000	150-300	5-7	2
Zincado cianurado	5.000-10.000	750-1.500	11-15	3-4
Zincado sin cianuro	1.000-5.000	150-750	5-11	2-3
Acabados multicapa sin CN <sup>-</sup>	2.000-10.000	300-1.500	7-15	2-4
Acabados multicapa con CN <sup>-</sup>	5.000-10.000	750-1.500	11-15	3-4
Cromado decorativo	10.000-50.000	1.500-7.500	15-34	4-6
Pasivado crómico	1.000-2.000	150-300	5-7	2
Conversión de superficie	2.000-5.000	300-750	7-11	2-3
Enjuagues finales críticos	10.000-50.000	1.500-7.500	15-34	4-6
<b>Valores medios</b>	<b>3.750-14.500</b>	<b>563-2.175</b>	<b>8-15</b>	<b>3-4</b>

**Tabla 201. Consumo agua-producción**

La siguiente tabla recoge los valores medios de emisión, para enjuagues múltiples en cascada, para los diferentes grupos de subprocesos:

Tipo de subproceso	Valores de emisión obtenidos en mg/l para enjuagues dobles	Valores de emisión obtenidos en mg/l para enjuagues triples
Preparación de superficies (desengrase, decapado, activado, etc.).	Base $C_0$ ( $Fe^{3+}$ )= 30 g/l Valor: $C_r$ ( $Fe^{3+}$ )= 600-60 mg/l	Base $C_0$ ( $Fe^{3+}$ )= 30 g/l Valor: $C_r$ ( $Fe^{3+}$ )= 6000-600 mg/l
Acabados multicapa (Cu, Ni, Cr...) y después de mayoría de baños.	Base $C_0$ ( $Ni^{2+}$ )= 10 g/l Valor: $C_r$ ( $Ni^{2+}$ )= 20-10 mg/l Base $C_0$ ( $Zn^{2+}$ )= 5 g/l Valor: $C_r$ ( $Zn^{2+}$ )= 10-5 mg/l	Base $C_0$ ( $Ni^{2+}$ )= 10 g/l Valor: $C_r$ ( $Ni^{2+}$ )= 200-100 mg/l Base $C_0$ ( $Zn^{2+}$ )= 5 g/l Valor: $C_r$ ( $Zn^{2+}$ )= 100-50 mg/l
Pasivación crómica.	Base $C_0$ ( $Cr^{6+}$ )= 5 g/l Valor: $C_r$ ( $Cr^{6+}$ )= 50-25 mg/l	Base $C_0$ ( $Cr^{6+}$ )= 5 g/l Valor: $C_r$ ( $Cr^{6+}$ )= 500-250 mg/l
Fosfatación, anodizado, pavonado.	Base $C_0$ ( $SO_4^{2-}$ )= 200 g/l Valor: $C_r$ ( $SO_4^{2-}$ )= 1000-400 mg/l	Base $C_0$ ( $SO_4^{2-}$ )= 200 g/l Valor: $C_r$ ( $SO_4^{2-}$ )= 10000-4000 mg/l

*Tabla 202. Valores medios de emisión para enjuagues múltiples*

Como conclusión, podemos establecer que, en general, los sistemas de enjuague simples tienen unas elevadas necesidades de consumo de agua mientras que, ese consumo se reduce extraordinariamente, para los sistemas de enjuague doble y triple. En contrapartida, estos sistemas de enjuague incrementan la concentración del efluente generado.

Como que el caudal de arrastre ( $q$ ) variará cada vez con el tipo de piezas a procesar, como ya se ha dicho, siendo este aspecto de especial importancia cuando se trabaja para terceros por la gran variedad de piezas a tratar, el sistema se encuentra con la limitación del conocimiento del arrastre concreto; por ello, en la mayoría de instalaciones, puede ajustarse el caudal de renovación con un cierto margen de maniobra, para amortiguar los diferentes caudales de arrastre que se producen.

Es importante recordar que, con el sistema de enjuagues en cascada a contracorriente, se consigue reducir el consumo de agua manteniendo la misma calidad de enjuague ( $R_d$ ). En ocasiones, encontramos instalaciones con este tipo de estructuras de enjuague y, en contrapartida, con caudales de renovación muy superiores a los necesarios, siendo más cercanos a los de un enjuague simple.

Otros aspecto de mucha importancia para el sector, en relación a estas técnicas es que, con estos sistemas de enjuague se consigue reducir mucho el caudal de enjuague y, en contrapartida, se puede incrementar la conductividad del efluente; esto es así porque, por definición, se mantiene constante la calidad del enjuague de la última posición de enjuague conectada, con lo que las posiciones anteriores tienen aumentada su concentración con respecto a un enjuague simple; esto es, la concentración en sales solubles de difícil precipitación y la conductividad del vertido son incrementadas.

Otro sistema de enjuagues múltiples que existe es el enjuague múltiple en paralelo; en este caso el espacio ocupado por las cubas es el mismo al caso descrito y los caudales de enjuague son mayores.



CRITERIOS	MTD: ENJUAGUE MÚLTIPLE A CONTRACORRIENTE
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Reducción del consumo de agua de enjuague.</li> <li>▪ Se incrementa el tiempo de contacto entre la superficie a lavar y el agua, con lo que se mejora la eficacia del enjuague.</li> <li>▪ Menor volumen de aguas residuales.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Es necesario disponer de espacio para ubicar las cubas adicionales.</li> <li>➤ Provoca un cierto alargamiento del proceso productivo.</li> <li>➤ Provoca un incremento del valor de emisión de sales en el primer enjuague y, en consecuencia, de determinadas sales solubles y/o de la conductividad en el efluente final depurado.</li> </ul>
Aplicabilidad	Puede emplearse en cualquier tipo de enjuague excepto en aquellos casos en los que, un exceso de lavado, puede ocasionar problemas sobre la superficie de la pieza (p.e. de pasivado).
Grado de implantación	<b>Muy frecuente</b> - frecuente - poco frecuente - escaso
Inversión inicial	Alta - <b>media</b> - baja - nula
Coste explotación	Alto - medio - bajo - <b>nulo</b>
Valor de emisión asociado	<p>&gt; 97 % reducción del caudal de enjuague asociado y del volumen asociado de aguas residuales (20,1 - 3.075 m<sup>3</sup>/año).</p> <p>Incremento de la concentración de los componentes en el agua residual generada respecto enjuague simple (véase tabla anterior).</p>

*Tabla 203. Tabla MTD's enjuague múltiple contracorriente*

#### 4.8.3 Enjuague químico

Otra técnica empleada en situaciones muy específicas es la del enjuague químico. La técnica consiste en combinar el proceso de lavado de la pieza y, a la vez, el tratamiento químico de algún componente que llegue desde el baño por efecto del arrastre. De esta manera, además de realizar un primer enjuague de la pieza, se ayuda a tratar algún contaminante antes de que llegue a la planta de depuración de aguas. Tras el proceso de enjuague químico, puede ser necesario realizar otra operación de lavado antes de entrar en un nuevo baño. Algunos ejemplos de este tipo de enjuague los encontramos en:

- enjuagues con hipoclorito sódico para realizar una pre-oxidación de cianuros;
- enjuagues con bisulfito (o hidrosulfito) sódico, para reducir el cromo hexavalente en baños de cromado;

Evidentemente, a pesar del enjuague químico, será necesario el tratamiento posterior de los contaminantes en planta depuradora; la aplicación de este tipo de enjuague deberá estudiarse muy en detalle, no sólo teniendo en cuenta los componentes a tratar procedentes del baño previo, sino también el grado de compatibilidad de dicho tratamiento con las características del baño posterior, ya que las necesidades de enjuague podrían ser muy importantes.

Esta técnica no implica ningún valor de emisión asociado, al tratarse de un enjuague estático.

#### 4.8.4 Enjuague estático

El sistema consiste en ubicar uno o más enjuagues estáticos después del baño, esto es, sin aportación en continuo de agua; periódicamente, (se recomienda diariamente) debe procederse a



vaciar la primera posición de enjuague y rellenarla con el contenido de la segunda y ésta con la de la tercera, y así sucesivamente. El volumen vaciado del primer enjuague, el más concentrado, se almacena en un depósito y, si es posible, puede emplearse para compensar las pérdidas por evaporación del baño (si éste trabaja a  $> 40^{\circ}\text{C}$ ).

Debido a que retiene buena parte del arrastre del baño de proceso, además de reducir el consumo de agua en enjuagues posteriores, permite la recuperación del arrastre. Por lo general, mediante esta técnica, el valor de emisión asociado a la reducción del arrastre se sitúa alrededor del 70 %, dependiendo de la capacidad de devolución de líquido recuperado al baño original.

Los valores de concentración que se alcanzan con este enjuague, dependiendo de la temperatura de evaporación del baño, suelen situarse entre el 10-20 % de la concentración del baño. Ello se traduce, en unas necesidades de consumo de agua del enjuague siguiente del orden del 80 % inferiores (1/5) a las que habría sin la cuba de recuperación. Esta técnica es especialmente recomendada cuando, la implantación de enjuagues múltiples en cascada, puede suponer un incremento excesivo de la concentración de sales de difícil precipitación en el efluente vertido y, por tanto, un incremento excesivo de la conductividad.

Esta recuperación del arrastre, será superior si, como hemos dicho, la evaporación del baño es mayor (el baño trabaja a mayor temperatura) o, si hay más de un enjuague estanco.

En este caso, la expresión que relaciona los diversos aspectos implicados es:

$$C_r = C_0 \left[ 1 - \left[ 1 + \frac{q}{V} \right]^n \right]$$

donde:

$q$ = arrastre por unidad de superficie ( $\text{l/m}^2$ ).

$C_0$ = concentración del baño de proceso ( $\text{g/l}$ ).

$C_r$ = concentración final máxima aceptable en el enjuague ( $\text{g/l}$ ).

$V$ = volumen de la cuba ( $\text{l}$ ).

De esta manera, también podemos aplicar la expresión para determinar la calidad de enjuague aceptable ( $R_d$ ):

$$R_d = \frac{C_0}{C_r} = \frac{1}{1 - \left[ 1 + \frac{q}{V} \right]^n}$$

En la tabla siguiente se expone un ejemplo comparativo de la utilización de un enjuague simple, estanco de recuperación + simple y doble estanco + simple:

Sistema de enjuague	Caudal de enjuague $Q$ ( $\text{l/h}$ )	Porcentaje reducción caudal respecto enjuague simple (%)
Simple.	10.000	-
Enjuague estanco + enjuague simple.	2.000	80
Doble enjuague estanco + sencillo.	400	96

**Tabla 204. Comparación consumo agua**

Suponiendo:

arrastre ( $q$ ) = 10  $\text{l/h}$

razón de dilución ( $R_d$ ) = 1000

Este sistema, a diferencia del anterior, tiene el inconveniente que va empeorando progresivamente la calidad de los enjuagues, hasta que se produce el vaciado del primero y el trasvase y reposición con agua limpia del último. Por ello, se recomienda realizar esta operación diariamente o, mejor aún, de forma automática en continuo.

De hecho, la concentración de equilibrio que se alcanza al cabo del tiempo viene dada por:

$$C_r = C_e = \frac{q \cdot S \cdot C_0}{Q_e + (q \cdot S)}$$

donde:

$C_r = C_e$  = concentración de equilibrio (g/l).

$q$  = arrastre (l/h).

$S$  = superficie tratada (m<sup>2</sup>/h).

$Q_e$  = caudal de agua que se aporta a la cuba (l/h) por pérdidas por evaporación.

$C_0$  = concentración del baño (g/l).

Al tratarse de un enjuague sin renovación del agua, es importante aplicar algún tipo de agitación del agua para mejorar la eficacia de lavado; esta medida no es necesaria para instalaciones a tambor, en los que el movimiento del agua es producido por el propio tambor al entrar en la cuba.

A diferencia del enjuague múltiple en cascada, en el que existe un vertido de agua, el uso de enjuagues estancos de recuperación también permite reducir mucho el caudal de enjuague (aunque no tanto) y, en contrapartida, no produce aumentos de concentración en las sales o conductividad del efluente; esto es debido a que, además de reducir el caudal de enjuague, este tipo de lavado reduce mucho el caudal de arrastre, siendo éste el responsable de la aportación de contaminantes (y de sales) al agua de lavado. Como se ha dicho, una limitación de este tipo de enjuagues son aquellos baños en los que la evaporación no es significativa.

Como ya se ha dicho anteriormente, todos los sistemas y técnicas que se traduzcan en una reducción o recuperación del arrastre, suponen un mayor control y mantenimiento del baño.

La siguiente tabla recoge los valores medios de emisión, para un enjuague simple posterior al enjuague de recuperación, para los diferentes grupos de subprocesos:

Tipo de subproceso	Valores de emisión obtenidos en mg/l
Preparación de superficies (desengrase, decapado, activado, etc.).	Base $C_0$ ( $\text{Fe}^{3+}$ ) = 30 g/l Valor: $C_r$ ( $\text{Fe}^{3+}$ ) = 18-1,8 mg/l
Acabados multicapa (Cu, Ni, Cr, ...) y después de mayoría de baños.	Base $C_0$ ( $\text{Ni}^{2+}$ ) = 10 g/l Valor: $C_r$ ( $\text{Ni}^{2+}$ ) = 0,6-0,3 mg/l Base $C_0$ ( $\text{Zn}^{2+}$ ) = 5 g/l Valor: $C_r$ ( $\text{Zn}^{2+}$ ) = 0,3-0,15 mg/l
Pasivación crómica.	Base $C_0$ ( $\text{Cr}^{6+}$ ) = 5 g/l Valor: $C_r$ ( $\text{Cr}^{6+}$ ) = 1,5-0,75 mg/l
Fosfatación, anodizado, pavonado.	Base $C_0$ ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) = 200 g/l Valor: $C_r$ ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) = 30-12 mg/l

*Tabla 205. Valores medios de emisión para enjuague simple posterior a enjuague recuperación*

CRITERIOS	MTD: ENJUAGUE ESTÁTICO CON RECUPERACIÓN
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Reducción del consumo de materias primas, al permitir la recuperación del arrastre.</li> <li>▪ Reducción del consumo de agua de enjuague.</li> <li>▪ No afecta sobre las sales solubles o la conductividad del efluente depurado sino que las disminuye.</li> <li>▪ Menor volumen de aguas residuales.</li> <li>▪ Menor cantidad de lodos de depuración de aguas residuales.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Es necesario disponer de espacio para ubicar las cubas adicionales.</li> <li>➤ Provoca un cierto alargamiento del proceso productivo.</li> <li>➤ El retorno de la solución con las aguas de recuperación puede provocar la contaminación del baño, requiriéndose un mayor nivel de control y mantenimiento del mismo.</li> </ul>
Aplicabilidad	Puede emplearse en cualquier tipo de proceso siempre y cuando el baño trabaje a cierta temperatura ( $> 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) para permitir la recuperación del arrastre.
Grado de implantación	<b>Muy frecuente</b> - frecuente - poco frecuente - escaso
Inversión inicial	Alta - media - <b>baja</b> - nula
Coste explotación	Alto - medio - bajo - <b>nulo</b>
Valor de emisión asociado	70 % reducción del arrastre asociado (véase tabla anterior) 80 % reducción caudal de enjuague asociado (134 - 20.500 m <sup>3</sup> /año). Reducción del volumen (134 - 20.500 m <sup>3</sup> /año) y de la concentración de las aguas residuales asociadas (véase tabla anterior).

*Tabla 206. Tabla MTD's enjuague estático recuperación*

#### 4.8.4.1 Enjuague estático múltiple con enjuague recirculado

En el caso de caudales de arrastre elevados es recomendable la implantación de un enjuague múltiple tal y como se describe a continuación.

Se ubican dos o más enjuagues estáticos de recuperación, procediéndose a devolver al baño lo que permita por evaporación, y, a continuación, se enjuaga en una tercera cuba que se encuentra recirculada con resinas de intercambio iónico, en circuito cerrado.

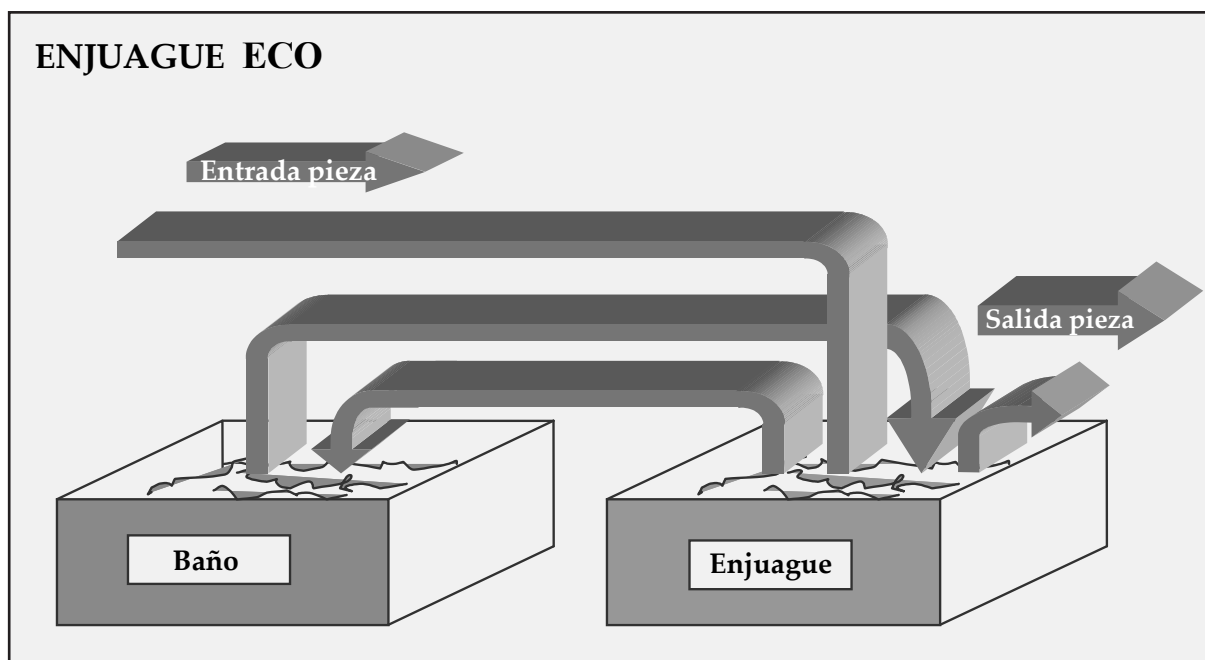
Para que el sistema funcione eficazmente es importante mantener el rango de retorno de líquido procedente de la primera cuba de enjuague estático hacia el baño, compensado de esta manera las pérdidas por evaporación. Del segundo enjuague se compensa el volumen extraído al primero y se añade agua limpia para compensar el nivel del segundo. Como que las resinas empleadas retienen todo tipo de iones, si se pretende alargar su duración entre regeneraciones, es recomendable llenar las cubas de enjuague con agua desmineralizada.

Este mismo sistema, puede alcanzarse devolviendo en continuo el agua de la primera cuba al baño; en el caso de que el rango de evaporación no sea muy elevado, puede conseguirse el circuito cerrado incorporando una tercera, o cuarta, cuba de enjuague conectada en cascada, si es posible. Esta técnica es viable para cualquier proceso que trabaje a cierta temperatura en el que se pretende alcanzar un "vertido cero" de esas aguas, siempre y cuando sea técnicamente posible, por cuanto podría ser un punto de contaminación de tipo orgánico o metálico del baño. En este caso, no existe valor de emisión asociado.

#### 4.8.5 Enjuague tipo eco

El enjuague tipo ECO es también un enjuague estanco en el que las piezas son sumergidas antes y después del tratamiento en el baño correspondiente. No debe vaciarse nunca (ni parcialmente) ya que, con el movimiento de entrada y salida de piezas antes y después del baño su concentración se estabiliza a la mitad de la del baño.

El esquema de funcionamiento es el siguiente:



*Ilustración 35. Enjuague ECO*

De esta manera, se consigue una recuperación del arrastre del 50 %, con lo que las necesidades de enjuagues posteriores son también de la mitad; esto es, el enjuague posterior puede reducirse al 50 %. A diferencia del caso de los enjuagues estancos de recuperación, los enjuagues ECO se aplican después de baños de proceso que trabajan a poca temperatura o ambiente ( $<40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en los que, por tanto, las pérdidas por evaporación son pequeñas o casi nulas.

No se aconseja este tipo de enjuagues después de baños de preparación (desengrases o decapados), de pasivado o baños químicos de proceso ya que, al estabilizarse su concentración a un 50 % de la del baño, los componentes del mismo pueden seguir actuando sobre la superficie de la pieza, pudiendo perjudicarla o afectar a tratamientos de proceso posteriores.

Este tipo de enjuague, al igual que ocurre con el estanco de recuperación, permite reducir el caudal de agua de proceso, sin incrementar los niveles de sales solubles en el efluente vertido.

La siguiente tabla recoge los valores medios de emisión, para un enjuague simple después de un enjuague ECO, para los diferentes grupos de subprocesos:

Tipo de subproceso	Valores de emisión obtenidos en mg/l
Preparación de superficies (desengrase, decapado, activado, etc.).	Base $C_0$ ( $Fe^{3+}$ )= 30 g/l Valor: $C_r$ ( $Fe^{3+}$ )= 30-3 mg/l
Acabados multicapa (Cu, Ni, Cr, ...) y después de mayoría de baños.	Base $C_0$ ( $Ni^{2+}$ )= 10 g/l Valor: $C_r$ ( $Ni^{2+}$ )= 1-0,5 mg/l Base $C_0$ ( $Zn^{2+}$ )= 5 g/l Valor: $C_r$ ( $Zn^{2+}$ )= 0,5-0,25 mg/l
Pasivación crómica.	Base $C_0$ ( $Cr^{6+}$ )= 5 g/l Valor: $C_r$ ( $Cr^{6+}$ )= 2,5-1,25 mg/l
Fosfatación, anodizado, pavonado.	Base $C_0$ ( $SO_4^{2-}$ )= 200 g/l Valor: $C_r$ ( $SO_4^{2-}$ )= 50-20 mg/l

Tabla 207. Valores medios de emisión para enjuague simple después de enjuague ECO

CRITERIOS	MTD: ENJUAGUE ECO
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>Reducción del consumo de materias primas, al permitir la recuperación del arrastre.</li> <li>Reducción del consumo de agua de enjuague.</li> <li>No afecta sobre las sales solubles o la conductividad del efluente depurado sino que las disminuye.</li> <li>Menor volumen de aguas residuales.</li> <li>Menor cantidad de lodos de depuración de aguas residuales.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Es necesario disponer de espacio para ubicar las cubas adicionales.</li> <li>➤ Provoca un cierto alargamiento del proceso productivo.</li> <li>➤ El retorno de la solución con las aguas del enjuague puede provocar la contaminación del baño, requiriéndose un mayor nivel de control y mantenimiento del mismo.</li> </ul>
Aplicabilidad	Puede emplearse en cualquier tipo de proceso excepto en aquellos baños químicos, sobre todo los de preparación, cuya acción sobre la superficie de la pieza puede continuar después de este tipo de enjuague.
Grado de implantación	Muy frecuente - frecuente - <b>poco frecuente</b> - escaso
Inversión inicial	Alta - media - <b>baja</b> - nula
Coste explotación	Alto - medio - bajo - <b>nulo</b>
Valor de emisión asociado	50 % reducción del arrastre asociado (véase tabla anterior) 50 % reducción caudal de enjuague asociado (335 - 51.250 m <sup>3</sup> /año). Reducción del volumen (335 - 51.250 m <sup>3</sup> /año) y la concentración de las aguas residuales asociadas (véase tabla anterior).

Tabla 208. Tabla MTD's enjuague eco

#### 4.8.6 Enjuagues múltiples con limitaciones de espacio en la línea

Un factor limitante a tener en cuenta, llegado el momento de implantar enjuagues múltiples en el caso de las instalaciones que ya funcionan, es el espacio disponible para ubicar nuevas cubas de lavado.

En estos casos, es recomendable la utilización de sistemas múltiples de forma externa a la línea actual. Consideramos que la línea de proceso sólo dispone de una cuba de enjuague (enjuague

simple). Esta cuba se conecta a un sistema externo de enjuague en cascada en el que se mantiene el principio del enjuague a contracorriente. El agua de enjuague de la cuba en la línea de proceso (más concentrada) se envía a la primera y segunda posiciones del enjuague múltiple externo, mientras que el agua limpia de renovación entra por la tercera posición y alimenta la segunda y ésta la primera. Por su parte, las tres cubas externas aportan agua nueva a la cuba de la línea. El sistema, en función de las condiciones de aplicación, puede combinarse con sistemas de enjuague por spray (en la cuba situada en la línea de proceso) y con sistemas de recuperación de arrastre (a partir de la primera cuba externa). Los rendimientos obtenidos son muy similares al caso de incorporar las cubas directamente en la línea. Evidentemente, es necesario poder disponer de ese espacio adicional para ubicar las nuevas cubas anexas a la línea principal.

Esta técnica, al igual que ocurre cuando se emplean sistemas de recuperación de arrastre, deberá analizarse en detalle puesto que su implantación podría suponer un punto de contaminación de tipo orgánico o metálico así como un elevado coste de inversión. En estos casos su implantación no sería viable.

Los valores de emisión asociados son, aproximadamente, los mismos que para los casos de enjuagues múltiples incorporados en la propia línea de proceso.

#### 4.8.7 Enjuague por aspersión

La técnica consiste en proyectar una fina niebla de agua de enjuague directamente sobre las piezas, bien sea directamente sobre el baño de proceso (si éste trabaja en caliente y sufre pérdidas por evaporación), o sobre una cuba vacía (con lo que también se recupera el arrastre) o directamente, también, sobre la cuba de enjuague.

Es conveniente optimizar el sistema, mediante la ubicación de boquillas y ángulos que permitan una correcta emisión de la niebla de agua hacia las piezas.

Como ventajas tenemos:

- Reducción del consumo de agua de enjuague. Aproximadamente, puede reducirse en un 40-50 %.
- Mejora la calidad de lavado gracias al efecto hidromecánico del agua proyectada sobre la superficie a lavar.
- Reduce el arrastre en un 75 %, siempre y cuando se aplique directamente sobre el baño o sobre una cuba vacía.
- Se detiene el ataque de la solución sobre la superficie de la pieza, con lo que se pueden alargar los tiempos de escurrido.

Como inconvenientes del sistema, cabe citar:

- Instalación sobre las cubas y mantenimiento permanente.
- Es posible aplicarlo, básicamente, en líneas a bastidor.
- La geometría de las piezas debe ser sencilla; en otro caso, es necesario un enjuague por inmersión posterior.
- Riesgo de formación de aerosol que puede afectar al lugar de trabajo.

La siguiente tabla recoge los valores medios de emisión, para un enjuague simple tras un enjuague por aspersión, para los diferentes grupos de subprocesos:

Tipo de subproceso	Valores de emisión obtenidos en mg/l
Preparación de superficies (desengrase, decapado, activado, etc.).	Base $C_0$ ( $Fe^{3+}$ )= 30 g/l Valor: $C_r$ ( $Fe^{3+}$ )= 15-1,5 mg/l
Acabados multicapa (Cu, Ni, Cr, ...) y después de mayoría de baños.	Base $C_0$ ( $Ni^{2+}$ )= 10 g/l Valor: $C_r$ ( $Ni^{2+}$ )= 0,5-0,25 mg/l Base $C_0$ ( $Zn^{2+}$ )= 5 g/l Valor: $C_r$ ( $Zn^{2+}$ )= 0,25-0,125 mg/l
Pasivación crómica.	Base $C_0$ ( $Cr^{6+}$ )= 5 g/l Valor: $C_r$ ( $Cr^{6+}$ )= 1,25-0,625 mg/l
Fosfatación, anodizado, pavonado.	Base $C_0$ ( $SO_4^{2-}$ )= 200 g/l Valor: $C_r$ ( $SO_4^{2-}$ )= 25-10 mg/l

Tabla 209. Valores medios de emisión para enjuague simple después enjuague por aspersión

CRITERIOS	MTD: ENJUAGUE POR ASPERSIÓN
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>Reducción del consumo de materias primas, al permitir la recuperación del arrastre.</li> <li>Reducción del consumo de agua de enjuague.</li> <li>Mejora la eficiencia del lavado por el efecto mecánico del agua sobre las superficies producido.</li> <li>No afecta sobre las sales solubles o la conductividad del efluente depurado.</li> <li>Menor volumen de aguas residuales.</li> <li>Menor cantidad de lodos de depuración de aguas residuales.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>El retorno de la solución con las aguas de recuperación puede provocar la contaminación del baño, requiriéndose un mayor nivel de control y mantenimiento del mismo.</li> <li>Formación de aerosoles y vapores que pueden afectar al lugar de trabajo.</li> </ul>
Aplicabilidad	<p>Puede emplearse en cualquier tipo de proceso a bastidor, siempre y cuando el baño trabaje a cierta temperatura (<math>&gt;40^\circ C</math>) para permitir la recuperación del arrastre.</p> <p>La geometría de las piezas no ha de ser muy complicada para que el agua alcance bien todos los rincones. Suele ir acompañada de un enjuague por inmersión.</p>
Grado de implantación	Muy frecuente - frecuente - <b>poco frecuente</b> - escaso
Inversión inicial	Alta - <b>media</b> - baja - nula
Coste explotación	Alto - <b>medio</b> - bajo - nulo
Valor de emisión asociado	<p>75 % reducción del arrastre asociado (véase tabla anterior).</p> <p>40-50 % reducción del caudal de enjuague asociado (335 - 51.250 <math>m^3/año</math>), y del volumen (335 - 51.250 <math>m^3/año</math>) y concentración del agua residual asociados (véase tabla anterior).</p>

Tabla 210. Tabla MTD's enjuague aspersión

#### 4.8.8 Enjuague con agua caliente

Los enjuagues con agua caliente son especialmente indicados en aquellos procesos que tienen un secado posterior.

Otra aplicación posible de este tipo de enjuague la encontramos en los casos en los que se requiere un enjuague final de alta calidad; en procesos decorativos críticos (como por ejemplo,



el cromado decorativo de superficies planas), es imprescindible un enjuague final desionizado (bien sea por cargas con agua destilada como en continuo recirculado con resinas de intercambio iónico), en caliente para, de esta manera, obtener dos ventajas:

- Mejor eficacia del lavado.
- Secado rápido sin manchas de las superficies lavadas.

Para concluir el apartado correspondiente a las técnicas de enjuague, vamos a relacionar los parámetros a tener en cuenta para decidir adoptar un sistema de enjuague u otro, además de los aspectos relacionados en el apartado 4.1.:

- calidad de enjuague requerida para cada posición: determinación de la razón de dilución (Rd);
- concentración de los baños de proceso y naturaleza de su composición;
- caudal de arrastre previsible (q);
- capacidad para recuperar el arrastre;

Al tratarse en su mayoría de enjuagues finales estancos, esta técnica de enjuague no suele presentar valores de emisión asociados.

## 4.9 RECUPERACIÓN DEL ARRASTRE

Una vez reducido el arrastre, y tras proceder al enjuague de las superficies tratadas, existe la posibilidad de recuperar parte del arrastre producido.

Las técnicas disponibles para promover esta recuperación pueden ser relativamente sencillas, mediante el uso de cubas de enjuague específicas, o complejas, con importantes inversiones que requieren de un estudio de viabilidad económica previo. En ocasiones, como ocurre en el caso de los sistemas de enjuague, es difícil la implantación de algunas de las técnicas por falta de espacio u otras dificultades para ubicar una nueva cuba en una instalación existente.

Dependiendo del tipo de baño, de las condiciones de trabajo y del nivel de inversión requerido, deberá analizarse caso por caso su viabilidad técnica y económica.

Como ya se ha dicho anteriormente, y es importante no olvidarlo, el arrastre tiene un aspecto positivo y es que colabora en la eliminación de contaminantes del baño; por ello, no debe olvidarse que, en caso de implantar cualquiera de las técnicas que se proponen a continuación, hay que incrementar el control y mantenimiento de los baños implicados.

Algunas de estas técnicas ya se han descrito en apartados anteriores (reducción de arrastres o técnicas de enjuague), al estar íntimamente relacionadas. En este caso, se describen brevemente y se aporta información sobre los porcentajes de reducción alcanzables.

Para incrementar el rango de recuperación de arrastre se recomienda en uso de alguna de las siguientes técnicas:

### 4.9.1 Enjuague estanco de recuperación

Ya se ha tratado en el capítulo del enjuague. Se trata de una cuba de enjuague estanco que permite la recuperación de sales para baños de proceso en caliente; el enjuague se va concentrando de las sales procedentes del baño de proceso y llega a situarse a una concentración del 10-25 % de la del baño; para compensar las pérdidas por evaporación del baño, se recupera el



líquido de esta cuba de recuperación. Una cuba de enjuague por recuperación puede recuperar un 70 % del arrastre producido. El volumen a retornar viene determinado por el rango de evaporación del baño, así como la velocidad de extracción del aire sobre el baño, la agitación del mismo, etc. como consecuencia de técnicas de aspiración de gases y vapores y de eficiencia de lavado. Por este motivo, sólo puede aplicarse en baños que trabajan a cierta temperatura (superior a los 40 °C); de otro modo, para evitar que el enjuague estanco alcance concentraciones cercanas a las del propio baño, se debería retirar periódicamente una pequeña cantidad de líquido, aportando agua limpia; el líquido extraído debe entonces almacenarse y gestionarse en forma de residuo peligroso.

Algunas empresas son reticentes al uso de los enjuagues estancos de recuperación, a pesar de los beneficios que pueden aportar, por miedo a contaminar el baño de proceso con productos de degradación, contaminación metálica, etc., como ya se ha referido. En todos los casos, la implantación de este sistema presupone un mayor control y mantenimiento preventivo del baño afectado. A pesar de estas dificultades, dada la importancia del arrastre sobre la generación de corrientes residuales, debe aplicarse siempre que sea posible.

Para los valores de emisión asociados, véanse las tablas correspondientes 205 y 206.

#### 4.9.2 Enjuagues en cascada a contracorriente en circuito cerrado

Son enjuagues de recuperación conectados en cascada a contracorriente con retorno del primer enjuague hacia el baño, para procesos que trabajan en caliente. Debe ajustarse el caudal de recuperación de tal manera que se compensen las pérdidas por evaporación del baño, como en el caso anterior; el valor de recuperación del arrastre, en este caso, puede situarse sobre el 80-90 %. El consumo de agua queda reducido a las pérdidas por evaporación del baño; no hay vertido de aguas residuales.

Para implantar esta alternativa, es importante determinar los siguientes factores:

- temperatura del baño;
- velocidad de aspiración;
- rango específico de evaporación en función del baño;
- superficie de la cuba;

Con estos datos, deberá procederse a calcular la evaporación sufrida por el baño (l agua/hora).

A continuación, es necesario establecer los parámetros de arrastre:

- arrastre específico (l/h o l/dm<sup>2</sup>);
- producción (dm<sup>2</sup>/h);
- arrastre producido (l de baño/h);
- calidad de enjuague requerida (Rd).

Con todos estos datos, aplicando las expresiones contenidas en el capítulo correspondiente a los sistemas de enjuagues múltiples en cascada, puede determinarse, en función del caudal de retorno máximo que permite el baño, cuántas cubas en cascada a contracorriente son necesarias hasta alcanzar un vertido cero de esa operación de lavado.

Aplicando esta metodología, puede determinarse la viabilidad, o no, de la técnica; al igual que ocurre con otras técnicas de características similares deberá tenerse en cuenta también la

posibilidad de contaminación del baño de tipo orgánico o metálico. Tiene las mismas ventajas e inconvenientes que la técnica de enjuague de recuperación ya descrita con unos valores de emisión similares en función de cada aplicación.

#### 4.9.3 Enjuague tipo ECO de recuperación

Ya se ha descrito anteriormente. Es una cuba de enjuague estanca para procesos que trabajan a temperaturas que no permiten la evaporación del baño ( $< 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); en este caso, también habrá que determinar la calidad del enjuague para evitar la contaminación progresiva del baño; con este sistema, la cuba de enjuague va incrementando su concentración (que es la propia del baño) hasta situarse, aproximadamente, a un 50 % la del baño, y no supera este punto; por ello, no hay que proceder al vaciado periódico de la cuba de enjuague para preparar un nuevo enjuague. Además de favorecer el retorno de solución al baño y, por tanto, actuar como sistema de recuperación del arrastre, al situarse su concentración al 50 %, también permite reducir las necesidades de lavado posteriores a la mitad. Con un enjuague de tipo ECO, la reducción del arrastre es del orden del 50 %. Como inconvenientes al sistema, tenemos la posible formación de precipitados o partículas en el enjuague que pueden originar problemas posteriores de rugosidad, o como en algunos casos, en los que puede originarse un cierto ataque químico de la pieza (como sería el caso si se utiliza para etapas de pretratamiento, decapados, por ejemplo). Finalmente, indicar que en este caso, para garantizar la eficacia del enjuague, es preciso respetar los principios siguientes:

- Movimiento relativo turbulento entre la pieza y el agua.
- Tiempo adecuado de contacto entre la pieza y el agua.
- Presencia de agua suficiente durante el tiempo de contacto.

Para los valores de emisión asociados, véanse tablas 207-208.

#### 4.9.4 Enjuagues por niebla o aspersión de recuperación

También se han tratado en el apartado de recuperación de arrastres. Consiste en un enjuague mediante sistemas por niebla o aspersión sobre el propio baño, siempre que éste permita un cierto rango de recuperación de líquido para compensar las pérdidas por evaporación; también puede aplicarse el sistema sobre una cuba vacía, lo que permitiría posteriormente ir recuperando la solución recuperada y reduciría la formación de aerosoles; en caso de no disponer de espacio para ubicar una cuba vacía, puede reducirse el aerosol trabajando a baja presión o mediante el empleo de cabinas que retengan sobre la cuba de proceso parte del spray; su aplicación puede verse limitada por el riesgo de secado parcial de las piezas o por quedar restos del baño en algunas zonas; en este caso, habrá que ajustar también el caudal de lavado por aspersión con las pérdidas por evaporación y arrastre, siguiendo la misma metodología utilizada para el caso de los enjuagues múltiples en cascada con retorno al baño de proceso. Con esta técnica, el nivel de retorno del arrastre al baño puede situarse alrededor del 75 %, mientras que la reducción del consumo de agua de esa posición es de un 40 % menor que en el caso de un enjuague simple.

Otro factor que limita su aplicación sucede en el caso de piezas de geometría complicada, puesto que es difícil que el agua proyectada alcance todos los rincones de la pieza; en estos casos, será necesario un enjuague por inmersión posterior; de hecho, a pesar de que el baño no sufra ningún tipo de evaporación, también es factible ubicar el sistema de enjuague por aspersión sobre la propia cuba de enjuague por inmersión, dada la reducción del consumo que puede obtenerse en la cuba.

Dada la importancia de los sistemas de recuperación expuestos, consecuentemente, se recomienda trabajar con el baño a la máxima temperatura que sus componentes permitan. Como ello puede ir en contra de las emisiones de gases y vapores a la atmósfera, habrá que prever sistemas de captación, extracción y tratamiento de las mismas; como se ha dicho al principio de este capítulo, con las técnicas expuestas se prioriza la reducción y la recuperación del arrastre por ser ésta la principal fuente de contaminantes del sector.

En todas estas técnicas, como se ha visto, habrá que ajustar el rango de retorno de enjuague con solución de proceso, al nivel de pérdida de líquido por evaporación y arrastre; un aspecto muy importante a tener en cuenta en estos casos es determinar la calidad de agua requerida para el enjuague y que se utilizará para ir reponiendo el nivel del baño a medida que éste evapora; por ejemplo, no sería recomendable partir de agua corriente para la recuperación del arrastre con un proceso de cromado decorativo, ya que la presencia en el agua de cloruros y sulfatos, entre otros, acabaría por contaminarlo.

Como mínimo, como hemos visto, la temperatura a la que debe funcionar el baño para permitir una correcta aplicación de estas técnicas, es de unos 40 °C; por debajo de este valor, dado que la evaporación queda muy limitada, no es factible enjuagar suficientemente y, en el caso de las cubas estancas de recuperación, el enjuague alcanza unos valores de concentración que obliga a su vaciado en forma de emisión y a la nueva aportación de agua limpia.

Otro nivel de técnicas, cuando no tiene lugar suficientemente esta evaporación del baño, es aplicar equipos y sistemas específicos para “concentrar” las sales arrastradas al enjuague:

Para los valores de emisión asociados, véanse tablas 209-210.

#### **4.9.5 Evaporación en recuperación del arrastre**

Los sistemas por evaporación permiten, entre otras aplicaciones, concentrar las aguas de enjuague de un lavado estático permitiendo, por un lado, la recuperación del arrastre de forma “concentrada” y, por otro, un agua que puede reutilizarse en operaciones de enjuague. También se emplean para concentrar la solución de proceso y de esta manera aumentar el volumen de la recuperación de arrastres. Este sistema, aplicable en determinados casos (como por ejemplo, en instalaciones de cromado de grifería en los que el rango de evaporación del baño es bajo y, en contrapartida, el arrastre muy importante), permite una recuperación del 90 % del arrastre y, empleado de forma adecuada, se usa para alcanzar niveles de vertido cero. Si no fuera mediante este sistema, sería muy limitada la utilización de los enjuagues estáticos como recuperaciones, siendo necesario su vaciado periódico y consecuente tratamiento del vertido.

Aplicados directamente sobre aguas de enjuague muy diluidas, los evaporadores están muy limitados por la capacidad de concentración de sales siendo los costes de explotación elevados, por lo que suele ser aconsejable su aplicación sobre el baño o la concentración previa de esas sales o metales mediante otros sistemas como son las resinas de intercambio iónico, la ósmosis inversa o la electrodiálisis; en estos casos, los costes de funcionamiento son bastante inferiores a los de la evaporación.

Los evaporadores están diseñados para concentrar una solución hasta una solubilidad determinada. En función de la aplicación, el resultado final puede consistir en una mezcla de mayor densidad (y peso) que habrá que gestionar externamente como residuo. Por ello, es muy importante estudiar bien a qué aplicación se dedicará la técnica, cuál va a ser el producto final obtenido y qué posibilidades de reutilización o valorización tendrá; o, en todo caso, qué coste supondrá su gestión como residuo peligroso.

La técnica, suele incorporar un destilador que permite recuperar el agua evaporada, con unos buenos niveles de calidad.

En el caso de sistemas de evaporación al vacío, puede alcanzarse la temperatura de evaporación muy por debajo de los 100 °C, siendo sistemas muy eficientes desde el punto de vista de consumo energético. Como se ha visto repetidamente, siempre que se retorne solución de arrastre al baño, es importante llevar un control y mantenimiento adecuados del baño, debido a la presencia de productos de descomposición, sobretodo si la evaporación se lleva a cabo a temperaturas elevadas, lo cual podría suponer la destrucción de los componentes orgánicos del baño. En todos los casos, deberá tenerse en consideración la posible emisión de contaminantes (gases, vapores, aerosoles, etc.) a la atmósfera y su correcta gestión, por ejemplo, mediante lavadores por ducha de agua (Scrubbers). Antes de implantar una instalación de este tipo, se recomienda un estudio pormenorizado de los costes (tanto de inversión como de funcionamiento y mantenimiento), ahorro (materias, agua, tratamiento de aguas y de residuos, etc.), componentes del baño, etc. La formación de espuma en algunos casos, dificulta su correcto funcionamiento por lo que, en estos casos, se recomienda la dosificación de algún producto antiespumante.

El sistema de evaporación puede introducirse en la línea en diferentes niveles:

- en un sistema de enjuagues múltiples en cascada a contracorriente, cuando el baño trabaje a cierta temperatura (p.e. cromado de grifería);
- a nivel del enjuague estático posterior al baño de proceso, también para retornar las pérdidas por evaporación;
- sobre el propio baño de proceso, concentrándolo para forzar su evaporación y permitir la entrada de agua de un enjuague de recuperación (habitual en el cromado decorativo).

Para evitar, por un lado, el importante coste energético durante el calentamiento hasta ebullición de la solución, como también para evitar la degradación de ciertos constituyentes orgánicos presentes en el baño, el sistema de evaporación más recomendable es al vacío, a pesar del importante coste de inversión inicial. Con este sistema, se alcanza fácilmente una temperatura de evaporación a tan sólo 30-40 °C. Por ello, los sistemas de evaporación son especialmente recomendables cuando:

- los caudales a evaporar sean pequeños;
- se apliquen sobre un proceso, que permita la recuperación de sales y metales, evitándose la mezcla de componentes que obligaría a la gestión externa del concentrado;
- cuando el baño funcione a temperaturas comprendidas entre 40-65 °C.

Con esta técnica es posible recuperar en un 95 % el arrastre y en un 90 % el agua de enjuague de esa posición.

La siguiente tabla recoge los valores medios de emisión, para un enjuague simple tras la implantación de un sistema de evaporación, para diferentes grupos de subprocesos:

Tipo de subproceso	Valores de emisión obtenidos en mg/l
Preparación de superficies (desengrase)	Base $C_0$ ( $Fe^{3+}$ )= 30 g/l Valor: $C_r$ ( $Fe^{3+}$ )= 3-0,3 mg/l
Acabados multicapa (Ni, Cr, ...)	Base $C_0$ ( $Ni^{2+}$ )= 10 g/l Valor: $C_r$ ( $Ni^{2+}$ )= 0,1-0,05 mg/l
Pavonado, fosfatado	Base $C_0$ ( $OH^-$ )= 220 g/l Valor: $C_r$ ( $OH^-$ )= 9-4,75 mg/l

*Tabla 211. Valores medios de emisión para implantación sistema evaporación*

CRITERIOS	MTD: EVAPORACIÓN
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Aplicado sobre un proceso unitario, reducción del consumo de materias primas, al permitir la recuperación del arrastre.</li> <li>▪ Reducción del consumo de agua de enjuague.</li> <li>▪ Genera un agua destilada reutilizable de calidad.</li> <li>▪ No afecta sobre las sales solubles o la conductividad del efluente depurado.</li> <li>▪ Menor volumen de aguas residuales.</li> <li>▪ Menor cantidad de lodos de depuración de aguas residuales.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ El retorno de la solución con las aguas de recuperación puede provocar la contaminación del baño, requiriéndose un mayor nivel de control y mantenimiento del mismo.</li> <li>➤ El proceso debe realizarse sobre soluciones que no se vean afectadas por la temperatura (en el caso de evaporación atmosférica); si este es el caso, hay que emplear un evaporador al vacío para evaporar a poca temperatura.</li> <li>➤ En el caso de evaporadores atmosféricos, algunos componentes pueden sufrir oxidaciones por la exposición continuada al aire.</li> <li>➤ Hay que evitar productos con tensoactivos y similares para minimizar la formación de espuma en su interior.</li> <li>➤ En el caso de evaporadores atmosféricos, el coste energético es importante.</li> <li>➤ En determinadas aplicaciones, es necesario un sistema de tratamiento de emisiones a la atmósfera (p.e. soluciones cianuradas).</li> <li>➤ Debido al elevado coste de inversión, no permite trabajar sobre grandes caudales de agua.</li> <li>➤ Riesgo de formación de incrustaciones en el interior; requiere de controles y mantenimientos regulares.</li> <li>➤ Requiere de personal técnico cualificado para su gestión y formación específica del mismo.</li> <li>➤ Si se mezclan aguas o procesos, se origina un “concentrado” de difícil gestión interna y elevado coste de gestión externa.</li> </ul>
Aplicabilidad	<p>En general, sobre baños de proceso, enjuagues de recuperación o caudales de agua de enjuague muy reducidos (p.e. en cascada). Especialmente aplicable, sobre enjuagues o recuperaciones de procesos (baños) unitarios, de manera que se permita la recuperación de las sales concentradas. De otra manera, se produce una “mezcla concentrada” de difícil gestión.</p> <p>Especialmente aplicables sobre baños de proceso que trabajan a cierta temperatura (&gt; 40 °C) para minimizar el coste energético de evaporación.</p> <p>Su aplicación presenta dificultades sobre baños de proceso que tiendan a formar mucha espuma.</p>
Grado de implantación	Muy frecuente - frecuente - poco frecuente - <b>escaso</b>
Inversión inicial	<b>Alta</b> - media - baja - nula
Coste explotación	<b>Alto</b> - <b>medio</b> - bajo - nulo
Valor de emisión asociado	<p>95 % de recuperación del arrastre asociado (véase tabla anterior).</p> <p>90 % reducción caudal de enjuague asociado (67 - 10.250 m<sup>3</sup>/año) y del volumen de aguas residuales asociado (67 - 10.250 m<sup>3</sup>/año).</p>

Tabla 212. Tabla MTD's evaporación

#### 4.9.6 Electrodialisis en recuperación del arrastre

Se trata de un sistema de filtración por membranas, en el que los diferentes iones son desplazados a través de ellas gracias a un campo eléctrico. Se utiliza para concentrar soluciones. Como requerimientos del sistema cabe citar:

prefiltración del líquido para no colmatar las membranas;  
eliminación previa de posible materia orgánica presente que puede ensuciar las membranas, mediante el prefiltrado con carbón activo;  
taponamiento de las membranas por polarización de los poros, con lo que se requiere el lavado regular de las mismas y su despolarización.

El rendimiento del sistema es muy alto permitiendo recuperaciones del 80-90 % de sales.

La siguiente tabla recoge los valores medios de emisión, para un enjuague simple tras la implantación de un sistema de electrodialisis:

Tipo de subproceso	Valores de emisión obtenidos en mg/l
Acabados multicapa (Ni, Cu, Cd, Au, ...)	Base $C_0$ ( $Ni^{2+}$ )= 10 g/l Valor: $C_r$ ( $Ni^{2+}$ )= 0,1-0,05 mg/l

*Tabla 213. Valores medios de emisión implantación sistema electrodialisis*



CRITERIOS	MTD: ELECTRODIÁLISIS
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Aplicado sobre un proceso unitario, reducción del consumo de materias primas, al permitir la recuperación de componentes.</li> <li>▪ El retorno de la solución no presenta excesivo riesgo de contaminación del baño ya que, sobre todo, se recuperan los cationes y aniones del mismo, y no tanto los productos indeseados.</li> <li>▪ Reducido coste de operación.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Debido al elevado coste de inversión, no permite trabajar sobre grandes volúmenes de solución o soluciones muy diluidas.</li> <li>➤ Aplicado sobre baños de recuperación, permite concentrar hasta 10 veces los constituyentes del baño pero, en ningún caso, llega a la concentración del baño; por este motivo, el baño de presentar cierta evaporación para aceptar el líquido recuperado.</li> <li>➤ Membranas costosas y sensibles a medios oxidantes.</li> <li>➤ Riesgo de obturación de membranas, con lo que es imprescindible un prefiltrado del líquido.</li> <li>➤ La vida de las membranas, usualmente, es de difícil predicción.</li> <li>➤ Requiere de personal técnico cualificado para su gestión y formación específica del mismo.</li> <li>➤ Si se mezclan aguas o procesos, se origina un “concentrado” de difícil gestión interna y elevado coste de gestión externa.</li> </ul>
Aplicabilidad	<p>Técnicamente, sobre la mayoría de baños de proceso y enjuagues de recuperación; se requiere estudio económico para determinar su viabilidad.</p> <p>Especialmente indicados sobre procesos (baños) unitarios, de manera que se permita la recuperación de las sales concentradas. De otra manera, se produce una “mezcla concentrada” de difícil gestión.</p> <p>Una aplicación clara es la regeneración de baños agotados de níquel químico, en los que es factible eliminar los iones de sodio, hierro y cinc, a través de las membranas catiónicas y de sulfatos y ortofosfatos mediante las aniónicas y también sobre baños de cobre químico.</p> <p>También es aplicable en baños de níquel Watts, sulfamato y brillante; otros baños sobre los que puede aplicarse la técnica son: oro, cadmio, platino, plata, estaño-plomo y paladio.</p> <p>No es aplicable sobre baños con compuestos oxidantes.</p>
Grado de implantación	Muy frecuente - frecuente - poco frecuente - <b>escaso</b>
Inversión inicial	<b>Alta</b> - media - baja - nula
Coste explotación	Alto - <b>medio</b> - bajo - nulo
Valor de emisión asociado	95-97 % de recuperación de las sales del arrastre asociado o del propio baño de proceso (véase tabla anterior).

Tabla 214. Tabla MTD's electrodiálisis

#### 4.9.7 Ósmosis inversa en recuperación del arrastre

Una de las aplicaciones más comunes de la ósmosis inversa para recuperar el arrastre es la reutilización de las sales de los baños y del agua de enjuague, en un proceso de níquelado electrolítico; por un lado, el equipo produce una agua que puede retornarse en circuito cerrado al propio enjuague y, por el otro, un concentrado de sales de níquel que puede retornarse al propio baño de proceso. De esta manera, se consigue el ahorro de sales de níquel y de otros componentes del baño, reduciéndose su aportación a la planta depuradora de aguas residuales; también se consigue reducir el consumo de agua de enjuague. Como término medio, es

posible recuperar del orden del 90-97 % de sales de níquel. Para otros metales, los niveles de recuperación medios se sitúan entorno al 90 %.

Es fundamental tener en cuenta, una vez más, la posible contaminación del baño de proceso al reintroducir componentes indeseados o de degradación; por ello, el control y mantenimiento del baño se deberá incrementar de forma sustancial; de lo contrario, el riesgo de contaminación del baño es muy alto. Otro de los inconvenientes de la técnica, es que no puede recuperar todas las sales al mismo rango, por ejemplo, el ácido bórico; por ello, el control de las concentraciones del baño se hace indispensable.

Además del caso del níquel electrolítico, tal vez el más habitual, es posible aplicar esta técnica sobre otros procesos tales como el latonado, cobreado, plateado, zincado, etc. Por el contrario, la técnica no es adecuada para soluciones con una elevada concentración de compuestos oxidantes, tales como el ácido crómico, ácido nítrico, decapados de peroxi-sulfúrico, etc., o para aguas con un pH extremo. Tampoco es útil para compuestos orgánicos no ionizados, por lo que es necesario un pre-filtrado con carbón activo en la mayoría de los casos. La presencia de sólidos en suspensión es un problema a la técnica ya que taponan los poros de las membranas; en todos los casos es necesario un pre-filtrado de 5  $\mu\text{m}$ .

El rango de recuperación de arrastre con sistemas por membranas, oscila entre el 80-99 %. De todas formas, las técnicas de membrana vistas (electrodialisis y ósmosis inversa) presentan dificultades técnicas importantes a la hora de utilizarse para concentrar las aguas de enjuague, además del importante coste de la inversión inicial. Por ello, ambas técnicas no se aplican en la práctica.

Así tenemos que, en aquellos casos en los que el baño de proceso trabaje a cierta temperatura y tenga lugar el fenómeno de la evaporación, es recomendable ubicar sistemas de enjuague estancos de recuperación, o sistemas por niebla o aspersión encima del propio baño; además, en este último caso, con este sistema, se detiene el ataque del baño remanente sobre la pieza durante el escurrido, toda vez que se devuelve al baño la solución adherida. Para que el sistema sea efectivo, deberá tenerse en cuenta la calidad del agua empleada y ajustar el volumen de la niebla para que compense las pérdidas por evaporación del baño. Recordamos, para los casos de retorno de solución al baño, la necesidad de llevar a cabo un control y un mantenimiento preventivo del mismo, al reducirse el factor de dilución, producido por el arrastre, de aquellos componentes indeseables que lo van contaminando progresivamente.

En instalaciones existentes, puede haber dificultades por falta de espacio para ubicar nuevas cubas de enjuague que permitan la recuperación del arrastre; en ocasiones, esto puede soslayarse cambiando la función de alguna cuba; por ejemplo, si el nivel de arrastre es importante, con lo que su recuperación es prioritaria, en el caso de disponer de enjuagues dobles, es recomendable convertir la primera posición en un enjuague estanco de recuperación y la segunda en un enjuague simple; el estudio detallado de cada caso permitirá tomar este tipo de decisiones.

En el anexo se facilita una metodología para calcular aproximadamente el rango de evaporación de un baño, en función de su densidad, temperatura y superficie.

La siguiente tabla recoge los valores medios de emisión, para un enjuague simple tras la implantación de un equipo de ósmosis inversa, para diferentes grupos de subprocesos:

Tipo de subproceso	Valores de emisión obtenidos en mg/l
Acabados multicapa (Ni, Cu, Cd, ...)	Base $C_0$ ( $\text{Ni}^{2+}$ )= 10 g/l Valor: $C_r$ ( $\text{Ni}^{2+}$ )= 0,09-0,05 mg/l

*Tabla 215. Valores medios de emisión implantación equipo de ósmosis inversa*



CRITERIOS	MTD: ÓSMOSIS INVERSA
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Aplicado sobre un proceso unitario, reducción del consumo de materias primas, al permitir la recuperación del arrastre.</li> <li>▪ Reducción del consumo de agua de enjuague.</li> <li>▪ Genera una agua reutilizable de calidad.</li> <li>▪ No afecta sobre las sales solubles o la conductividad del efluente depurado sino que las disminuye.</li> <li>▪ Permite trabajar sobre volúmenes de agua no muy importantes pero de elevada concentración.</li> <li>▪ Menor volumen de aguas residuales.</li> <li>▪ Menor cantidad de lodos de depuración de aguas residuales.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ El retorno de la solución con las aguas de recuperación puede provocar la contaminación del baño, requiriéndose un mayor nivel de control y mantenimiento del mismo.</li> <li>➤ Al trabajar a elevada presión (10-12 bar), el consumo energético de la bomba de alta presión es alto.</li> <li>➤ Debido a que la filtración se efectúa a través de membranas aplicando una presión externa, la concentración de sólidos disueltos no puede superar los 5.000 mg/l.</li> <li>➤ Membranas costosas y sensibles a medios oxidantes.</li> <li>➤ Riesgo de obturación de membranas, con lo que es imprescindible un prefiltrado (5µm) del líquido.</li> <li>➤ La vida de las membranas, usualmente, es de difícil predicción.</li> <li>➤ Se requiere de “paradas” periódicas para proceder al lavado químico de las membranas. El líquido generado en los lavados químicos debe ser tratado a parte, no mezclándose nunca con el baño.</li> <li>➤ Requiere de personal técnico cualificado para su gestión y formación específica del mismo. Se recomienda instalaciones automatizadas.</li> <li>➤ Si se mezclan aguas o procesos, se origina un “concentrado” de difícil gestión interna y elevado coste de gestión externa.</li> </ul>
Aplicabilidad	<p>Sobre baños de proceso y enjuagues de recuperación o caudales de agua de enjuague reducidos (p.e. en cascada). Especialmente, sobre enjuagues o recuperaciones de procesos (baños) unitarios, de manera que se permita la recuperación de las sales concentradas. De otra manera, se produce una “mezcla concentrada” de difícil gestión.</p> <p>Una aplicación clara es la regeneración de enjuagues estancos de baños de níquel, cobre, cadmio, metales preciosos, zinc y latón con el retorno de las sales recuperadas al baño.</p> <p>No es aplicable sobre baños con compuestos oxidantes o pH extremo.</p>
Grado de implantación	Muy frecuente - frecuente - <b>poco frecuente</b> - escaso
Inversión inicial	<b>Alta</b> - <b>media</b> - baja - nula
Coste explotación	Alto - <b>medio</b> - bajo - nulo
Valor de emisión asociado	<p>95-99 % de recuperación del arrastre asociado (véase tabla anterior).</p> <p>80 % reducción caudal de enjuague asociado (134 - 20.500 m³/año). Reducción del volumen (134 - 20.500 m³/año) y de la concentración de las aguas residuales asociadas (véase tabla anterior).</p>

Tabla 216. Tabla MTD's ósmosis inversa

## 4.10 REGENERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL AGUA DE ENJUAGUE

Existen diferentes técnicas para reutilizar el agua de enjuague, con mayor o menor nivel de inversión y rendimiento. A continuación, pasamos a describirlas.

### 4.10.1 Técnica de skip

Ya se ha descrito parcialmente. Uno de los sistemas más sencillos que, en determinados casos, puede emplearse para disminuir el consumo de agua es la denominada “Técnica de skip”. Esta técnica consiste en utilizar un mismo caudal de enjuague para diferentes operaciones de enjuague que, químicamente sean compatibles o sirvan para neutralizar la pieza antes de entrar en el siguiente baño de proceso. Por ejemplo, es posible utilizar un enjuague posterior a una etapa de decapado ácido como enjuague previo a otro baño ácido que sean químicamente compatible, o bien utilizar las aguas de ese decapado ácido como aguas de enjuague posteriores a un desengrase alcalino previo al decapado.

Con esta simple medida, es posible reducir el número de entradas de agua de enjuague, consiguiéndose una reducción del consumo de agua, así como neutralizar en parte las aguas del lavado previo al baño.

Para poder aplicar esta técnica de forma coherente, es necesario que los arrastres puedan minimizarse suficientemente, ya que el agua que entra en la segunda posición de enjuague vendrá contaminada con el arrastre del baño anterior; en caso contrario, el efecto pretendido con la técnica puede quedar devaluado por el incremento del arrastre de la segunda posición de enjuague.

Otro factor a tener en cuenta para la posible aplicación de esta técnica es el riesgo de formación de precipitaciones que acabarían contaminando la cuba de enjuague en cuestión, así como el incremento en la conductividad por un mayor incremento relativo de sales.

Si puede implantarse, esta técnica permite eliminar el consumo de agua en una de las posiciones de enjuague, con el ahorro añadido en depuración de aguas y gestión de lodos residuales. Por ello, el valor asociado de reducción del consumo de agua entre las dos posiciones de enjuague estará entre el 30-50 %.

CRITERIOS	MTD: TÉCNICA DE SKIP
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Reducción del consumo de agua de lavado.</li> <li>▪ Menor volumen de aguas residuales.</li> <li>▪ Reducción del volumen de lodos de depuración de aguas.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Puede provocar un incremento de determinadas sales solubles y/o de la conductividad en el efluente final depurado.</li> <li>➤ En determinadas aplicaciones (p.e. en un enjuague alcalino al retornar aguas ácidas con metales de un decapado) puede originarse un precipitado en la cuba de enjuague que se arrastra a posiciones posteriores.</li> </ul>
Aplicabilidad	Pueden utilizarse en cualquier tipo de lavado, excepto en algunos procesos de preparación de superficies en los que el agua reutilizada puede seguir actuando sobre la superficie lavada.
Grado de implantación	Muy frecuente - frecuente - <b>poco frecuente</b> - escaso
Inversión inicial	Alta - media - <b>baja</b> - nula
Coste explotación	Alto - medio - bajo - <b>nulo</b>

CRITERIOS	MTD: TÉCNICA DE SKIP
Valor de emisión asociado	30-50 % de reducción del consumo y del volumen de aguas residuales asociados (335 - 51.250 m <sup>3</sup> /año). 30-50 % de incremento de la concentración de sales en el efluente reutilizado (valor de emisión entre 2.500 - 4.500 µS/cm).

*Tabla 217. Tabla MTD's técnica skip*

#### 4.10.2 Resinas de intercambio iónico en la regeneración del agua de enjuague

El sistema consiste en hacer pasar las aguas por unas columnas con resinas intercambiadoras de cationes, por hidrogeniones (H<sup>+</sup>), y aniones por hidroxilos (OH<sup>-</sup>), retornando un agua con una elevada calidad por su bajo contenido en iones. El sistema retorna el agua a la cuba de enjuague puesto que el diseño de la instalación funciona en circuito cerrado.

Los enjuagues recirculados con resinas de intercambio iónico, según la operación a la que se destinen, pueden trabajar durante largo tiempo, a conductividades inferiores a 50 µS/cm, en incluso, por debajo de 5 µS/cm si se trata de enjuagues finales.

No es adecuado su uso en presencia de agentes oxidantes fuertes y elevadas concentraciones de materia orgánica.

Estos sistemas van provistos de una instalación para su regeneración (ácido clorhídrico o sulfúrico para el catión, e hidróxido sódico para el anión). Existe, en algunos casos, la posibilidad de regeneración externa del equipo agotado; en este caso, sólo es posible emplear equipos de reducido tamaño (hasta 50-75 l de resina por columna) para permitir su traslado y manipulación; al tratarse de residuos peligrosos (en el caso que las resinas se colmaten de metales u determinados aniones –cianuros, cromo, etc.-), su gestión externa debe realizarse a través de gestor autorizado.

La regeneración del equipo en la propia empresa genera un eluato con los contaminantes que habían quedado retenidos en la resina, más una elevada conductividad, debido a la presencia de cloruros y sodios procedentes de los regenerantes. Si bien los contaminantes pueden eliminarse por vía físico química, dosificados lentamente en la instalación de depuración de aguas residuales, el concentrado salino tiene peor solución, originándose en el vertido niveles de conductividad altos que, en determinados casos, pueden superar los límites máximos permisibles.

Para eliminar la posible contaminación orgánica en los sistemas de enjuague y su posible arrastre hacia otros baños, estos sistemas suelen llevar un filtro previo de carbón activado. Otro prefiltro de 20 µm es habitual previo al filtro de carbón activado.

El filtro de carbón activado no puede regenerarse por el mismo sistema que las resinas, esto es, químicamente; habitualmente se procede a su contra lavado para esponjar su carga y aumentar su rendimiento. Debido a que va acumulando sustancias orgánicas, es común la formación de bacterias en su interior (biopelícula); estas bacterias pueden alcanzar las resinas e, incluso, llegar al circuito de enjuague de la línea de proceso. Además, este tipo de contaminación forma aglomeraciones con lo que la carga de carbón (o, en su caso, de resina) no trabaja al 100 % por la formación de caminos preferenciales, a través de los cuales discurre el agua a filtrar. Ello se traduce en un menor rendimiento progresivo del equipo y, si la biopelícula ha alcanzado a las resinas, se hacen precisas regeneraciones más frecuentes. En este caso, se recomienda el cambio de la carga de carbón activo y el lavado químico (con ácido clorhídrico, habitualmente) de las resinas, para volver a acondicionarlas posteriormente. Se hace muy importante, por ello, el control periódico de la carga de carbón activo, procediéndose a su completa sustitución de for-

ma periódica, en función de las necesidades de eliminación de materia orgánica. En ocasiones, la dosificación de un bactericida a la entrada de las resinas evita, de forma eficaz, la generación de bacterias. La carga contaminada de carbón activado debe gestionarse externamente en forma de residuo peligroso si han pasado por ella aguas residuales del proceso.

Mediante el sistema de regeneración de agua por resinas, se obtienen caudales de filtración de gran calidad y, al trabajar en circuito cerrado, se consigue una situación cercana al “vertido cero” de las aguas de enjuague, si la regeneración de las resinas se efectúa externamente.

CRITERIOS	MTD: RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Reducción importante del consumo de agua de enjuague.</li> <li>▪ Genera una agua reutilizable de calidad (habitualmente, conductividades &lt; 50µS/cm).</li> <li>▪ Permite trabajar sobre volúmenes de agua importantes.</li> <li>▪ Menor volumen de aguas residuales.</li> <li>▪ Menor cantidad de lodos de depuración de aguas residuales.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ No es aplicable sobre aguas de enjuague con presencia importante de materia orgánica (aceites, grasas, disolventes y similares); por ello, no se recomienda para aguas de lavado de desengrases.</li> <li>➤ Tampoco es recomendable trabajar sobre agua con elevada concentración de sales disueltas; es de difícil utilización si la concentración en sólidos disueltos del agua es &gt; 500 mg/l; por ello, es recomendable utilizar sistemas de reducción y/o recuperación del arrastre previos (p.e. enjuagues estancos de recuperación).</li> <li>➤ La presencia de agentes oxidantes también contribuye a la degradación de la resina.</li> <li>➤ Cuando la resina está saturada, hay que proceder a su regeneración química; el eluato residual tiene una concentración salina muy importante que puede provocar un efluente final con niveles de conductividad por encima de los límites habituales.</li> <li>➤ Requiere de personal técnico medianamente cualificado para su gestión y una mínima formación inicial. Se recomienda el uso de instalaciones automatizadas.</li> </ul>
Aplicabilidad	<p>Sobre enjuagues diluidos de baños; en la mayoría de casos, ello implica la interposición de técnicas para reducir y recuperar el arrastre entre el baño de proceso y el enjuague a recircular. Los eluatos de regeneración deben ser gestionados como concentrados en la planta de depuración de aguas residuales. Su aplicación en la regeneración de enjuagues es muy amplia, prácticamente en cualquier proceso con el retorno del agua en circuito cerrado.</p> <p>Permite también la recuperación de metales aplicada sobre enjuagues de procesos específicos; técnica muy empleada para recuperar metales preciosos.</p> <p>Presenta dificultades sobre enjuagues de baños de desengrase debido a la elevada presencia de materia orgánica (restos de aceites, grasas, tensioactivos, etc.).</p>
Grado de implantación	<b>Muy frecuente - frecuente</b> - poco frecuente - escaso
Inversión inicial	Alta - <b>media</b> - baja - nula
Coste explotación	Alto - medio - <b>bajo</b> - nulo

CRITERIOS	MTD: RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO
Valor de emisión asociado	80 % de recuperación del agua de enjuague asociada y del volumen de aguas residuales asociado (134 - 20.500 m <sup>3</sup> /año). Incremento de la concentración en sales del eluato de regeneración resultante hasta valores de 15.000 - 30.000 µS/cm.

Tabla 218. Tabla MTD's resinas II

#### 4.10.3 Ósmosis inversa en la regeneración del agua de enjuague

Como ya se ha explicado, mediante el sistema de regeneración por ósmosis inversa, se consiguen caudales de desalinización importantes, de calidad inferior al de las resinas. En función del caudal de rechazo, con el sistema de ósmosis inversa puede obtenerse un agua de entre 100-500 µS/cm. La técnica es aplicable sobre el agua diluida de la mayoría de procesos, con excepción de baños muy oxidantes.

A diferencia de lo que ocurre con los sistemas de regeneración por resinas, los equipos de ósmosis inversa generan, mientras funcionan, un rechazo (concentrado salino) en continuo que debe ser evacuado. Debido a que el agua producida por la ósmosis tiene una calidad inferior a la de las resinas, el agua de rechazo generado no alcanza los valores de conductividad tan elevados generados por aquellos. En algunos casos, en los que no es necesaria una gran calidad de enjuague, puede aportarse este rechazo, reutilizándose en su totalidad (sería aplicable, por ejemplo, la utilización del rechazo para un enjuague posterior a un desengrase alcalino); esta práctica, de todas formas, debe ser muy estudiada pues podría suponer un excesivo incremento de la conductividad total del efluente, imposibilitando tal acción. Valores de emisión de la concentración en sales del rechazo resultante del orden de 10.000-25.000 µS/cm son habituales para el tratamiento de enjuagues estancos de recuperación.

La separación de sales se produce por efecto mecánico aplicando una gran presión (de unos 15-20 bar). No existe consumo de reactivos pero, en contrapartida, el consumo energético de la bomba de presión es alto. Periódicamente, eso sí, hay que proceder a la limpieza química de las membranas, lo cual conlleva la generación de un líquido residual a tratar. La limpieza suele realizarse con productos ácidos, alcalinos y bactericidas.

Al igual que ocurre con las resinas, existe el riesgo de formación de biopelículas que colmatan las membranas impidiendo la correcta separación de sales; en estos casos, hay que proceder también al lavado químico de las membranas; es habitual, por este motivo, la dosificación de algún producto bactericida directamente sobre las membranas.

A diferencia de los equipos de resinas, muy limitados por la concentración del efluente a filtrar, la ósmosis permite trabajar filtrando aguas mucho más concentradas en sales (como por ejemplo el agua de suministro público). En contrapartida, la calidad del agua recirculada no es tan elevada como en el caso de las resinas. Por ello, puede encontrarse a los dos sistemas trabajando en serie: una primera separación por ósmosis seguida por una desmineralización con resinas. De esta manera, puede conseguirse un agua de alta calidad, alargando mucho la vida de las resinas entre regeneraciones.

Uno de los principales inconvenientes de los sistemas de desalinización por ósmosis inversa está en el hecho de que las membranas son sensibles al ataque químico de algunos agentes oxidantes (cromo hexavalente, cloro, persulfato). Además, es preciso filtrar las aguas antes de su paso por las membranas para evitar la obturación de los poros de las membranas. La materia orgánica debe filtrarse también mediante columnas de carbón activado granulado para evitar que obture las membranas. Un prefiltro de tan solo 5µm es recomendable previo a la entrada del agua a las membranas. Finalmente, la presencia de iones calcio o manganeso en el agua obliga también



a su eliminación, ya sea previamente con un descalcificador, como dosificando un pequeño caudal de un producto desincrustante directamente a las membranas.

La tabla 216 recoge las principales características de la técnica, por lo que se refiere a sus ventajas e inconvenientes, aplicabilidad, grado de implantación y costes asociados.

Los equipos de reciclaje de las aguas de enjuague mediante resinas de intercambio iónico y ósmosis inversa son comunes en instalaciones de tratamiento de agua que tienden a un “vertido cero”, combinados con otros elementos, tales como evaporadores.

Hay que tener en cuenta que, en todos los casos, los sistemas de “vertido cero”, en circuito cerrado indiscriminados, “concentran” los contaminantes con lo que, en según qué situaciones, las técnicas de eliminación de ese “concentrado” son costosas y medioambientalmente discutibles. Por ello, es habitual que estas técnicas orientadas al “vertido cero” sólo sean recomendables cuando existan requerimientos de fuerza mayor o se apliquen parcialmente en determinados procesos, que permitan concentrar y recuperar las sales de los baños; un claro ejemplo de este tipo de soluciones, como hemos visto, está en alcanzar un vertido cero, por ejemplo, en un proceso de cromado: las aguas de enjuague, conectadas en cascada a contracorriente para reducir su caudal, pueden recircularse y depurarse con resinas de intercambio iónico, eliminando la concentración metálica para, mediante un evaporador, concentrarlas y devolver las sales al baño de cromo; de esta manera, se consigue un “vertido cero” de aguas con cromo hexavalente y un importante ahorro en sales de proceso y agua de enjuague.

Por ello, las soluciones de “vertido cero” deben ser estudiadas muy en detalle y definidas para cada proceso o aplicación; por ello su aplicación no puede generalizarse como una MTD.

#### **4.11 OPTIMIZACIÓN EN EL USO DE MATERIAS PRIMAS: CONTROL DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS COMPONENTES DEL BAÑO**

Las soluciones de proceso van perdiendo su capacidad de trabajo cuando las concentraciones de ciertos componentes del baño se reducen por debajo de determinado nivel. Mediante la corrección de su composición y la adición de nuevos componentes al baño se consigue ir alargando su funcionamiento. Uno de los problemas que surge en determinados casos, es la tendencia a añadir más productos de los estrictamente necesarios, para asegurar el buen funcionamiento del baño.

Para evitar, en parte, estos problemas lo mejor es implantar un sistema de dosificación automática de productos que se ajuste a las necesidades del baño. Esta dosificación puede efectuarse bien sea por tiempo, por caudal fijo, pH, rH, etc. Siempre será importante seleccionar adecuadamente el parámetro de dosificación de acuerdo a las necesidades del baño. Si la dosificación automática es excesivamente costosa para el volumen y frecuencia de esa dosificación, formar al responsable de planta para que se responsabilice de su control y seguimiento será una medida indispensable. El objetivo final es mantener los parámetros de funcionamiento del baño dentro de los valores óptimos recomendados.

Recordamos en este punto, la importancia de trabajar dentro de esos rangos óptimos pero, manteniendo las concentraciones al mínimo posible; con ello, la contaminación producida por arrastre quedará limitada.

En todos los casos, para alargar la vida del baño, además de llevar un control sobre sus componentes, será imprescindible un control sobre aquellos componentes indeseables que se originan a medida que se trabaja (concentración metálica, materia orgánica, formación de sales

indeseables (carbonatos, etc.), o presencia de aniones perjudiciales por arrastre (cloruros, sulfatos, etc.).

Es, por tanto, muy importante controlar la concentración de los productos químicos de proceso, registrarla y referenciarla con el proveedor de baños, informando al responsable de planta y realizando los ajustes necesarios para mantener la solución dentro de los valores límite óptimos. De esta manera, conseguiremos optimizar el consumo de materias en los baños.

Estas técnicas no modifican los valores de emisión asociados a cada tipo de subproceso, y sólo actúan manteniendo la calidad del proceso.

#### 4.12 TÉCNICAS APLICABLES A LOS ELECTRODOS

Cuando la diferencia en el rendimiento de los electrodos sea significativa, provocando una más rápida disolución del ánodo metálico frente a su electrodeposición en el cátodo y, por ello, la concentración de metal en el baño tenga tendencia a incrementarse, se recomienda controlar la concentración de metal en el baño y actuar para reducirla, ya sea por:

- el uso de ánodos insolubles o inertes.
- la sustitución de algunos de los ánodos solubles por ánodos de membrana con aportación de corriente extra.
- aumentar la superficie catódica.
- modificando la superficie anódica hasta que permita un equilibrio en el rendimiento anódico.
- si es necesario, según el grado de contaminación metálica alcanzado, la dilución del baño y posterior corrección del mismo.

En ocasiones, para obtener el resultado esperado rápidamente, es necesario combinar estas técnicas con la disolución del baño para alcanzar las concentraciones en metal deseadas; en este caso, se retira y almacena una parte del baño y se procede a su dilución con agua de la calidad requerida.

Una vez superado el problema, es aconsejable reconducir la situación con el empleo de los ánodos correspondientes, pero llevando un control permanente del baño. En otro caso, será necesario realizar aportaciones para corregir el baño y evitar un rendimiento bajo del proceso electrolítico, una pasivación del ánodo y/o una mayor descomposición electrolítica de los constituyentes del baño.

Estas técnicas no afectan a los valores de emisión asociados a cada tipo de subproceso, manteniendo sólo la calidad del proceso.

El fenómeno de incremento de la concentración metálica en el baño a partir de los ánodos ocurre, entre otros casos, en baños de niquelado y de zincado electrolíticos.

En determinadas instalaciones, en las que tecnológicamente sea posible, es recomendable conmutar la polaridad de los electrodos en desengrases electrolíticos y decapados electrolíticos a intervalos regulares de tiempo.

#### 4.13 SUSTITUCIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y PROCESOS

El uso, por parte del sector, de sustancias peligrosas para la salud laboral y el medio ambiente, hace importante que se plantee su sustitución, allí donde sea factible, por otras materias me-

nos tóxicas. Existe toda una serie de posibilidades para sustituir sustancias peligrosas, como veremos a continuación.

Sin embargo, la gran mayoría de los productos químicos utilizados en el sector son marcas comerciales cuya composición detallada está protegida por las leyes de propiedad y patentes. La información que tienen las empresas aplicadoras de esos productos se limita a las fichas de seguridad y fichas técnicas en las que no necesariamente aparecen algunos aditivos. Ello puede limitar su capacidad de decisión y actuación a la hora de seleccionar determinados productos con una toxicidad o problemática ambiental menores, salvo que proporcionene información sobre los componentes que se quieren sustituir.

A pesar de ello, en caso de tener que utilizar las sustancias peligrosas, se recomienda la implantación de técnicas para minimizar su uso y/o sus emisiones. En ocasiones, esto se consigue mediante la conjunción de mejoras en la eficiencia del proceso y/o por la minimización en el uso o la emisión de materiales en las actividades desarrolladas por la empresa.

Si bien es cierto, que existen algunas alternativas claras a ciertos procesos que todavía se utilizan de forma generalizada, también lo es que, algunas de estas alternativas no han sido desarrolladas en profundidad y su aplicación está lejos aún de poder generalizarse; por otro lado, nos encontramos con el aspecto económico de la alternativa ya que, en determinados casos, además de la sustitución de la propia materia –cuyo coste ya puede de por sí ser muy elevado–, se hace indispensable la implantación de un equipo para su aplicación.

En otros casos, debido a la poca experiencia habida por su reducida aplicación, no se han contemplado en detalle todos los costes y ahorros, con lo que es necesario un examen económico detallado. Un ejemplo claro de esto es la aplicación de metales por deposición en fase vapor, sin la generación de arrastres ni la participación del agua; parece una opción clara de futuro pero que debe desarrollarse aún con mayor detalle, de manera que se permita hacer estudios económicos detallados; o como la sustitución del cromado duro en algunas aplicaciones por otras aleaciones de metales o por sistemas de plasma por spray. En algunas de estas propuestas el sobrecoste energético, por ejemplo, pueden hacer la alternativa inviable en según qué aplicaciones. No se dispone, en este momento, de toda la información necesaria para algunas de estas nuevas alternativas, sobretodo a nivel de balance económico, con lo cual su recomendación deberá quedar supeditada a su estudio detallado y riguroso, caso por caso que se plantee. Se recomienda un estrecho contacto con proveedores para que, mediante las necesidades y requerimientos del sector, estas alternativas puedan desarrollarse plenamente y, así, se posibilite su implantación más generalizada.

En todos los casos siguientes, al sustituir determinada materia o componente del baño, se evita su posible emisión al medio.

A continuación, se detallan estas alternativas, por materia:

#### **4.13.1 EDTA (ácido etilendiaminotetracético)**

El EDTA es un agente quelante fuerte que compleja los metales pesados dificultando enormemente su posterior precipitación en las aguas residuales a ser depuradas. Suele estar presente en los baños de desengrase y decapado, para alargar la actividad del baño al secuestrar los metales, aunque también es habitual en baños de proceso.

Se recomienda sustituir el EDTA, así como otros agentes quelantes fuertes (como el NTA y similares), por agentes complejantes más débiles y biodegradables:



- Usar sustitutos basados en el ácido glucónico (gluconato sódico)
- Usar métodos alternativos en la fabricación de circuitos impresos, como es el uso de un complejo en base tartrato en la solución de cobreado

#### 4.13.2 PFOS (perfluorooctano sulfonato)

No se conocen sustitutos para los PFOS, siendo su uso mayoritario, aunque no el único, en soluciones de cromo hexavalente para reducir la emisión de gases producida en los electrodos, al tratarse de un agente que reduce la tensión superficial del baño previniendo la formación de nieblas y espumas. También se emplean en procesos alcalinos no cianurados y en procesos de anodizado con cromo hexavalente y decapado ácido.

Cuando son usados para reducir las emisiones gaseosas, o como surfactantes, se recomienda:

Limitar la emisión de gases a la atmósfera, por ejemplo, mediante capotas de extracción sobre las cubas, tapas sobre los baños, disponiendo a la vez sistemas de aspiración de aire y lavado de gases. Hay que recordar que las técnicas de cubrir la cuba limitan la evaporación del baño y dificultan la recuperación de arrastres, con lo que suele ser preferible la instalación de sistemas de extracción y lavado de gases, siempre que el balance económico lo permita.

Se recomienda, especialmente, usar enjuagues en cascada a contracorriente y técnicas para minimizar el arrastre, evitando al máximo que los PFOS salgan de la solución de proceso y alcancen las aguas de enjuague.

#### 4.13.3 Cianuros

No es posible sustituir los cianuros en todas las aplicaciones aunque, en estos últimos años, han aparecido nuevas alternativas a su uso. Un claro ejemplo es el desarrollo de desengrases alcalinos exentos de cianuros o los procesos de zincado y cobreado.

En los casos en los que deba usarse el cianuro, es importante también minimizar el arrastre de los baños, reduciendo al máximo la aportación de cianuros a las aguas a ser tratadas. Esta agua, deberá segregarse del resto de efluentes, evitándose la mezcla con determinados metales (complejos de Ni, por ejemplo) para no dificultar los procesos de depuración posteriores; los cianuros, como se verá en el apartado correspondiente, han de ser oxidados y luego precipitados.

Seguidamente, se detalla para cada metal, las posibilidades en la sustitución de los procesos en base cianuro:

##### 4.13.3.1 Zincado electrolítico

Es posible sustituir las soluciones cianuradas de zinc por:

- Zinc ácido con una óptima eficiencia energética (del 95 %), por tanto, con menor consumo eléctrico; la distribución de metal es baja; el acabado final es brillante; genera mayor producción de lodos de depuración al disolverse más los sustratos y ánodos; requiere de un buen proceso de desengrase; requiere de mayor control y mantenimiento; la emisión de gases puede provenir de la formación de neblina ácida, aunque no es significativa.

- Zinc alcalino exento de cianuro con una mejor distribución de metal que la versión cianurada; el proceso tiene un requerimiento superior en cuanto a energía, ya que su eficiencia catódica es más baja (50-70 %); requiere también de un buen desengrase previo y de un mayor control y mantenimiento del baño; necesita de extracción de gases.

#### **4.13.3.2 Cobreado y latonado**

Reemplazar, cuando sea posible, el cobreado cianurado por cobre ácido o en base pirofosfato; esta aplicación no es técnicamente viable sobre aleaciones de zinc.

No hay alternativas exentas de cianuro para el latonado.

#### **4.13.3.3 Cadmiado**

Todo y que los baños de cadmiado, hace años se han ido sustituyendo por otros metales, como es el caso de zinc, en algunas aplicaciones muy concretas sigue utilizándose (sector aeronáutico y militar).

Como alternativas a la forma cianurada, se recomienda su sustitución por cadmio en base fluoroborato, sulfato o cloruro.

Otras alternativas, que ofrezcan una importante resistencia mecánica a la pieza, pasan por sustituir el cadmiado por otros procesos como son el zinc ácido con un pasivado posterior, el zincado mecánico o el recubrimiento con aleaciones de zinc/aluminio.

#### **4.13.3.4 Metales preciosos: plata y oro**

No se conocen alternativas exentas de cianuro aunque pueden aplicarse otros metales (sobre todo en la plata) que se aplican sin cianuro y tienen un aspecto final parecido.

#### **4.13.4 Cromo hexavalente**

El ácido crómico (cromo hexavalente) tiene diversas aplicaciones en el acabado de superficies:

- Cromado decorativo.
- Cromo duro.
- Anodizado con ácido crómico.
- Conversión de superficie en base crómica (pasivados).

Debido a su elevada toxicidad, el cromo hexavalente está sometido a muchas reglamentaciones internacionales y sectoriales. A nivel europeo, existen Directivas que limitan la cantidad de cromo hexavalente en productos de automoción, electrónica y equipos eléctricos. A pesar de su toxicidad, una vez depositado en forma metálica sobre la superficie, no da problemas de contacto.

La sustitución del cromo hexavalente por cromo trivalente no es siempre factible, bien sea por cuestiones económicas, en el caso de grandes instalaciones, ni tampoco en el caso del cromado duro, ya que no ofrece las características de dureza y resistencia a la corrosión que ofrece la forma hexavalente.

El anodizado con ácido crómico no es muy habitual, usándose mayormente en la industria aeroespacial, electrónica y en otras aplicaciones especializadas (por ejemplo, marinas). Veamos, a continuación, algunas alternativas al cromo hexavalente:

#### 4.13.4.1 Cromado decorativo

Entre los principales aspectos ambientales del proceso, cabe considerar:

- Alta toxicidad para la salud y el medio ambiente.
- Su tratamiento requiere de la adición de productos químicos peligrosos; aunque se están sustituyendo estos productos (básicamente, ácido sulfúrico y bisulfito sódico) por otros tratamientos como el sulfato ferroso.
- Debido a su elevada viscosidad, genera importantes caudales de arrastre.
- La extracción de gases precisa de lavador (Scrubber) para eliminar el aerosol de cromo hexavalente.
- Elevada producción de residuos procedentes de los ánodos de plomo-estaño.
- Los compuestos de cromo hexavalente son muy oxidantes, con lo que se requiere su almacenaje de forma separada.

Debido al desprendimiento de hidrógeno en el ánodo, el baño tiene una eficiencia eléctrica baja. Este desprendimiento de hidrógeno es el responsable de la emisión de una niebla con cromo hexavalente. Los aditivos para suprimir esta emisión son en base PFOS, tal y como hemos visto anteriormente.

Existe alguna experiencia reduciendo la concentración del baño a la mitad y manteniendo la calidad del acabado final. El proceso consiste en un baño de cromo hexavalente que trabaja a tan solo 18 °C, mediante un sistema de refrigeración. De esta manera, se consigue reducir su impacto ambiental gracias a su menor concentración y viscosidad. Debido a esta menor concentración, se requiere de un tiempo de proceso más largo. Esta aplicación sólo será factible cuando las especificaciones del producto final lo permitan y el aspecto del acabado sea adecuado. El grado de implantación en España es muy limitado.

Es posible reemplazar el cromo hexavalente por trivalente en usos decorativos, cuando los requerimientos de resistencia a la corrosión sean bajos y el aspecto final del acabado lo permita. Si es necesaria una mayor resistencia a la corrosión, es posible usar la forma trivalente dando mayor espesor de níquel en la capa inferior y/o dando una pasivación de tipo orgánico. En este caso, la concentración de cromo trivalente es de tan solo 20 g/l, lo cual supone reducir la viscosidad del baño y, en consecuencia, su arrastre. Entre las principales ventajas, tenemos:

- No es necesaria la reducción del cromo hexavalente de las aguas residuales.
- Se facilita la manipulación y empleo del producto.
- No hay emisión de gases.

#### 4.13.4.2 Cromado duro

No es posible, como se ha dicho, que ningún proceso pueda sustituir el cromado duro ni algunas aplicaciones que precisan de una mayor dureza y/o resistencia a la corrosión.

En estos casos, en los que se requiere dureza y resistencia a la corrosión, es posible la sustitución del cromado duro por una serie de aleaciones y procesos, algunos de los cuales se hallan

aún en fase de desarrollo o tienen una implantación débil; a continuación se hace una descripción de estas técnicas.

Otras técnicas en aplicaciones similares al cromo duro poco desarrolladas a nivel industrial en España y cuya viabilidad técnica no están plenamente confirmadas:

- En base níquel electrolítico:
  - Níquel-tungsteno-boro (de características similares al cromado).
  - Níquel-tungsteno-silicio-carburo (buena resistencia al desgaste).
  - Estaño-níquel (buena resistencia a la corrosión en ácidos fuertes).
  - Níquel-hierro-cobalto (buena resistencia a la corrosión y al desgaste).
  - Níquel-tungsteno-cobalto (buena resistencia a la corrosión excepto en ambientes marinos).
- Sin base de níquel electrolítico:
  - Estaño-cobalto (con 3 opciones comerciales, sólo en aplicaciones decorativas).
  - Cobalto fosforoso (depósito nanocrystalino que presenta extremada dureza).
  - Níquel químico: (en todos los casos, menor dureza y resistencia a la abrasión).
  - Níquel-tungsteno.
  - Níquel-boro.
  - Níquel-compuesto de diamante.
  - Níquel-fosforoso.
  - Níquel-politetrafluoretileno.
- Otros métodos alternativos a la deposición metálica:

Existen diversas tecnologías alternativas al recubrimiento metálico de superficies tradicional, sin el empleo de soluciones electrolíticas o baños de proceso. A pesar de que, con estas tecnologías no se elimina la utilización de los metales, sí que evitan el uso de algunos compuestos tóxicos. Por otro lado, también reducen la generación de aguas residuales con metales y la consecuente formación de lodos de tratamiento. A pesar de todas estas ventajas, se trata de tecnologías que utilizan equipos de alto coste económico, con lo que su aplicación se limita a procesos y aplicaciones especiales, en los que el coste del proceso de tratamiento de superficies, en relación al de fabricación del producto, no tiene demasiada significancia. En algunos casos, además, la aplicabilidad del proceso está limitada o poco desarrollada a nivel comercial. Se trata, en general, de técnicas aún por desarrollar plenamente, con elevados costes de inversión y de funcionamiento.

- HVOF (high velocity oxygenated fuel) por spray térmico.
- PVD (physical vapour deposition)-nitruro de titanio (mayor dureza a menor grosor; menor resistencia a la corrosión, se utiliza para acabados en brocas de metal).
- Spray de plasma-carburo de titanio (aplicable sobre sustratos de aluminio, acero, acero al carbono y titanio).
- CVD (deposición química por vapor al vacío) que es resistente a los ácidos; buen grosor y dureza.
- IVD (deposición iónica por vapor, empleada en recubrimientos del interior de los faros de vehículos).
- Revestimiento por láser.

El HVOF, o proceso por spray térmico, deposita una matriz pulverulenta sobre la superficie a tratar, que contiene los metales –o sus aleaciones-. Los materiales a depositar son calentados hasta adoptar un aspecto de polvo y, a continuación, son atomizados o proyectados en forma

de spray sobre la superficie a tratar. El nivel de inversión en equipos es importante, ya que muchas veces estas instalaciones se encuentran robotizadas.

En el caso de la técnica de deposición por vapor (PVD), el equipo a emplear también es caro, requiere para su funcionamiento de personal técnico especializado y es muy sensible a la contaminación. Debido a que el sistema es sensible a la humedad, a menudo requiere de atmósfera controlada (usualmente mediante nitrógeno o aire comprimido seco). En función del tipo de aplicación al que se destine, algunos ciclos de producción pueden suponer varias horas de operación. En general, se trata de un proceso limitado a recubrimientos de muy poco grosor (1-200  $\mu\text{m}$ ). En líneas generales, el sistema consiste en emitir por evaporación y condensar sobre el sustrato las partículas del metal en cuestión.

La deposición química por vapor al vacío (CVD) es un proceso de activación por calor, que utiliza equipos similares al caso anterior, estando restringida a aquellos metales que sean compatibles con el proceso (se precisan en forma de sal de haluro). En este caso, las partículas metálicas son enfriadas y cristalizan sobre la superficie a recubrir. Estos procesos pueden emplearse en la fabricación de elementos refractarios con metales. Los recubrimientos que se obtienen presentan una elevada densidad, dureza y pureza.

La deposición iónica por vapor (IVD) fue desarrollada, inicialmente, como un proceso de metalizado para aluminio. El sistema también requiere de equipos especializados, de coste muy elevado, en los que se consigue la ionización de un gas inerte (típicamente Ar), gracias a la aplicación sobre las superficies a recubrir de un elevado potencial negativo. Los iones cargados positivamente bombardean la superficie del metal provocando el tratamiento de la superficie. Con esta técnica se consiguen recubrimientos densos, con elevada adherencia y muy uniformes.

El nivel de desarrollo en el que se encuentran muchas de estas técnicas hace difícil, por el momento, su introducción generalizada en el sector; otras requieren de elevadas inversiones y de un gran nivel de tecnificación del personal, lejos de ser económicamente viables; algunas, además, tienen aplicaciones muy determinadas y no pueden emplearse fuera de ellas. Habrá que esperar nuevos estudios de aplicabilidad y resultados técnicos y, evidentemente, económicos, para esperar un mayor nivel de difusión.

#### 4.13.4.3 Pasivado crómico

En determinados casos, si las especificaciones finales lo permiten, es factible la sustitución del cromo hexavalente por la forma trivalente en procesos de pasivado en instalaciones de zincado. Por ello, siempre que tecnológicamente sea aplicable, se aconseja reemplazar la forma hexavalente por recubrimientos trivalentes o exentos de cromo; en ocasiones, esto es posible, empleando recubrimientos adicionales o complementarios si es necesario.

La técnica consiste en desarrollar capas de pasivación basada en cromo trivalente de 300 nm de grosor sobre recubrimientos de zinc o zinc aleado electrolíticos. La capa de conversión obtenida está completamente libre de cromo hexavalente y tiene un aspecto ligeramente verdoso irisado que desaparece si se le añade una capa orgánica. La resistencia a la corrosión obtenida es en muchos casos igual o superior a las técnicas basadas en cromo hexavalente.

En determinadas aplicaciones, puede usarse un compuesto orgánico en una solución con fluoruro de zirconio, fluoruro de titanio o derivados orgánicos de las siliconas (silanes). Una aplicación de la alternativa en base a compuestos de titanio y zirconio es en los procesos de conversión de las superficies de aluminio. Por tanto, es viable la utilización de estos compuestos

en procesos de lacado de aluminio; en comparación con los procesos de cromado amarillo y verde, se obtienen resultados algo inferiores en corrosión y adherencia.

Estos procesos no tienen todavía la implantación de mercado necesaria para ser usadas con cierta facilidad, presentando algunas limitaciones en cuanto a la resistencia a la corrosión y al acabado final decorativo.

#### **4.13.4.4 Anodizado con ácido crómico**

Como ya se ha visto anteriormente, el tipo de anodizado de aluminio más habitual es el que emplea el ácido sulfúrico, como componente esencial de su formulación.

En el caso del anodizado con ácido crómico, mucho menos frecuente y utilizado en aplicaciones muy especializadas (industria aeroespacial, electrónica...), no existen alternativas viables.

En determinadas aplicaciones es factible sustituirlo por otros ácidos orgánicos o mezclas de ciertos ácidos: sulfúrico/bórico, sulfúrico/oxálico, fosfórico, oxálico, sulfámico, malónico y metílico.

#### **4.13.4.5 Fosfo-cromatado**

En tratamientos de sellado y de fosfatado con cromo es posible reemplazar el cromo hexavalente por sistemas exentos, tales como silanes o sales en base zirconio, así como por los sistemas de bajo contenido en cromo descritos hasta ahora.

### **4.13.5 Desengrase**

Es importante mantener una relación constante con el cliente, de manera que se disponga de información sobre el tipo de aceite de la pieza, procurando el cliente minimizar su uso tras el mecanizado o empleando aceites menos tóxicos y más biodegradables, de tal manera que se permita el empleo de sistemas desengrasantes más compatibles ambientalmente.

Por ello, volvemos a hacer hincapié en abordar con el cliente la minimización de las cantidades de aceites y grasas empleadas en el procesado o mecanizado previo de las piezas y/o la selección de aceites, grasas o sistemas que permitan el uso de sistemas desengrasantes más acordes con el medio ambiente.

De una forma generalizada, como se ha descrito en el capítulo correspondiente, encontramos 4 técnicas básicas de eliminación de aceites y grasas de las piezas a tratar: desengrase por disolventes (bien sea halogenados como no halogenados), desengrases alcalinos, desengrases electrolíticos y desengrases ácidos.

Veamos, a continuación, las MTD's recomendables para el sector:

#### **4.13.5.1 Pre-limpieza mecánica-centrifugación**

Cuando haya una excesiva cantidad de aceite en las piezas, se recomienda emplear métodos físicos para la eliminación del mismo, tales como decantación, centrifugación, soplado por aire, etc. Hay que tener en cuenta, especialmente en la centrifugación, que no se dañen las piezas por efecto de impactos y rozamientos.



CRITERIOS	MTD: CENTRIFUGACIÓN DE DESENGRASES
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Reducción del consumo de materias primas, al alargar la vida del desengrase.</li> <li>▪ Reduce las sales solubles o la conductividad del efluente depurado.</li> <li>▪ Menor volumen de aguas residuales al reducir el cambio de baño.</li> <li>▪ Reducción de los problemas de depuración físico-química de aguas residuales.</li> <li>▪ Menor cantidad de lodos de depuración de aguas residuales.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Sólo es aplicable sobre desengrases poco o nada emulsionantes.</li> <li>➤ Funcionan, habitualmente, por cargas, con lo que requieren de paradas técnicas.</li> <li>➤ Coste energético importante.</li> <li>➤ Requiere un sistema autolimpiante para ser efectivo.</li> </ul>
Aplicabilidad	Puede emplearse en cualquier tipo de desengrase que no emulsione el aceite o produzca una emulsión débil.
Grado de implantación	Muy frecuente - frecuente - poco frecuente - <b>escaso</b>
Inversión inicial	Alta - <b>media</b> - baja - nula
Coste explotación	Alto - <b>medio</b> - <b>bajo</b> - nulo
Valor de emisión asociado	90 % de recuperación del desengrase. Reducción del volumen y de la concentración de las aguas residuales asociadas.

*Tabla 219. Tabla MTD's centrifugación desengrases*

#### 4.13.5.2 Desengrase con solventes

En determinadas aplicaciones, es imprescindible el desengrase con solventes en fase de vapor. En estas situaciones, las MTD's van en la dirección de mejorar el proceso y reducir la emisión de COV's a la atmósfera. En general, son técnicas relacionados con los equipos de aplicación y con los factores de funcionamiento. Se recomienda, en general:

- Instalación de serpentines de refrigeración eficaces en las paredes interiores de la cuba, por encima del nivel del vapor; con esta medida puede reducirse la generación de vapor a la atmósfera en un 40 %, como mínimo.
- Mantener cubierto el desengrase lo máximo posible. En caso de ser posible, se recomienda disponer la cuba tapada con un sistema automático controlado por el operario. Existe, actualmente, máquinas de desengrase que van dotadas de cabinas de recogida y sistemas de destilación del disolvente que se evapora, para su reutilización.
- En el caso de proyección por spray del solvente, se aconseja mantener la boquilla de proyección por debajo del nivel de vapor.
- Extraer lentamente las piezas del solvente de desengrase, en caso de sumergirlas en el baño; de esta manera, se consigue reducir las pérdidas por convección, al reducir la turbulencia del líquido.
- Permitir un adecuado escurrido de las piezas, o cestas, sobre la propia cuba, después de la extracción del líquido solvente.
- Incrementar la altura de la cuba por encima de la capa de vapor; por ejemplo, pasar de unos 20 cm. de altura de la pared a unos 30, reduce las pérdidas de vapor a la mitad.



Existen algunas alternativas al desengrase con solventes halogenados (TRI, PER, cloruro de metileno, etc.), que son carcinogénicos, por otros disolventes no halogenados. A continuación se proponen las más aconsejables:

- Existe una gama de disolventes alternativos que pueden usarse y que son en base acetona, alcohol, éter e hidrofluoreter; suelen ser alternativas efectivas aunque, a diferencia de los anteriores, son inflamables y su actual precio de compra es muy superior. Estos sistemas son sólo viables en máquinas con diseños específicos, con dobles o triples anillos de refrigeración, por motivos de viabilidad económica.
- En determinadas aplicaciones, es posible la utilización de productos desengrasantes alternativos a los productos anteriores; se trata de derivados terpénicos, como por ejemplo, el p-cimeno (limoneno y similares) que son totalmente biodegradables. Su poder de desengrase es bastante inferior al caso anterior y no siempre son adecuados.
- Otra posibilidad es el N-metil-2-pirolidona (M-pyrol o NMP), con un menor riesgo de inflamación y baja volatilidad. Este solvente es muy efectivo si su aplicación se combina con un equipo de ultrasonidos.
- Como última alternativa, de reciente aparición, existe el metil-siloxano (VMS), con una buena capacidad de desengrase para una amplia variedad de contaminantes y de rápido secado, aunque es inflamable y combustible. Puede ser destilado para su reutilización y permite el aprovechamiento de equipos de desengrase para halogenados.

En cada caso concreto que pueda plantearse, habrá que estudiar a fondo la alternativa, realizar pruebas y analizar los resultados obtenidos; en algunos casos, el cambio no sólo va a suponer cambiar el producto, sino que también será preciso reemplazar la maquinaria de aplicación del producto sustitutivo.

De un tiempo para aquí, se han desarrollado máquinas en circuito cerrado para aplicaciones con disolventes; a pesar de que la inversión suele ser importante, el ahorro de producto y la concentración de los residuos, las hace interesantes. Ambientalmente, gracias a su circuito cerrado, el sistema permite trabajar en condiciones seguras y no existe una emisión de gases ni vapores ya que reciclan el disolvente evaporado.

El desengrase por solventes, en muchos otros casos, puede ser sustituido por otras técnicas, como son los desengrases acuosos.

#### 4.13.5.3 Desengrase acuoso alcalino

Las configuraciones de equipo más comunes en los procesos convencionales de desengrase acuoso son:

- Inmersión con agitación mecánica.
- Inmersión con agitación por ultrasonidos.
- Inmersión con potencial eléctrico (desengrase electrolítico).
- Desengrase por spray en túneles de tratamiento.

Como inconvenientes que presentan estos sistemas, si los comparamos al desengrase con solventes, tenemos que precisan de enjuagues con agua, a veces el secado de piezas para evitar el riesgo de corrosión e instalaciones de depuración de aguas.

Dentro de las diversas posibilidades, se recomienda reemplazar el desengrase cianurado por formulaciones exentas de cianuro, tales como las soluciones alcalinas o ácidas acuosas, complementadas por sistemas electrolíticos o con ultrasonidos; más recientemente, han aparecido en el mercado desengrases biológicos. De hecho, el desengrase cianurado se puede considerar una técnica obsoleta.

Para el caso de los desengrases en forma acuosa, se aconseja seleccionar siempre un sistema de desengrase con el mínimo impacto ambiental y que sea adecuado al proceso de producción (complejantes, etc.).

Las condiciones operativas de referencia para este tipo de baños dependen de cada aplicación concreta, aunque son habituales valores de pH 7-9 y una temperatura media de unos 65-70 °C; se recomienda operar a la mínima concentración del baño, con empleo de sistemas para alargar la vida del baño mediante el uso siempre de aquellas técnicas que permitan maximizar la vida útil de las soluciones, tales como:

- Uso de agentes desemulsionantes que permiten, por medio de una posterior filtración, separación por gravedad o mecánica, centrifugación o filtración por membranas, recuperar la solución de trabajo; en este caso, se aconseja trasvasar el baño a una cuba accesoria, aplicar el desemulsionante y, a continuación, separar físicamente el aceite; de esta manera, puede retornarse el desengrase limpio a su cuba o, si ello no es posible, proceder a su depuración de forma más fácil; también es factible, en el caso de que el baño de desengrase no forme emulsiones, aplicar un sistema de eliminación del aceite flotante, mediante los llamados “oil-skimmers”, esto es, el barrido superficial del baño con el propio desengrase y la decantación de los aceites flotantes; en el caso de soluciones de desengrase con agentes emulsionantes por la necesidad del proceso, es factible el filtrado en continuo del baño entero mediante procesos de filtración por membrana (ultrafiltración).
- Empleo de procesos de baja alcalinidad con regeneración biológica. En este caso, se usan agentes emulsionantes para el baño y se requiere de una temperatura de trabajo inferior (unos 45 °C) para mantener el cultivo bacteriano. El proceso microbiológico consiste en la degradación de los aceites y la formación de CO<sub>2</sub> y agua; debido a que es un proceso de degradación aerobia, es necesario aportar aire a la cuba; el cultivo microbiológico se mantiene en una cuba accesoria a la del baño la cual debe controlarse y mantenerse para garantizar la existencia de los microorganismos. En algunos casos, el cultivo bacteriano se mantiene en la propia cuba de desengrase. Como ventajas del sistema tenemos:
  - trabaja a pH más neutro y a menor temperatura;
  - se reduce el consumo de productos puesto que el baño raramente debe sustituirse;
  - se minimiza la necesidad de tratamiento de aguas y no se dificulta el proceso de floculación;
  - se reduce el uso de productos tóxicos en el lugar de trabajo;
  - no es necesario vaciar los baños agotados y rellenar con nueva solución;
  - se mantiene constante la calidad de desengrase;
  - no hay emanaciones de gases ni de vapores;

La reducción de los costes de tratamiento de esta técnica en relación a las soluciones acuosas alcalinas, es del 15-25 %, aunque este valor, dado el bajo nivel de implantación de esta alternativa, dependerá mucho de cada caso concreto.

En contrapartida, esta alternativa presenta las siguientes limitaciones:

- se precisa un control y mantenimiento exhaustivos de la solución para garantizar unas condiciones de trabajo lo más estables y acordes posible para el adecuado desarrollo de los microorganismos;
  - se requiere usar surfactantes que no sean degradados por la acción microbiológica;
  - su aplicación no es extensible a todo tipo de aceites y grasas (no son adecuados los aceites sulfurados), siendo este aspecto de gran importancia dado que muchas empresas del sector trabajan para terceros, recibiendo piezas a tratar, con gran variabilidad de procesos previos de mecanización; la presencia de otros compuestos (como los fenoles), para mantener la integridad de aceites, taladrinas, etc. también podrían suponer la destrucción del cultivo;
  - existe el riesgo de que parte del cultivo microbiológico pase por arrastre a otras cubas y procesos de la línea, pudiendo originar problemas de calidad en otros baños;
  - el proceso, al tratarse de un sistema biológico, es muy sensible a algunos compuestos y metales: cianuros, cobre, AOX, etc. con lo cual el riesgo de parada es alto;
  - el sistema requiere de un aporte en aceites, o nutrientes, en continuo; no puede estar sin aportación más de 3 días.
- 
- Empleo de equipos de ultrasonidos que usan ondas de alta frecuencia, para la creación de una turbulencia sobre la superficie de la pieza a tratar, eliminando aquellos elementos contaminantes de mayor dificultad; con este sistema, un baño de desengrase acuoso incrementa notablemente su eficacia; este sistema se utiliza de forma habitual dentro del sector, por sus notables ventajas; en contrapartida, tenemos la generación de ruido dentro de la nave. Puede usarse esta técnica para cualquier proceso de desengrase por inmersión.
  - Utilización de equipos electrolíticos para favorecer el desengrase, gracias al desprendimiento de  $O_2$  e  $H_2$  en la superficie de la pieza; con este sistema, se consigue reducir el consumo de desengrase y, consecuentemente, se reduce la generación de emisiones contaminantes. Además de la acción desengrasante, también se utilizan como activadores de la superficie del metal. Las soluciones del baño suelen ser altamente alcalinas y, a menudo, en caliente. Puede emplearse el sistema, utilizando las piezas a desengrasar como ánodos (no recomendable para aluminio, cromo, estaño, latón, plomo u otros metales que sean atacados en medio alcalino) o, también, como cátodos. También existe la posibilidad de emplear un proceso reversible (anódico-catódico), el qual permite también la eliminación de restos de óxido a la vez que desengrasa la superficie.
  - Uso de agua caliente sin aditivos químicos y con separación de aceites. Para determinado tipo de piezas conteniendo aceites y grasas de fácil separación, puede plantearse un pre-desengrase sólo con agua caliente, que sirva para eliminar lo más grueso.
  - Utilización de una cuba de pre-desengrase no emulsionante compatible totalmente con otro posterior y que este segundo se utilice para preparar un nuevo previo.
  - Uso de técnicas especializadas como es la proyección de hielo seco sobre la superficie a desengrasar.
  - Finalmente, en caso de ser necesario, es posible la combinación de estos sistemas, en sus diversas formas: un pre-desengrase, con agua caliente o una solución no emulsionante, seguido por un desengrase fuertemente emulsionante.

Como requerimientos generales para este tipo de desengrases, hay que prever la posible emisión de vapor de agua y de vapores ácidos o alcalinos. La posible presencia de aditivos surfactantes o de compuestos complejantes puede dificultar el proceso de floculación o precipitación en la planta de tratamiento de aguas residuales; asimismo, la presencia de aceites puede ocasionar malfuncionamientos de la planta depuradora, como es el ensuciamiento de electrodos, la posibilidad de flotación de flóculos, etc.; los tensioactivos y otros agentes orgánicos pueden dar problemas de formación de espuma, con lo que puede ser necesario el uso de antiespumantes. Dados estos problemas en el proceso de depuración de aguas, se recomienda la lenta dosificación del baño agotado o contaminado sobre las aguas a depurar.

#### 4.13.6 Decapado de hierro

El hierro habitualmente es decapado con ácido clorhídrico. Este proceso hace que se elimine hierro de la superficie de la pieza tratada el cual se acumula en el baño, hasta su cambio y eliminación. El proceso no permite mucho control de decapado y, como mucho, en ocasiones encontramos la presencia de algunos inhibidores de este ataque, que contribuyen a alargar la vida útil del baño.

Una posibilidad técnicamente viable es la sustitución del baño de decapado con ácido clorhídrico por ácido sulfúrico, siempre y cuando el nivel de adherencia conseguido y el proceso así lo permitan. Mediante el control de la temperatura del baño es posible controlar el grado de ataque del ácido sobre la superficie del metal. De esta manera, se puede conseguir alargar la vida útil del baño sin necesidad de añadir nuevos aditivos y productos.

En grandes instalaciones de decapado de hierro este cambio es, además, muy interesante puesto que se puede combinar con la técnica de cristalización, obteniéndose la precipitación de una sal, el sulfato ferroso, valorizable como producto de tratamiento de aguas residuales, como veremos más adelante.

#### 4.14 MANTENIMIENTO DE SOLUCIONES DE PROCESO

El adecuado control de los parámetros de funcionamiento de los baños es fundamental si se pretende un nivel de calidad de proceso y producto, así como el alargamiento de la vida de los mismos. Para ello, se requiere primeramente determinar los parámetros de funcionamiento críticos.

Los contaminantes que se van acumulando en los baños de proceso pueden eliminarse, bien sea por cargas, como de forma continuada, siendo este último sistema el que consigue mantener constantes las especificaciones del baño y, por tanto, su calidad.

De esta forma, tenemos que, para incrementar la vida del baño de proceso así como mantener la calidad del acabado, sobretodo cuando se trabaja en circuitos cerrados, con técnicas de recuperación de arrastres, cabe:

- Determinar los parámetros críticos de control para cada baño de proceso y tipo de aplicación.
- Mantener los baños dentro de los límites establecidos como aceptables mediante la eliminación de los contaminantes y la adición de los productos para compensarlos.
- Seleccionar, preferentemente, los sistemas de filtración en continuo, antes que los sistemas por cargas, ya que mantienen constante la calidad del proceso.

Por todo ello, la mayoría de estas técnicas no conllevan un valor de emisión asociado, ya que consiguen una mejora de la calidad y una prolongación de la vida del baño.

Entre las principales técnicas para realizar dicho mantenimiento tenemos una serie de alternativas:

##### 4.14.1 Filtración de soluciones de proceso

Es importante filtrar las partículas que pueda haber en el baño, evitando que se adhieran sobre la superficie a tratar provocando rasposidad de la pieza. La filtración se realiza en continuo

sobre filtros de papel (habitualmente discos). Periódicamente, por lo general comprobando la presión del filtro, se procede a su recambio por otros nuevos. Los filtros usados, son considerados un residuo peligroso en la mayoría de los casos, ya que se impregnan del propio baño filtrado y deben ser gestionados a través de gestores autorizados.

Es aplicable a todo tipo de baños, siendo el nivel de inversión y de mantenimiento pequeño y las ventajas son claras.

#### 4.14.2 Filtración de componentes orgánicos con carbón activado

Es común la descomposición orgánica de ciertos compuestos presentes en los baños. Para eliminar este tipo de contaminación, se añade el carbón activado directamente al baño y, al cabo de un tiempo de contacto, se filtra toda la solución quedando retenido el carbón activado cargado de materia orgánica. Este tipo de filtración por carga, suele aplicarse en casos de problemas puntuales del baño por presencia de compuestos orgánicos. La filtración también se hace a menudo en continuo, siendo el sistema más recomendable, combinando la filtración de partículas con la eliminación de materia orgánica. Este segundo sistema, como ya se ha dicho, mantiene las condiciones del baño a lo largo del tiempo. El carbón activado residual es también un residuo peligroso que debe gestionarse adecuadamente.

Se aplica comúnmente a los baños de níquel brillante y sobre todos aquellos baños electrolíticos en los que la carga orgánica en forma de aditivos es importante. El nivel de inversión y de mantenimiento también son bajos y las ventajas evidentes.

En la siguiente tabla se resumen los principales aspectos a tener en cuenta tanto en la filtración con filtros de celulosa como con carbón activado.

CRITERIOS	MTD: FILTRACIÓN
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Reducción del consumo de materias primas, al alargar la vida del baño.</li> <li>▪ Reduce las sales solubles o la conductividad del efluente depurado al reducir el volumen de baño a depurar.</li> <li>▪ Menor volumen de aguas residuales.</li> <li>▪ Menor cantidad de lodos de depuración de aguas residuales.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ El material filtrado (celulosa, carbón activado, etc.), debe considerarse como residuo peligroso y gestionarse como tal.</li> <li>➢ Tras el filtrado con carbón activado, hay que prever la retención de sustancias orgánicas del baño, con lo que será necesario el control y mantenimiento del mismo, procediéndose a las correcciones que sean necesarias.</li> </ul>
Aplicabilidad	Puede emplearse en cualquier tipo de baño, especialmente los electrolíticos.
Grado de implantación	<b>Muy frecuente</b> - frecuente - poco frecuente - escaso
Inversión inicial	Alta - media - <b>baja</b> - nula
Coste explotación	Alto - medio - <b>bajo</b> - nulo
Valor de emisión asociado	Depende del baño y tipo de filtrado.

*Tabla 220. Tabla MTD's filtración*



#### 4.14.3 Electrodiálisis en soluciones de proceso

Ya se ha descrito anteriormente. La electrodiálisis es un proceso que combina la diálisis y la electrolisis. La técnica consiste en un proceso electroquímico que permite extraer los iones presentes en una solución mediante su migración a través de membranas selectivas, bajo la influencia de un campo eléctrico. Mientras que para el caso de la diálisis, el factor crítico es el gradiente de concentración entre cada lado de la membrana, en el caso de la electrodiálisis el factor dependiente es el rango de migración de iones en un campo eléctrico.

Básicamente, el sistema emplea compartimentos separados entre sí por membranas permeables catiónicas y aniónicas, de forma alternada, a los que se aplica un campo eléctrico, que posibilita la separación efectiva de aniones y cationes en cada compartimiento.

Las aplicaciones de la electrodiálisis para el sector son dos:

- recuperación de los constituyentes de los baños de proceso;
- regeneración de baños mediante la eliminación de iones indeseables.

Por ello, la técnica produce un concentrado que puede ser recuperado en el baño. Como norma general la electrodiálisis se aplica directamente sobre el baño de proceso, o sobre un enjuague estático de recuperación del arrastre. Por ello, es adecuada para concentrar sales, ácidos o bases, en baños que presentan pérdidas de nivel por evaporación.

Las aplicaciones del sistema son limitadas a determinados procesos, como puede ser la regeneración de baños agotados de níquel y cobre químicos, procesos de oro o níquel electrolíticos. El rendimiento del sistema se sitúa entre el 85-90 % de recuperación del baño.

Gracias a su funcionamiento en continuo, manteniendo la capacidad de filtración del baño, se mantienen unos niveles de calidad permanentes. La solución filtrada que se obtiene, es unas 10 veces más concentrada que la inicial, pero nunca tanto como el baño; por ello, su uso es especialmente indicado a baños que trabajan en caliente y permiten un nivel de retorno para compensar las pérdidas por evaporación.

Se trata de una tecnología de alto coste de inversión aunque el funcionamiento no es demasiado complejo; debido al importante rendimiento que ofrecen presentan periodos de recuperación de la inversión breves (en muchos casos inferiores al año).

Para ventajas y limitaciones, aplicabilidad, costes y valores de emisión véase tablas 213 y 214.

#### 4.14.4 Retardo iónico en soluciones de proceso

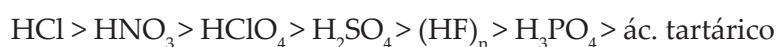
Esta técnica de filtración, basada en la separación por intercambio iónico, se usa para la regeneración de ácidos de decapados (uso poco extendido), y para las soluciones de anodizado ácido (de uso frecuente). Con esta técnica se consigue separar el ácido de su sal.

En esencia, lo que se pretende es separar la concentración metálica acumulada en el baño. La resina, en forma aniónica fuertemente básica, retiene los aniones, mientras que los cationes (metales) son separados por fuerzas electrostáticas, pasando a través de la resina. A continuación, se recupera el ácido retenido en la resina lavándola con agua desmineralizada o no, según las condiciones del baño. El rendimiento del sistema es del 40-60 %. El efecto del agua pasando a través de la resina provoca una dilución interna de los componentes, dando lugar a una disociación del ácido que se transfiere a la fase acuosa, como consecuencia de la repulsión electrostática de los hidrogeniones. De esta forma, el proceso de retardo iónico tiene lugar gracias a lo que tarda el ácido no disociado en difundir en la resina y, por otra parte, lo que tarda

la forma disociada en difundir a su través, mientras que los iones de la sal pasan a través de la columna sin que tenga lugar ningún proceso de adsorción. Esto explica la acción separativa del método. De esta manera, la parte del eluato rica en el ácido, y pobre en la sal, puede ser devuelta al baño. Por su parte, la fracción rica en el metal, de bajo contenido ácido debe ser neutralizada y precipitada.

Estos sistemas suelen funcionar en continuo y de una forma pulsante para mantener la calidad del baño; además, como es en el caso del anodizado de aluminio, niveles altos de metal (p.e. 15-20 g/l en Al) disminuyen su rendimiento por disminución de la resistencia eléctrica del baño. El sistema en funcionamiento realiza ciclos de 10 a 30 minutos de carga y de 10 a 30 minutos de regeneración con agua; esto es, se trata de un funcionamiento continuo de forma pulsante.

El sistema no es igual de eficiente para todos los baños (de mayor a menor eficiencia):



CRITERIOS	MTD: RETARDO IÓNICO
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Recupera y reutiliza la solución ácida del baño.</li> <li>▪ Reduce las sales solubles o la conductividad del efluente depurado al reducir el volumen de baño a depurar.</li> <li>▪ Menor volumen de aguas residuales.</li> <li>▪ Menor cantidad de lodos de depuración de aguas residuales.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Filtración del baño en continuo pero de forma pulsante.</li> <li>➤ Requiere de personal técnico cualificado para su gestión y formación específica del mismo. Se recomienda instalaciones automatizadas.</li> </ul>
Aplicabilidad	Sobre baños de proceso ácidos (decapados en general y en anodizado de aluminio).
Grado de implantación	Muy frecuente - <b>frecuente</b> - poco frecuente - <b>escaso</b>
Inversión inicial	Alta - <b>media</b> - baja - nula
Coste explotación	Alto - medio - <b>bajo</b> - nulo
Valor de emisión asociado	70-90 % de recuperación del ácido asociado. Generación de un efluente ácido con aluminio que puede emplearse como reactivo en el tratamiento de aguas residuales.

Tabla 221. Tabla MTD's retardo iónico

#### 4.14.5 Cristalización de sales metálicas en soluciones de proceso

Los procesos de cristalización y precipitación pueden utilizarse en determinados casos, tanto para recuperar materias valorizables, como para regenerar soluciones de proceso, mediante la eliminación de impurezas –o ambas funciones a la vez-.

La tecnología consiste en cristalizar, o precipitar, sales contaminantes de solubilidad limitada (p.e. carbonatos y sulfatos metálicos) rebajando (y, a veces, incrementándola también) la temperatura de la solución a un determinado nivel. El principio se basa en la reducción de la solubilidad de la mayoría de sales cuando se baja la temperatura de la solución por debajo de



5 °C, por lo que, en función de la temperatura seleccionada, se puede seleccionar el tipo de sal a precipitar. El precipitado obtenido debe gestionarse externamente aunque, en determinados casos, como es para el sulfato de hierro (II) o la alúmina, puede valorizarse como reactivo de depuración de aguas residuales.

Es aplicable a cualquier baño que presente algún tipo de contaminación de una sal con un metal, siempre y cuando las sales contaminantes presenten una solubilidad limitada, muy dependiente de su temperatura, como ya se ha dicho.

Una aplicación muy empleada es para precipitar el sulfato de hierro (ferroso) en baños de decapado de hierro con ácido sulfúrico. En este caso, la saturación puede conseguirse tanto enfriando el baño como calentándolo, puesto que su solubilidad incrementa con la temperatura hasta un máximo, a partir del cual vuelve a reducirse en picado, precipitando en forma de sulfato ferroso. El sulfato ferroso puede ser valorizado en plantas de tratamiento de aguas. En este caso, hay que reponer con ácido nuevo para mantener la actividad decapante del baño.

Los baños de decapado de hierro con ácido clorhídrico también pueden regenerarse mediante la cristalización de cloruro ferroso. Al igual que en el caso de los baños de sulfúrico, en este caso la solubilidad del cloruro de hierro depende de la temperatura y de la concentración de ácido libre. En contraste con los baños de ácido sulfúrico, la solubilidad en este caso tiene una mayor dependencia de la concentración de ácido libre, más que de la temperatura, por lo que la aplicación de esta técnica es mucho más clara para el caso del sulfúrico.

Mediante esta técnica es posible eliminar entre un 40-70 % de sulfato ferroso y reducir el consumo de ácido nuevo entre un 30-50 %.

Este tipo de instalaciones suelen estar reservadas a grandes instalaciones de decapado de hierro, puesto que el coste de la inversión es alto.

El baño de matizado de aluminio consiste en una solución caliente de hidróxido sódico que elimina una fina capa de este metal produciéndose, entre otros, aluminato sódico que, en la mayoría de casos en nuestro país, acaba como lodo residual procedente del proceso de depuración de aguas.

En España, de forma generalizada, para evitar la precipitación del aluminio en el baño de matizado, se añaden productos complejantes.

De esta manera, se evita que la concentración de aluminato sódico crezca hasta hidrolizarse en forma de alúmina y sosa lo que puede conllevar una fuerte precipitación de hidróxido de aluminio en el propio baño de matizado. Periódicamente, con el uso de los complejantes se procede al vaciado y sustitución del baño. En España, prácticamente todos los baños de matizado utilizan estos complejantes.

En los raros casos en los que no se emplean estos complejantes, la solución de matizado puede ser evacuada a un cristalizador siendo posible regenerar el baño de matizado sin que exista tal precipitación. Los cristales de alúmina así formados pueden ser precipitados, retirados del cristalizador y filtrados. Estos cristales precipitados son valorizables en forma de alúmina. Por su parte, la sosa es recuperada directamente en el propio baño.

Con este sistema, pueden obtenerse porcentajes de reducción del orden del 80 % en la generación de lodos de depuración y periodos de retorno de la inversión de entre 2-3 años, en función del tamaño de la planta.

Hay que tener en cuenta el coste energético para enfriar la solución, puesto que es éste el principal requerimiento del sistema. Por todo lo dicho, se trata de una técnica sin apenas incidencia en el sector, con una muy baja implantación en España en la actualidad, reservada a grandes instalaciones de anodizado.

Otros ejemplos de baños de decapado que pueden regenerarse con esta técnica son: baños de ácido fluorhídrico para acero inoxidable, baños de ácido sulfúrico que contienen sulfato de cobre en procesos de fabricación de circuitos impresos.

Para finalizar este apartado sobre la cristalización indicar que, debido a la diversidad de cada aplicación, es necesario un estudio detallado caso por caso.

CRITERIOS	MTD: CRISTALIZACIÓN
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Recupera y reutiliza la solución ácida del baño.</li> <li>▪ Reduce las sales solubles o la conductividad del efluente. depurado al reducir el volumen de baño a depurar.</li> <li>▪ Menor volumen de aguas residuales.</li> <li>▪ Menor cantidad de lodos de depuración de aguas residuales.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	➤ Requiere de personal técnico cualificado para su gestión y formación específica del mismo. Se recomienda instalaciones automatizadas.
Aplicabilidad	Sobre baños de proceso ácidos (decapados de ácido sulfúrico y clorhídrico), sobre todo si trabajan a cierta temperatura. También sobre baños de proceso alcalinos cianurados.
Grado de implantación	Muy frecuente - frecuente - poco frecuente - escaso
Inversión inicial	Alta - media - baja - nula
Coste explotación	Alto - medio - bajo - nulo
Valor de emisión asociado	30-50 % de recuperación del ácido asociado. 40-70 % de recuperación de la sal metálica.

*Tabla 222. Tabla MTD's cristalización*

#### 4.14.6 Intercambio iónico para eliminar contaminación metálica

Los sistemas de filtración por intercambio iónico se utilizan, entre otras aplicaciones, como se ha dicho, para retirar metales (cationes) de soluciones acuosas. Una aplicación muy habitual consiste en la recuperación de metales que tienen cierto valor comercial (Au, Pt, Pd, Ag, Ni, etc.).

Por otro lado, la presencia de Fe, Cr<sup>3+</sup>, Ni, Cu, Al o Zn reduce la actividad y, por tanto, la vida de algunos baños de proceso. Un ejemplo de esta aplicación es la eliminación de metales indeseados en baños de ácido crómico (tanto de cromado decorativo) y de decapado con ácido fosfórico. Una propiedad importante que deben tener estas resinas es ser resistentes a agentes oxidantes fuertes.

En el caso del cromado decorativo, debido a la elevada concentración del baño en ácido crómico, es necesario realizar la filtración sobre la primera y segunda cuba de enjuague de recuperación ya que, concentraciones en ácido crómico superiores a 100 g/l, deterioran rápidamente la resina.

La solución obtenida es recuperada directamente en el proceso, de forma continua. Por su parte, los eluatos que se generan con la regeneración de la resina deben ser tratados en la planta de depuración de aguas o gestionados externamente en forma de residuo peligroso.

Se trata de una tecnología ensayada con éxito en numerosas instalaciones, sobretudo en plantas de cromado de grifería en las que el ataque del baño crómico sobre la superficie del metal es importante y la concentración metálica acaba por deteriorar la calidad del producto final. También se elimina el  $\text{Cr}^{3+}$  del baño, el cual se produce por reducción espontánea.

También es viable la eliminación de contaminación por metales (hierro) en baños de decapado con ácido clorhídrico, tal y como se ha visto en el apartado correspondiente al retardo iónico; en este caso, se utiliza una resina aniónica en forma  $\text{Cl}^-$ ; tras su regeneración y lavado con agua se obtiene ácido clorhídrico y cloruro férrico.

Es posible utilizar resinas selectivas de determinados metales para eliminarlos en procesos finales de depuración, como se verá en el apartado correspondiente.

Hay que tener en cuenta el tipo de contaminantes presente en la solución y susceptible de ser eliminados con esta técnica, puesto que la afinidad de la resina por los diversos iones, varía con el tipo de resina (analizar cada situación con el proveedor de resinas para determinar la más adecuada a cada aplicación).

CRITERIOS	MTD: RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Recuperación de metales valiosos.</li> <li>▪ Alargamiento de la vida útil de algunos baños de proceso contaminados por metales.</li> <li>▪ Reduce las sales solubles o la conductividad del efluente depurado al reducir el volumen de baño a depurar.</li> <li>▪ Menor volumen de aguas residuales.</li> <li>▪ Menor cantidad de lodos de depuración de aguas residuales.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ La presencia de agentes oxidantes también contribuye a la degradación de la resina.</li> <li>➤ Sólo es efectiva para concentraciones bajas de metales.</li> <li>➤ Cuando la resina está saturada, hay que proceder a su regeneración química; el eluato residual tiene una concentración salina muy importante que puede provocar un efluente final con niveles de conductividad por encima de los límites habituales. En determinados casos, la resina no es regenerable químicamente y debe gestionarse externamente como residuo peligroso para su recuperación.</li> <li>➤ Los eluatos de regeneración deben ser gestionados como concentrados en la planta de depuración de aguas residuales.</li> <li>➤ Requiere de personal técnico medianamente cualificado para su gestión y una mínima formación inicial. Se recomienda el uso de instalaciones automatizadas.</li> </ul>
Aplicabilidad	<p>Enjuagues con metales preciosos y baños de proceso contaminados metálicamente: anodizado, cromado, pasivados crómicos, decapado con ácido fosfórico.</p> <p>No es aplicable sobre baños de desengrase contaminados con metales ni sobre baños muy oxidantes.</p>
Grado de implantación	Muy frecuente - <b>frecuente</b> - poco frecuente - escaso
Inversión inicial	Alta - <b>media</b> - baja - nula
Coste explotación	Alto - medio - <b>bajo</b> - nulo

CRITERIOS	MTD: RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO
Valor de emisión asociado	95 % de prolongación de la vida útil del baño 90 % de recuperación de metales. Incremento de la concentración en sales del eluato de regeneración resultante hasta valores de 15.000-30.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Tabla 223. Tabla MTD's resinas II

#### 4.14.7 Electrolisis en la recuperación de metales

La purificación de baños por electrolisis (a bajas intensidades de corriente) eliminando metales indeseados y oxidando algunos contaminantes orgánicos es un sistema muy utilizado en algunos procesos. El proceso elimina (o recupera) los metales del baño de forma selectiva.

Los procesos electrolíticos de recuperación de baños, los podemos clasificar en:

- procesos catódicos de reducción para la recuperación de metales;
- procesos anódicos de oxidación para la regeneración de oxidantes agotados;
- electrodiálisis, para recuperar componentes de baños en aguas residuales (ya se ha visto anteriormente).

Los procesos de deposición catódica se emplean para la recuperación electrolítica, entre otros, de metales preciosos (oro, plata), aunque también es aplicable para otros metales como el cobre, seguido por el níquel. El proceso debe realizarse en una cuba a parte, anexa a la instalación. Básicamente, la técnica consiste en montar una cuba donde realizar un proceso de oxidación-reducción con la ayuda de corriente eléctrica; el metal se reduce en el cátodo, mientras que la materia orgánica (u otros componentes como los cianuros) presentes en el baño se oxidan en el ánodo. Este sistema es habitual para recuperar metales preciosos, como es el caso de la plata debido a la elevada conductividad del baño.

Debido a la lentitud del proceso, suele utilizarse en pequeñas instalaciones y en las que la recuperación del metal tenga un interés especial. Además, la conductividad de la solución determina en gran medida el rendimiento del proceso, por lo que en soluciones con baja conductividad, el proceso debe acelerarse añadiendo sales al baño. También es posible, en el caso de baños de proceso cianurados, como se ha dicho conseguir la oxidación parcial de éstos a carbonatos que luego son precipitados y retirados de la cuba.

Otra aplicación concreta de las cubas electrolíticas es la reoxidación de algún componente del baño que se ha ido reduciendo a medida que el baño trabaja; es el caso del proceso de cromado de plástico. La formación de cromo trivalente en el proceso de mordentado, como consecuencia de la oxidación del butadieno del ABS, provoca problemas en el proceso tanto por la propia reducción del cromo hexavalente como por la formación de materia orgánica del plástico: a concentraciones de 20-30 g/l de cromo trivalente, el baño pierde su eficacia, con lo que podría llegar el momento de tener que cambiar el baño entero. El proceso de electrolisis, en este caso, se realiza en una cuba con membranas cerámicas (vasos porosos) en la que se reoxida el cromo trivalente a la forma hexavalente; también se oxida la materia orgánica. También es factible el proceso en ausencia de las membranas, adecuando las condiciones de densidad ánodo-cátodo. Con este sistema, se consigue reducir el consumo de ácido crómico en una relación de 1 a 7.

CRITERIOS	MTD: ELECTROLISIS
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Recuperación de metales.</li> <li>▪ No precisa de productos químicos.</li> <li>▪ Alargamiento de la vida útil de algunos baños de proceso contaminados por metales.</li> <li>▪ Bajo mantenimiento del equipo.</li> <li>▪ Reduce las sales solubles o la conductividad del efluente depurado al reducir el volumen de baño a depurar.</li> <li>▪ Menor volumen de aguas residuales.</li> <li>▪ Menor cantidad de lodos de depuración de aguas residuales.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Sólo es efectiva para soluciones con alta conductividad.</li> <li>➤ Sustancias fuertemente oxidantes (p.e. ácido nítrico o fluobórico), causan un deterioro importante sobre los ánodos.</li> <li>➤ Tiene un consumo eléctrico a cuantificar en función de la aplicación.</li> <li>➤ Precisa de la separación de metales para evitar su mezcla.</li> <li>➤ Puede liberarse gas cloro en el ánodo si éste está presente en el baño (p.e. ácido clorhídrico), requiriéndose de tratamiento de gases.</li> <li>➤ Requiere de personal técnico medianamente cualificado para su gestión y una mínima formación inicial. Se recomienda el uso de instalaciones automatizadas.</li> </ul>
Aplicabilidad	<p>Aplicable, en principio, sobre cualquier baño de proceso contaminado por metales.</p> <p>Recuperación de metales preciosos en enjuagues, baños de proceso contaminados metálicamente (cobre y níquel), recuperación de níquel y cobre químicos y decapado con ácido fosfórico.</p> <p>Recuperación de cobre de baños de decapado con sulfúrico, regeneración de baños de anodizado cromo.</p>
Grado de implantación	Muy frecuente - frecuente - <b>poco frecuente</b> - escaso
Inversión inicial	Alta - <b>media</b> - baja - nula
Coste explotación	Alto - medio - <b>bajo</b> - nulo
Valor de emisión asociado	<p>70-90 % de prolongación de la vida útil del baño.</p> <p>80-99 % de recuperación de metales, según el metal.</p>

*Tabla 224. Tabla MTD's electrolisis*

#### 4.14.8 Mantenimiento de soluciones de desengrase

Ya se ha visto, en el apartado correspondiente, la problemática hallada con los baños de desengrase y algunas medidas para su tratamiento. El principal problema es su contaminación por aceites y grasas, por lo que es necesario implantar un sistema de control de temperaturas y análisis de concentraciones, en función del uso del desengrase y de la cantidad de aceite que contengan las piezas que se tratan. A continuación, se presentan las alternativas para mantener las condiciones de operatividad del baño y alargar, de esta forma, su vida útil.

Con la implantación de estas técnicas, al reducir la emisión de baño de desengrase contaminado, se pueden conseguir unos valores de emisión de Demanda Química de Oxígeno (DQO) en las aguas residuales, que oscilan entre 30-850 mg O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.

#### 4.14.8.1 Filtración con filtros de celulosa y separación física

Mediante su filtrado en continuo sobre celulosa es factible retener el aceite no emulsionado. Si el baño de desengrase presenta emulsionantes fuertes, es necesario romper la emulsión y proceder a su filtrado posterior, con lo que el baño pierde su capacidad desengrasante. Este sistema simple es útil si se utiliza un pre-densengrase previo, que no emulsione el aceite.

También puede emplearse el sistema “oil-skimmer”, comentado anteriormente, para eliminar el aceite superficial flotante, si el aceite no está emulsionado.

Otros sistemas similares consisten también en la separación física, por flotación, del aceite no emulsionado. Tales sistemas consisten en bombear el desengrase a una cuba accesoria y, en ella, dejar la solución para que tenga lugar la flotación de aceites. En algunos casos, es aconsejable ir retirando el aceite flotante mediante cintas que lo arrastren de la superficie y lo separen.

Los filtros de celulosa sucios deben ser gestionados como residuo especial. El aceite separado también debe almacenarse y ser gestionado como residuo.

Con estos sistemas, puede conseguirse alargar la vida útil del baño entre un 50-70 %. Además, al retirar los aceites del baño, se consigue que no lleguen a la planta depuradora de aguas residuales, con los consiguientes problemas de ensuciamiento de electrodos y flotación de lodos.

No son aplicables en el caso de desengrases con alto poder emulsionante. Por lo general, son técnicas no excesivamente caras en cuanto a inversión y de bajo coste de mantenimiento.

CRITERIOS	MTD: FILTRACIÓN DE DESENGRASES
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Reducción del consumo de materias primas, al alargar la vida del desengrase.</li> <li>▪ Reduce las sales solubles o la conductividad del efluente depurado.</li> <li>▪ Menor volumen de aguas residuales al reducir el cambio de baño.</li> <li>▪ Reducción de los problemas en la depuración físico-química de aguas residuales.</li> <li>▪ Menor cantidad de lodos de depuración de aguas residuales.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	➤ Sólo es aplicable sobre desengrases poco o nada emulsionantes.
Aplicabilidad	Puede emplearse en cualquier tipo de desengrase que no emulsione el aceite o produzca una emulsión débil.
Grado de implantación	Muy frecuente - frecuente - <b>poco frecuente</b> - escaso
Inversión inicial	Alta - media - <b>baja</b> - nula
Coste explotación	Alto - medio - <b>bajo</b> - nulo
Valor de emisión asociado	50-70 % de recuperación del desengrase. DQO: 30-850 mg O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> .

Tabla 225. Tabla MTD's filtración desengrases

#### 4.14.8.2 Centrifugación en la eliminación de aceites

Ya se ha detallado anteriormente. Mediante la técnica de centrifugación se consigue la separación mecánica del aceite no emulsionado así como de partículas sólidas (> 5µm). La centrifu-



gación del aceite se consigue a elevadas velocidades de rotación (7.000 rpm). A diferencia de las técnicas anteriores, en este caso, la filtración del baño se hace por cargas.

Con este sistema se consigue unos niveles de recuperación de desengrase muy altos, del orden del 98 %, alargándose la vida del desengrase unas 16 veces.

Por lo general, el coste de inversión y de funcionamiento (fundamentalmente, por el consumo eléctrico) es alto y muy superior a las alternativas anteriores.

No es aplicable a desengrases con alto poder emulsionante ni a aquellos con una acidez inferior a 2 u.pH.

Valor de emisión asociado en DQO: 30-850 mg O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.

#### 4.14.8.3 Filtración por membrana (ultra –o micro filtración)

Para desengrasantes con un fuerte poder emulsionante, los sistemas anteriores se muestran poco efectivos, por lo que es preciso utilizar otro tipo de técnicas más complejas y de mayor nivel de inversión.

El proceso consiste, en esencia, en forzar la filtración de la solución de desengrase, de forma continua, a través de membranas con poros de diámetro muy pequeño (entre 0,005 y 0,1 µm); estas membranas pueden ser orgánicas o cerámicas. Se trata de un sistema de filtración tangencial, ya que el líquido (desengrase sucio) discurre a lo largo de unos pequeños canales que tienen las membranas, filtrando las impurezas que tienen un diámetro superior al del poro. La solución filtrada o permeato (el desengrase) es retornado en continuo al baño, mientras que el residuo no filtrado o rechazo (aceite y otros elementos), es separado del circuito. A diferencia de otros sistemas de filtración por membranas (p.e. la ósmosis), en este caso, la presión aplicada para filtrar no es muy elevada, siendo de unos 2-3 kg/cm<sup>2</sup>.

Es muy importante, el ensayo en planta piloto para determinar el tipo de membrana más adecuado a cada situación.

Para grandes concentraciones de aceite en los desengrases, es preferible funcionar con un sistema de microfiltración mientras que, para desengrases con aceites emulsionados en mucha menor cantidad, es mejor la ultrafiltración.

Hay que tener especial precaución, siempre que se utilice un tipo de membranas u otro, con la posible presencia de agentes oxidantes fuertes, cloruros, siliconas, solventes, etc., puesto que podrían dañar las membranas de forma irreversible. Otro factor limitante es la presencia de materia en suspensión en el influente, por lo que será imprescindible el prefiltrado del agua a tratar. Se debe utilizar una filtración en continuo con papel, procediendo a su cambio siempre que sea necesario. Por lo general, un cartucho del filtro de 5 µm será suficiente. En el caso de desengrases con alta concentración en silicatos que acumulan iones metálicos (p.e. Al, Cu,...) pueden obturar rápidamente los poros de las membranas, inutilizando la técnica.

Periódicamente, es preciso realizar un contra lavado de las membranas con el propio permeado, y más de tarde en tarde, realizar lavados químicos para eliminar los posibles precipitados que van obturando los poros. El lavado químico, que ocupa unas 4-5 horas, suele ser doble: un primer tratamiento con ácido nítrico (2 %), lavado con agua y, a continuación otro lavado químico con sosa (4 %) en caliente, para nuevamente volver a lavar las membranas con agua. A pesar de que la filtración es en continuo, durante el proceso de contra lavado o lavado químico



la planta está parada. Los residuos del lavado químico deben ser enviados a la depuradora de aguas residuales o a su tratamiento como residuo peligroso.

El rango de recuperación del desengrase es muy elevado, siendo del orden del 95-98 %.

El nivel de inversión inicial es alto, aunque los costes de funcionamiento son bajos, ya que el consumo energético es pequeño. Las membranas tienen un coste alto y deben ser cambiadas periódicamente (2-3 años) en función de la aplicación, aunque en general las de material cerámico tienen una mayor duración (entre 5 y 10 años).

Es aconsejable, combinar algunas de las técnicas citadas para obtener un mayor rendimiento individual de cada una de ellas. Por ejemplo, puede emplearse algún sistema de separación sencillo para eliminar los aceites no emulsionados, flotantes, y combinar la técnica con otro sistema para eliminar la fracción emulsionada.

CRITERIOS	MTD: MICRO- ULTRAFILTRACIÓN
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Aplicable sobre desengrases con alto poder emulsionante.</li> <li>▪ Permite funcionar en continuo, manteniendo la calidad del baño.</li> <li>▪ Evita la contaminación con aceites en procesos posteriores o, incluso, a nivel de depuración de aguas.</li> <li>▪ Reducción del consumo de materias primas, al alargar la vida del desengrase.</li> <li>▪ Reduce las sales solubles o la conductividad del efluente depurado.</li> <li>▪ Menor volumen de aguas residuales al reducir el cambio de baño.</li> <li>▪ Reducción de los problemas en la depuración físico-química</li> <li>▪ Menor cantidad de lodos de depuración de aguas residuales.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Riesgo de obturación de las membranas. Requiere de un prefiltro (5µm) previo.</li> <li>➤ Puede eliminar junto con los aceites algunos componentes del baño (p.e. tensoactivos), con lo que es preciso un mayor control y mantenimiento del baño.</li> <li>➤ Membranas muy sensibles a los disolventes orgánicos.</li> <li>➤ Periódicamente, debe pararse para proceder a los contralavados y lavados químicos de las membranas.</li> <li>➤ Genera un concentrado aceitoso que debe gestionarse como residuo peligroso.</li> </ul>
Aplicabilidad	Puede emplearse en cualquier tipo de desengrase que emulsione el aceite.
Grado de implantación	Muy frecuente - frecuente - <b>poco frecuente</b> - escaso
Inversión inicial	<b>Alta</b> - media - baja - nula
Coste explotación	Alto - <b>medio</b> - <b>bajo</b> - nulo
Valor de emisión asociado	95-98 % de recuperación del desengrase. DQO: 30-850 mg O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> .

*Tabla 226. Tabla MTD's micro-ultrafiltración*

#### 4.14.9 Mantenimiento de soluciones de decapado

A diferencia de los baños de desengrase, los de decapado pierden su capacidad de actuación por contaminación metálica; también se va diluyendo poco a poco, como consecuencia del arrastre de la cuba de enjuague precedente. Para reducir la contaminación metálica es importante controlar el exceso de decapado de la superficie metálica tratada.

En grandes instalaciones de decapado en caliente, es posible técnicamente implantar un sistema de enjuague triple en cascada a contracorriente, por el que se hace pasar un pequeño caudal de agua que es retornado al baño de decapado, compensando las pérdidas por evaporación y arrastre. De esta manera, se consigue recuperar el arrastre reduciéndose el consumo de ácido en un 50 %.

Esta técnica no tiene en cuenta la contaminación metálica que se va acumulando en el baño, sólo consigue recuperar el baño en circuito cerrado de enjuagues; por este motivo, para garantizar el correcto funcionamiento del sistema es preciso combinar el sistema con alguna técnica de filtración que se propone a continuación.

Para conseguir alargar la vida de los baños de decapado o baños ácidos en general, se aconseja:

##### 4.14.9.1 Filtración sobre resinas de intercambio iónico en soluciones de decapado ácido

En muchos baños de proceso ácidos, es factible eliminar las impurezas en forma de cationes (p.e. metales), empleando resinas de intercambio catiónicas fuertemente ácidas. De esta manera, puede alargarse notablemente la vida útil de estos baños.

Como ya se ha mencionado, es factible la recuperación del cromo hexavalente, en soluciones viejas contaminadas con metales, mediante intercambio iónico o tecnologías de membrana; la misma técnica es aplicable para eliminar de forma selectiva los metales disueltos en el baño. En todos estos casos, como ya se ha dicho, es necesario utilizar resinas catiónicas fuertemente ácidas.

Como ya se ha visto anteriormente, también es técnicamente viable la eliminación de contaminación por hierro en baños de decapado con ácido clorhídrico; en este caso, se utiliza una resina aniónica en forma  $\text{Cl}^-$ ; tras su regeneración y lavado con agua se obtiene ácido clorhídrico y cloruro férrico. Su implantación deberá decidirse después del análisis sobre su viabilidad económica.

Otra aplicación de las resinas de intercambio iónico, consiste en la regeneración de baños de decapado con ácido fosfórico utilizando resinas de tipo catiónico fuertemente ácidas, en su forma protonada o el mantenimiento de baños de anodizado mediante la eliminación selectiva del aluminio que se va acumulando.

De todas formas, es imprescindible realizar un estudio económico de la aplicación de la alternativa para determinar si su uso es factible.

Para valores de emisión asociados, véase tabla 223.

#### 4.14.9.2 Diálisis en soluciones de decapado ácido

La técnica de diálisis permite la separación selectiva de las sales metálicas que se van generando en el baño de decapado a medida que éste trabaja. En esencia, la técnica consigue separar el ácido de su contaminante metálico a través de la separación que tiene lugar en las membranas aniónicas de intercambio. Debido a que la técnica no requiere de un diferencial eléctrico o de una presión para efectuar la separación, el coste energético de funcionamiento es muy bajo.

La técnica es aplicable, en principio, a cualquier solución ácida contaminada con la sal metálica, con lo cual tiene muchas semejanzas con la técnica de retardo iónico. Posibles aplicaciones de esta técnica las tenemos en baños de decapado ácido, anodizado, matizado, pasivado ácido y desmetalizado. Entre los principales metales que se pueden separar del baño ácido hay cobre, cromo, níquel, hierro y aluminio.

El rango de recuperación de la solución ácida se sitúa sobre el 95 %, mientras que la recuperación del metal contaminante alcanza un 60-90 %.

La eficiencia de la membrana para concentrar ácidos diluidos en disolución con metales depende tanto de la superficie de membrana como del tipo de ácido.

Una variante más eficiente al sistema, como ya se ha visto, es la aplicación de un diferencial eléctrico (electro diálisis), con lo que se consigue una mayor velocidad y eficacia en el proceso de filtrado a través de las membranas. En este caso, es importante tener en cuenta el coste energético.

Se trata, en general, de inversiones elevadas, con lo que el estudio económico sobre su viabilidad se hace imprescindible. Es aplicable, fundamentalmente, a grandes instalaciones.

CRITERIOS	MTD: DIÁLISIS
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Alargamiento de la vida útil del baño.</li> <li>▪ Reducción del consumo de agua de enjuague, al eliminar parte de la contaminación metálica presente.</li> <li>▪ No afecta sobre las sales solubles o la conductividad del efluente depurado sino que las reduce.</li> <li>▪ Menor volumen de aguas residuales.</li> <li>▪ Menor cantidad de lodos de depuración de aguas residuales.</li> </ul>
Limitaciones / inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Debido al elevado coste de inversión, no permite trabajar sobre grandes volúmenes de agua.</li> <li>➤ No es muy adecuada para ácidos poco disociados, ya que se dificulta el paso de iones a través de las membranas.</li> <li>➤ Complejos de aniones metálicos tampoco son separados eficazmente del ácido, ya que difunden fácilmente a través de la membrana aniónica.</li> <li>➤ No es aplicable para soluciones en caliente, por el posible daño de las membranas.</li> <li>➤ Las membranas son muy sensibles a agentes oxidantes (p.e. ácido crómico) y disolventes.</li> <li>➤ Membranas costosas y sensibles a medios oxidantes.</li> <li>➤ Riesgo de obturación de membranas, con lo que es imprescindible un prefiltrado del líquido.</li> <li>➤ La vida de las membranas, usualmente, es de difícil predicción.</li> <li>➤ Requiere de personal técnico cualificado para su gestión y formación específica del mismo.</li> <li>➤ Si se mezclan aguas o procesos, se origina un “concentrado” de difícil gestión interna y elevado coste de gestión externa.</li> </ul>

CRITERIOS	MTD: DIÁLISIS
Aplicabilidad	Sobre baños ácidos de decapado: clorhídrico, sulfúrico, nítrico, fosfórico, etc. En todos los casos, es especialmente aplicable para ácidos disociados o muy disociados. Especialmente, sobre enjuagues o recuperaciones de procesos (baños) unitarios, de manera que se permita la recuperación de las sales concentradas. De otra manera, se produce una "mezcla concentrada" de difícil gestión. No es aplicable sobre baños ácidos con compuestos oxidantes, ácidos poco disociados o con elevada presencia de complejos metálicos aniónicos. Tampoco en aquellos baños en los que la concentración del metal supera 1 g/l.
Grado de implantación	Muy frecuente - frecuente - poco frecuente - <b>escaso</b>
Inversión inicial	<b>Alta</b> - media - baja - nula
Coste explotación	Alto - <b>medio</b> - bajo - nulo
Valor de emisión asociado	95 % de recuperación del ácido. 60-90 % de recuperación del metal asociado.

Tabla 227. Tabla MTD's diálisis

#### 4.14.9.3 Retardo iónico en soluciones de decapado ácido

Basada en la separación por intercambio iónico, como ya se ha visto anteriormente, esta técnica se usa para la regeneración de decapados ácidos. Con esta técnica se consigue separar el ácido de su sal.

La resina (aniónica fuertemente básica) consigue separar los metales acumulados en el baño de decapado al retener los aniones, mientras que los cationes (metales) son separados por fuerzas electrostáticas, pasando a través de la resina. A continuación, se recupera el ácido retenido en la resina lavándola con agua. El rendimiento del sistema es del 80 % para el ácido libre de la solución agotada. El efecto del agua pasando a través de la resina provoca una dilución interna de los componentes, dando lugar a una disociación del ácido que se transfiere a la fase acuosa, como consecuencia de la repulsión electrostática de los protones. De esta manera, la parte del eluato rica en el ácido, y pobre en la sal, puede ser devuelta al baño ácido mientras que, la fracción rica en el metal, de bajo contenido ácido, puede ser recuperada por electrolisis o neutralizada y precipitada.

Entre los principales inconvenientes del sistema está la gran cantidad de agua residual que se genera, con el lavado de la resina.

Como ya se ha visto, el sistema no es igual de eficiente para todos los baños de decapado siendo el más adecuado el ácido clorhídrico; también es eficiente en los baños de anodizado con ácido sulfúrico.

Para valores de emisión asociados véase tabla 221.

#### 4.14.9.4 Cristalización de sales metálicas en soluciones de decapado

La cristalización y precipitación de sales metálicas, como se ha descrito previamente, se utiliza para eliminar la contaminación metálica en baños de decapado, en los que las sales contami-

nantes tengan una solubilidad limitada dependiente, en gran medida de la temperatura de la solución.

La principal aplicación de esta técnica la tenemos en grandes instalaciones de decapado de hierro con ácido sulfúrico, para precipitar el sulfato de hierro (II). La cristalización de la sal metálica puede conseguirse enfriando el baño o calentándolo.

Los baños de decapado de hierro con ácido clorhídrico también pueden regenerarse mediante la cristalización de cloruro ferroso. Al igual que en el caso de los baños de sulfúrico, en este caso la solubilidad del cloruro de hierro depende de la temperatura y de la concentración de ácido libre. En contraste con los baños de ácido sulfúrico, la solubilidad en este caso tiene una mayor dependencia de la concentración de ácido libre, más que de la temperatura, por lo que la aplicación de este técnica es mucho más clara para el caso del sulfúrico.

Mediante esta técnica es posible eliminar entre un 40-70 % de sulfato ferroso y reducir el consumo de ácido nuevo entre un 30-50 %.

Otros ejemplos de baños de decapado que pueden regenerarse con esta técnica son los baños de ácido fluorhídrico para acero inoxidable.

Hay que tener en cuenta el coste energético para enfriar la solución (o calentarla), puesto que es éste el principal requerimiento del sistema.

Este tipo de sistemas suele estar reservado a grandes instalaciones de decapado de hierro en caliente.

Para valores de emisión asociados véase tabla 222.

## 4.15 RECUPERACIÓN DE METALES

Es posible, como se ha visto anteriormente, recuperar algunos metales directamente en proceso, mediante las técnicas que se proponen a continuación:

### 4.15.1 Recuperación electrolítica de metales

Los sistemas de recuperación electrolítica de metales, bien sea de aguas de enjuague como de baños de proceso, son capaces de recuperar del orden del 90-95 % de metal disuelto. Los iones metálicos se reducen y depositan en el cátodo de la célula electrolítica; a continuación, este material depositado debe ser sustraído del cátodo, bien sea mecánicamente o químicamente, para posteriormente ser refinado, reciclado o eliminado. Excepto cromo, esta técnica permite en teoría recuperar cualquier metal disuelto: metales preciosos, níquel, cobre, zinc, estaño, cadmio, etc. No es muy adecuada para la recuperación de metales en procesos químicos (*electroless*), debido a la fuerte presencia de metales complejados, agentes reductores y estabilizantes.

La recuperación por vía electrolítica es especialmente adecuada cuando la solución tiene altas concentraciones, con niveles de conductividad elevados que facilitan el paso de la corriente eléctrica a su través. Por este motivo, en ocasiones, si el metal en cuestión tiene un alto valor (p.e. el oro), es recomendable concentrar la solución con algún sistema como la evaporación, las resinas de intercambio iónico, etc. También es factible, en el caso de soluciones cianuradas poco conductoras, añadir sales de cianuros residuales que ayuden a incrementar la conductividad de la solución.

Como medidas básicas del diseño de un proceso de recuperación electrolítica de metales tenemos las siguientes:

- Cátodo inerte con una elevada superficie;
- Distancia reducida entre cátodo y ánodo;
- Recirculación de la solución.

Por todo ello, el sistema es empleado sobre todo, aunque no exclusivamente, para recuperar metales preciosos que operan a niveles de conductividad altos (como es el caso de la plata) y que facilitan la electrodeposición del metal. También se utiliza para recuperar otros metales con valor económico (especialmente, níquel y también cobre) Para extraer posteriormente el metal depositado, es necesario emplear cátodos insolubles o del mismo metal a depositar. A la vez que se produce la reducción del metal, tiene lugar la oxidación de algún componente de la solución; esto se aprovecha para eliminar, por ejemplo, cianuros. En soluciones poco conductoras, suele ser necesaria la introducción de un sistema por lecho fluidizado para aumentar el rendimiento de la recuperación; en otros casos, es necesario aportar algún componente que aporte mayor conductividad al baño.

La presencia de otros metales no afecta a la recuperación. En muchos casos, se obtiene un metal recuperado que puede emplearse de nuevo en forma de ánodo. En otros casos, esto no es posible y debe enviarse externamente a su refinado.

La presencia de sustancias fuertemente oxidantes, tales como ácido nítrico o fluobórico, generalmente, hacen que no sea factible esta técnica de recuperación, debido a la reducción de la vida de los ánodos. La presencia de ácido clorhídrico u otros compuestos con iones cloruro tampoco son muy adecuados debido a la formación de gas cloro en el ánodo. En estos casos, hay que prever un sistema de extracción y tratamiento de gases adecuado.

La inversión inicial es importante y habrá que evaluarla en función del metal a recuperar; los principales costes de funcionamiento se basan en el personal, debido a la cierta manipulación que requiere el sistema entre procesos electrolíticos. El coste energético no es significativo.

#### **4.15.2 Resinas de intercambio iónico en recuperación de metales**

Para soluciones muy diluidas con presencia de metales preciosos, se hace imprescindible la concentración previa del metal mediante el empleo de resinas de intercambio iónico.

En el caso de utilizar resinas quelantes, la recuperación del metal se efectúa por incineración de la resina. Por este motivo, suele tratarse de servicios externos a la propia empresa. La emisión de gases a la atmósfera es importante y precisa de sistemas de tratamiento de gases contaminantes. La gestión externa de esta resina debe siempre efectuarse a través de gestor autorizado, en forma de residuo peligroso.

Hay la posibilidad de utilizar alguna resina no quelante, y que puede regenerarse por la vía tradicional química; en estos casos, se obtiene un eluato de regeneración que contiene el metal disuelto. A continuación, se precisa su recuperación por vía electrolítica, por ejemplo.

El rendimiento de recuperación es muy alto (90-95 %), sobretodo cuando se utilizan resinas quelantes.

Cuando ello suponga facilitar la recuperación de metales, se recomienda tratar las emisiones contaminantes de forma separada. En ciertos casos, las mezclas y contaminaciones cruzadas



entre procesos, dificulta o, incluso, impide la recuperación del metal en cuestión. Para evitar esta situación, allí donde no sea factible su correcta segregación, es posible emplear resinas selectivas (caso, por ejemplo, de algunos metales preciosos).

En instalaciones de fabricación de circuitos impresos, es factible recuperar el paladio y el cobre, mediante el uso de resinas de intercambio específicas. Una vez regeneradas químicamente, el metal puede precipitarse por vía electrolítica o química.

La resina tiene un coste importante y, en el caso de su incineración, debe renovarse con cada ciclo.

En el caso de regeneración química, como ya se ha comentado, el eluato tiene una concentración salina importante (véase tablas 218 y 223).

Habitualmente, la gestión de la resina y la consecuente recuperación del metal, como decimos es efectuada por terceros, en instalaciones de tratamiento autorizadas.

#### 4.16 MTD'S ESPECÍFICAS POR SUBSECTORES

A continuación pasamos a detallar, a modo de resumen, aquellas MTD's descritas que son de aplicación específica a los principales procesos de tratamiento; no se trata de una lista exhaustiva pero sí que se incluyen las más significativas. Tampoco se incluyen aquellas técnicas que son de aplicación general para todos los subsectores descritas anteriormente:

##### 4.16.1 Anodizado de aluminio

Como se vió anteriormente, las industrias dedicadas al anodizado de aluminio utilizan principalmente tres sistemas o procesos de anodizado: mediante ácido sulfúrico, ácido crómico y anodizado duro (combinación de ácido sulfúrico y un ácido orgánico, habitualmente el ácido oxálico). Debido a su estructura, la superficie anodizada puede ser coloreada fácilmente. Estos colorantes, a su vez, pueden ser orgánicos u organometálicos. Como etapa final, coloreada o no, la superficie del aluminio es sellada o pasivada, bien sea con agua caliente o vapor, fluoruro de níquel, como principales técnicas, dependiendo de las características finales que se persiguan.

A pesar de que los residuos que se generan en el proceso son, por lo general, de fácil tratamiento, es aconsejable implantar un conjunto de MTD's que permitan, fundamentalmente:

- alargar la vida de los baños o,
- recuperar productos,
- Sustitución de surfactantes con PFOS

puesto que ello va a redundar en una reducción de los costes de tratamiento. Esto es principalmente debido, en buena parte, a la gran cantidad de residuo generado en los procesos de tratamiento de aguas residuales; tanto el proceso de decapado (especialmente), como el propio anodizado, son los principales responsables de ese lodo residual procedente de la depuración físico-química del agua. Por este motivo, buena parte de las MTD's que permiten alargar la vida de los baños o recuperar sus componentes, se orientan hacia estos dos baños de proceso: decapado-matizado alcalino y anodizado ácido.

Entre las diferentes MTD's específicas, aplicables al subsector, tenemos:



- Regeneración del baño de ácido sulfúrico mediante una resina de tipo aniónico fuertemente básica (retardo iónico): es posible separar la concentración metálica del baño de la solución de anodizado; esto es, al pasar por la columna de resina queda retenido el ácido (en forma de anión) mientras que los cationes (metal) son separados por fuerzas electrostáticas, pasando a través de la resina. El resto de solución de proceso cargada con aluminio disuelto, junto con una pequeña parte de ácido es retirada de la solución; este resto es tratado en la planta depuradora. A continuación, para recuperar el ácido de la resina, se lava ésta con agua, obteniéndose de nuevo la solución de ácido sulfúrico que contiene poco aluminio en disolución pudiéndose reutilizar de nuevo como baño. Con esta técnica, es posible mantener unos niveles bajos de concentración de aluminio en el baño de anodizado, de forma continua; de esta forma, se consigue mantener la calidad del baño y, por extensión, del producto. Con esta técnica, al eliminar el aluminio disuelto del baño, también se permite minimizar una variable que afecta al balance entre resistencia eléctrica, voltaje y corriente. Para más información, véase también el apartado 4.14.4. pág. 204.
- Regeneración del baño de matizado alcalino en caliente mediante la técnica de la cristalización de sales metálicas, aunque sin apenas implantación en España y reservada a grandes instalaciones de anodizado. Más detalles sobre esta técnica se hallan en el apartado 4.14.5. pág. 205.
- Regeneración del baño de abrillantado de aluminio con ácido fosfórico: en determinadas aplicaciones, como se ha visto, se lleva a cabo el abrillantado químico del aluminio, mediante soluciones concentradas de ácido fosfórico, a las que usualmente se les añade ácido nítrico, fosfato diamónico y cobre. Una vez abrillantadas, las superficies de aluminio son lavadas con agua. Debido a la elevada concentración de ácidos y a la viscosidad del baño, éste debe ser retirado y sustituido periódicamente, ya que pierde por arrastre los componentes activos y se va contaminando con el aluminio tratado. En algunas instalaciones de anodizado, se dispone un enjuague estanco posterior al baño el cual, al alcanzar una concentración de un 35 % la del baño, es retirado periódicamente y valorizado como fertilizante por su contenido en fosfatos y nitratos. La presencia de metales, especialmente aluminio y la baja concentración en sales, dificulta su valorización externa. Una posibilidad técnica, en este caso, es la concentración del agua de enjuague mediante un sistema por evaporación; previamente, para reducir los niveles de aluminio del agua de enjuague, es preciso realizar una filtración del aluminio presente en el mismo. Esta filtración-purificación puede realizarse, como ya se ha descrito, mediante una resina de intercambio iónico de tipo catiónico que retenga el aluminio presente en el enjuague previo a su concentración con el evaporador; con este sistema es posible eliminar hasta un 90 % del aluminio del enjuague. La resina, una vez agotada, es regenerada con ácido sulfúrico y el eluato obtenido puede ser tratado mediante el retardo iónico o cualquier otro tipo de técnica adecuada de las descritas. Con esta combinación de técnicas, filtración de aluminio-evaporación del enjuague, es posible recuperar hasta un 85 % del ácido del baño de abrillantado de aluminio.
- Sustitución del pasivado crómico hexavalente: como se ha visto, este tipo de pasivados aporta resistencia extra a la corrosión y favorece el pintado o coloreado posterior. Entre las alternativas cabe citar: cromo trivalente, cobalto/molibdeno o algún producto comercial que sólo contiene compuestos metálicos inorgánicos y que trabaja a una temperatura de unos 25 °C y un pH ligeramente ácido.
- Sustitución del anodizado con ácido crómico por ácido sulfúrico: el cambio, no sólo supone la simple sustitución química del baño, sino que también requiere la modificación parcial de las instalaciones y equipos; por ejemplo, puede ser necesario el cambio de la cuba de anodizado debido a las diferencias de acidez entre el ácido sulfúrico y el ácido crómico. El proceso de anodizado con ácido sulfúrico presenta también requerimientos diferentes en cuanto a voltaje y amperaje, con lo que suele ser necesario el cambio de rectificadores. También es necesario modificar la temperatura de proceso, ya que el anodizado con ácido crómico funciona a unos 18-24 °C, mientras que, el anodizado con ácido sulfúrico, trabaja

a unos 20 °C. Los costes de tratamiento de aguas residuales, para el caso del anodizado con ácido sulfúrico, son inferiores ya que no es necesario la reducción del cromo hexavalente.

- Regeneración del baño de ácido crómico: las soluciones de anodizado con ácido crómico pueden ser regeneradas mediante el uso de una resina de intercambio iónico de tipo catiónico, que elimine el aluminio así como otras impurezas metálicas del baño. Esta técnica implica que la vida útil de la resina sea inferior a la normal en el tratamiento de residuos, pero el sistema es útil y económicamente viable si tenemos en cuenta la reducción de materias primas y de tratamiento de efluentes. Más información al respecto se encuentra en la pág. 207, apartado 4.14.7.

#### 4.16.2 Fosfatado

El fosfatado, como se ha visto, se utiliza para tratar diferentes metales (principalmente, hierro y acero), para dar una resistencia a la corrosión y favorecer el recubrimiento orgánico posterior, principalmente mediante pintura o laca. También es muy utilizado para el estiramiento del tubo y del hilo de hierro. La solución del baño está formada, en esencia, por uno o más metales divalentes, ácido fosfórico y un acelerador.

Los principales metales usados en el baño de fosfatado son: hierro, zinc y manganeso. Además del propio baño de fosfatado, es habitual encontrar un baño de sellado o pasivado final, con una baja concentración de ácido crómico o un baño orgánico exento de cromo.

Entre las principales MTD's específicas, cabe citar las siguientes:

Regeneración del baño de fosfatado: la formación de precipitados en el baño es continua, con lo que es necesario su filtración y separación para mantener las condiciones operativas del mismo. Un sistema útil es el filtrado en continuo de la solución mediante un filtro-prensa; con esta técnica es posible devolver el baño filtrado a la cuba y separar el lodo precipitado.

Regeneración del baño de fosfatado-desengrase: en algunas aplicaciones, es posible hallar una única solución de proceso con fosfato de hierro y desengrase; en este caso, la contaminación es doble puesto que, a la precipitación del hierro cabe añadir el aceite retirado de las piezas tratadas. Por ello, la técnica recomendable en este caso es la ultrafiltración que permitirá separar el aceite del baño y recuperarlo. Es necesario, en este caso, realizar ensayos en planta piloto para determinar la viabilidad técnica del método, puesto que existe riesgo de incrustación en las membranas. Mayor información sobre esta técnica se encuentra en el apartado 4.14.10.3.

#### 4.16.3 Latonado

El latonado de piezas se emplea en muchas aplicaciones, tanto decorativas como estructurales. Con un acabado de diferentes colores (amarillento, marronoso, etc.) suele aplicarse sobre otros procesos de metalizado como es el niquelado. Como soluciones de proceso más habituales, tenemos las que se basan en cianuros. Entre los principales componentes del baño, tal y como se ha descrito, encontramos cianuro sódico, cianuro de cobre y cianuro de zinc. Otros constituyentes son amoníaco y carbonatos. La eficiencia del proceso de metalizado está directamente controlada por el contenido en cobre; la temperatura también juega un papel clave en la eficiencia del proceso; por ejemplo, latonar a 21 °C es el doble de eficiente que hacerlo a 10; por otra parte, las líneas de proceso que funcionan a 21 °C precisan de un mayor aporte de amoníaco que las que los hacen a menos temperatura.

Existen diversas alternativas al proceso cianurado, aunque continúa siendo más habitual este proceso; ello es debido a que, en conjunto, las alternativas sin cianuro presentan los siguientes inconvenientes: acabado final poco aceptado por el color insuficiente, aspecto pobre, rangos de funcionamiento del baño demasiado estrechos o inestabilidad del baño. Por este motivo, existen pocas alternativas realmente viables; las que pueden recomendarse están en el capítulo de técnicas emergentes:

- Latonado en base pirofosfato: es, tal vez, de las alternativas con más proyección de futuro. Precisa de algunos aditivos especiales, como la histidina, para que el baño funcione de forma adecuada; en otro caso, aparecen problemas con la deposición de zinc. El acabado final es muy similar al obtenido con la forma cianurada.
- Latonado en base pirofosfato-tartrato: es otra posibilidad que también requiere de la histidina como aditivo, entre otros. Es una alternativa que presenta también mucha proyección, gracias a que el baño es muy estable y el acabado final es bastante parecido al de la forma cianurada.
- Latonado en base nitrato de zirconio: también presenta un acabado final de características similares al baño cianurado (aspecto metálico y tono de color latonado), siendo su aplicación es bastante más sencilla.

Como técnicas disponibles para los procesos de latonado, cabe recordar:

- Ósmosis inversa: para la recuperación de las sales presentes en los enjuagues estancos de recuperación (véase apartado 4.9.7., pág. 168).

#### 4.16.4 Cadmiado

El cadmio es un metal extremadamente tóxico, con lo que, en los últimos años se ha ido substituyendo por otros procesos, como es el zincado; por ello, no es un metal muy habitual dentro del sector. De todas formas, se sigue utilizando para algunas aplicaciones concretas, en determinados sectores; su gran resistencia a la corrosión, su lubricidad y otras propiedades especiales, lo han hecho insustituible en ciertos sectores, por ejemplo, para fines militares. A pesar de que se han buscado alternativas, en muchos casos no han tenido la aceptación deseada por parte del cliente (características del acabado final), o por el mayor coste de las soluciones de baño alternativas.

Entre las diversas posibilidades, exentas de cianuro, cabe citar los procesos de cadmiado ácido o alcalino; de todas formas, es importante referir aquellas alternativas al cadmiado cianurado que no presenten ni cadmio ni cianuros:

- Zinc-níquel alcalino: combinado con un pasivado crómico; presenta unas buenas propiedades contra la corrosión y acabado final, aunque el baño contiene agentes quelantes.
- Zinc-níquel ácido: tiene también buena resistencia a la corrosión y acabado brillante; también contiene agentes quelantes.
- Zinc-cobalto ácido: buena resistencia a la corrosión, con un buen acabado uniforme oscuro; contiene agentes quelantes.
- Zinc-cobalto alcalino: resistente a la corrosión y acabado uniforme oscuro; el proceso tiene menor eficiencia que la forma ácida; también presenta agentes quelantes.
- Zinc-hierro ácido o alcalino: buena resistencia a la corrosión, aunque no es adecuado para altas temperaturas; el acabado final es uniforme y oscuro. Contiene agentes quelantes.
- Estaño-níquel ácido o neutro: buena resistencia a la corrosión, con un acabado final decorativo; el acabado, además, presenta una buena dureza.
- Estaño-zinc, ácido, alcalino o neutro: buena resistencia a la corrosión que puede reforzarse con un pasivado crómico.

Si es precisa la presencia de cadmio como metal de recubrimiento, las alternativas exentas de cianuro son:

- Cadmio en base sulfato a pH neutro.
- Cadmio fluoborato.
- Cadmio en base sulfato a pH ácido.

De todas formas, estas soluciones de proceso no tienen las mismas propiedades de deposición que el proceso cianurado. El único proceso alternativo que tiene una elevada eficiencia catódica es el cadmio con ácido fluoborato, aunque sólo a altas intensidades de corriente.

Otras alternativas al proceso de deposición con cadmio, son:

- 50/50 aleación zinc/cadmio: en este caso, la solución del baño sólo tiene la mitad de concentración de cadmio y el acabado final presenta una mayor resistencia a la corrosión; el sistema de aplicación es un proceso en seco, mediante las descargas generadas por un caudal de gas neutro. No se dispone de más información técnica al respecto.
- Deposición de aluminio por ion vapor (IVD): en ciertas aplicaciones puede emplearse esta técnica, sustituyendo completamente el cadmio y el cianuro. Con este sistema, es posible recubrir una amplia variedad de sustratos metálicos, incluyendo aleaciones de aluminio y plástico. El proceso no genera emisiones residuales de ningún tipo. Como aplicaciones más comunes se encuentran el sector aeroespacial. El coste de aplicación reduce mucho el tipo de piezas al que puede aplicarse.

Entre las principales mejores técnicas disponibles, cabe recoger las siguientes:

- Electrodiálisis: para la recuperación de arrastres (véase pág. 167, apartado 4.9.6.).
- Ósmosis inversa: al igual que en el caso anterior, mediante esta técnica es posible recuperar las sales procedentes del baño por arrastre (apartado 4.9.7., pág. 168).

#### 4.16.5 Cobreado

Como se ha visto, el cobreado es un proceso de amplia aplicación, bien sea como proceso multicapa anticorrosivo, acabado final decorativo, electroforming, fabricación de circuitos impresos, etc. En ocasiones, como acabado final decorativo, suele ser recubierto por un recubrimiento orgánico (laca, barniz, etc.). Tal y como se ha descrito, un proceso muy usado es la forma cianurada, que contiene cianuro potásico, hidróxido potásico y cianuro de cobre. También como se han descrito, existe alternativas no cianuradas, tanto ácidas como alcalinas. Entre las alternativas existentes, resumimos las siguientes:

- Cobre alcalino exento de cianuro: el rango de pH es estrecho (8,0-8,8). Su aplicación presenta graves problemas de adherencia para aleaciones de zinc, aluminio, aleaciones de aluminio y acero, por lo cual no es viable en este tipo de aplicaciones.
- Cobre ácido (sulfato o fluoborato): también presenta un buen acabado final y de fácil utilización. En la forma fluoborato, se requiere de mayor intensidad de corriente. Se utiliza en electroforming, y también como acabado decorativo. Tiene mayor tolerancia a las impurezas de tipo iónico que los baños alcalinos.
- Cobre pirofosfato: buen aspecto, semibrillante; requiere de mayor tiempo de proceso y el baño contiene amonio.

Como técnicas de separación y reciclado de los baños de cobre, tenemos las siguientes:

- Intercambio iónico: es factible recuperar, en un alto porcentaje, el cobre presente en baños contaminados o en enjuagues, mediante resinas de intercambio iónico. Para ello, es necesario el empleo de una resina catiónica la cual, una vez saturada, debe regenerarse con ácido sulfúrico; la solución obtenida (eluato) contiene sulfato de cobre concentrado que puede reutilizarse directamente en el baño de cobre ácido. De esta manera, puede recuperarse alrededor de un 95 % del cobre presente en las aguas de enjuague. Para más información sobre esta técnica, véase el apartado 4.14.7. pág. 193.
- Electrolisis: con la recuperación electrolítica es posible recuperar el cobre presente en un enjuague estanco, por ejemplo. La concentración en el enjuague tiene que ser, al menos, de unos 2-10 g/L para que el sistema sea eficaz. Si la concentración en el enjuague es pequeña, pueden usarse cátodos de mayor superficie (en este caso, es posible aplicarlo sobre enjuagues con tan solo 10-50 mg/L). El rendimiento del sistema, permite recuperar alrededor del 88 % del cobre presente en el enjuague. Para más detalle, véase el apartado 4.14.8. pág. 195.
- Ósmosis inversa: puede aplicarse tanto en baños ácidos como cianurados, sobre las aguas de recuperación. Con esta técnica es posible recuperar alrededor del 98-99 % de cobre y 92-98 % de cianuro. Para que el sistema funcione eficazmente, es importante seleccionar el tipo de membrana más adecuado a cada aplicación. Para más información, véase el apartado 4.9.7. pág. 168.

#### 4.16.6 Metales preciosos: oro y plata

La electrodeposición de metales preciosos para fines decorativos y funcionales constituye una importante parte de la industria de tratamientos de superficie. Debido al elevado coste de los metales preciosos, existe una amplia variedad de técnicas que permiten su conservación y recuperación.

Para el caso de oro, tenemos alternativas al proceso cianurado:

- Baño de sulfito de oro: con un buen poder de penetración puede dorar partes complejas; presenta un comportamiento de proceso parecido a la forma cianurada; en contrapartida, las soluciones son menos estables, con lo que requieren de mayor control y mantenimiento; tiene aplicaciones claras en el campo de la electrónica aunque, no está aún plenamente desarrollado, presentando serios problemas de estabilidad a partir de cierta temperatura de trabajo.
- Paladio: este metal está sustituyendo el oro en algunas aplicaciones; su coste es inferior al del oro y, en algunos casos, sus propiedades finales superan a las del oro. Las soluciones de paladio no son cianuradas y, principalmente, pueden contener amonio y aminas. El paladio puro es sensible al fenómeno del micro-cracking, siendo muy intolerable a las contaminaciones inorgánicas. El coste total de la aplicación puede ser superior al del dorado.

Como técnicas de recuperación, debido al elevado coste económico del oro, es factible la inversión en equipos de elevado precio, que posibiliten un gran nivel de recuperación (vertido cero); entre las instalaciones recomendables tenemos, recuperación de la solución procedente de las aguas de enjuague mediante resinas de intercambio iónico, ósmosis inversa, electrodiálisis y evaporación para concentrar el baño.

Los baños de plata contienen una concentración en cianuros (cianuro de potasio y plata y cianuro de potasio) muy superior al caso del oro en este caso, la concentración en cianuro libre es muy elevada; por este motivo, además del interés en recuperar el metal, es importante reducir y reciclar el cianuro.



Las técnicas para recuperar buena parte de estos metales están ampliamente utilizadas y contrastadas; aunque el coste de algunas de estas técnicas puede ser alto, el precio del metal permite su implantación en muchos casos. Veamos las principales técnicas de recuperación:

- Recuperación electrolítica: mediante la célula electrolítica, es posible reducir el metal plata en el cátodo y oxidar parte de los cianuros a ciannatos en el ánodo; esta aplicación puede emplearse sobre enjuagues estancos. Con esta técnica es factible recuperar más del 90 % del metal plata del enjuague y oxidar un 50 % del cianuro presente. Más información al respecto se halla en el apartado 4.14.8. pág. 195.
- Recuperación mediante resinas de intercambio iónico y posterior electrolisis: una manera muy empleada para eliminar y concentrar las sales de los enjuagues, consiste en utilizar una resina de intercambio iónico aplicada a un enjuague estanco; el porcentaje de recuperación de cianuro de plata en la resina puede alcanzar el 99 %. En algunos casos, se utilizan resinas aniónicas quelantes que no permiten su regeneración química y deben ser incineradas externamente para poder recuperar el metal; esta práctica es poco aconsejable puesto que los niveles de contaminación a la atmósfera son importantes y requieren de instalaciones de post-combustión de los gases generados y filtrado final. Existe actualmente en el mercado una serie de resinas, igualmente de efectivas, que sí permiten su regeneración por vía química (tiocianato de sodio o tiourea en medio ácido). Posteriormente, la plata puede ser recuperada por electrolisis a partir del eluato de regeneración. Debido a que el reactivo utilizado en la regeneración no se destruye con el proceso de electrolisis, puede volver a reutilizarse para un nuevo ciclo de regeneración. Véase también el apartado 4.14.7., pág. 193.
- Electrodiálisis: para la recuperación de arrastres, permite concentrar la sal con el metal precioso en cuestión (véase pág. 167, apartado 4.9.6.). La técnica también es empleada en el mantenimiento (filtrado) de las soluciones de proceso (apartado 4.14.3).
- Ósmosis inversa: al igual que en el caso anterior, permite la recuperación de las sales conteniendo el metal a partir de las aguas de recuperación (apartado 4.9.7., pág. 168).

#### 4.16.7 Zincado

Como ya se ha descrito, el proceso de zincado se emplea mayoritariamente para dar características anti-corrosivas y funcionales a las superficies sobre las que se aplica; se trata de un proceso muy implantado con gran variedad de instalaciones (pequeñas y grandes) y de sistemas de aplicación (bastidor, tambor). Tradicionalmente, las fórmulas más empleadas han sido las cianuradas. En los últimos tiempos, las alternativas al proceso cianurado se han mostrado plenamente eficaces y de gran aplicación (soluciones ácidas y alcalinas exentas de cianuro):

- Zinc ácido: no ofrece tan buen nivel anticorrosivo como el que presenta el baño cianurado, debido a una peor distribución en la deposición de zinc; acabado brillante que precisa de una alta eficiencia catódica a elevadas densidades de corriente; requiere agitación del baño; al tener la solución una alta conductividad, permite un ahorro energético de proceso.
- Zinc alcalino exento de cianuro: ofrece una mayor protección contra la corrosión que el baño ácido e incluso que el cianurado; tiene una buena penetración y un buen aspecto final de la superficie; acabados uniformes, tanto en áreas de alta como baja densidad; al presentar la solución una mayor conductividad, requiere de un menor consumo energético.

Como técnicas de separación tenemos las siguientes:

- Ósmosis inversa: es factible la recuperación de sales de proceso a partir de un enjuague mediante su concentración con membranas. Las sales pueden ser reintroducidas en el baño de proceso, mientras que las aguas son recirculadas en el propio enjuague. Hay que tener

precaución con la posible concentración de contaminantes en el baño, requiriéndose de mayor control y mantenimiento del mismo. Para mayor detalle, véase el apartado 4.9.7., pág. 168.

#### 4.16.8 Cromado (decorativo y duro)

Los procesos de cromo hexavalente son, como hemos visto, ampliamente utilizados, tanto en aplicaciones decorativas como funcionales (cromo duro). Debido a su elevada toxicidad, existe una fuerte tendencia a su sustitución por otros procesos exentos. Como ya se ha descrito, el cromado decorativo suele aplicarse sobre un sustrato previo de níquel, sobre diversos tipos de superficie (hierro, latón, plástico, aluminio, zinc, etc.). Por el contrario, el cromado duro no suele aplicarse sobre una base de níquel, aunque también es posible aplicar previamente otro recubrimiento para dar mayor resistencia al acabado final. El cromo duro tiene una finalidad funcional o estructural (elementos mecánicos, herramientas, etc.).

Para poder representar una alternativa al cromado hexavalente, el nuevo proceso debe ofrecer una serie de características como son: resistencia a la corrosión, dureza, lubricidad, tolerancia a altas temperaturas, bajo coeficiente de fricción, etc. No existe, como se ha dicho, ninguna alternativa que, por sí sola, pueda reemplazar las propiedades del cromado hexavalente; algunas posibilidades son:

- Cromo trivalente: en algunas aplicaciones, en acabados decorativos, puede sustituirse el cromo hexavalente por cromo trivalente, aunque dependerá siempre de la aceptación del aspecto final, por parte del cliente, siendo ésta la principal dificultad a superar. Es posible, modificar el aspecto final (color) mediante el uso de algunos aditivos. No es factible su sustitución en el cromo duro, ya que no se obtiene la dureza ni el grosor necesario.
- En alguna aplicación es posible reducir la concentración del baño a la mitad y manteniendo la calidad del acabado final. El proceso consiste en un baño de cromo hexavalente que trabaja a tan solo 18 °C, mediante un sistema de refrigeración. Debido a esta menor concentración, se requiere de un tiempo de proceso más largo. Esta aplicación sólo será factible cuando las especificaciones del producto final lo permitan y el aspecto del acabado sea adecuado.
- Níquel-fósforo químico: la aplicación de esta alternativa queda limitada por sus pobres propiedades físicas, que incluyen una menor dureza y resistencia a la abrasión. La propiedades anticorrosivas y de resistencia al desgaste dependen del contenido en fósforo. Por otro lado, el proceso es más sensible a las impurezas con lo que se requieren mayores controles y mantenimiento. El baño tiene una vida limitada y, periódicamente, debe ser retirado y eliminado.
- Estaño-cobalto: la aleación estaño-cobalto aporta un aspecto final parecido al cromado. Para alcanzar un aspecto lo más similar posible al cromo hexavalente, la proporción óptima de los 2 metales es 50:50. La dureza y resistencia al desgaste es suficiente para aplicaciones de interior y decorativas.
- Estaño-níquel: puede ser una alternativa al cromado decorativo, tanto para aplicaciones de interior como exteriores. El aspecto final es ligeramente rosado. La aleación es resistente a la corrosión y al desgaste. También tiene una buena resistencia a la fricción. El poder de penetración del baño es alta.

Al margen de estas alternativas, existe un conjunto de métodos de deposición también alternativos que, sin el empleo del cromo hexavalente, ofrecen unas características físicas similares; se enumeran algunas, considerandolas, actualmente, como emergentes:



- Deposición de aluminio por ion vapor (IVD): ofrece unos niveles de protección contra la corrosión excelentes. Puede ser una alternativa al cromo hexavalente en determinadas aplicaciones. También ofrece una mayor resistencia a la rotura.
- Recubrimiento por spray metálico: algunos procesos englobados en esta técnica, prometen ser alternativas potenciales al cromado hexavalente. Dentro de estas técnicas tenemos el spray por plasma, el HVOF (high-velocity-oxy-fuel). Algunas de las alternativas empleadas contienen cromo, pero la eficiencia del proceso hace que se genere muy poca cantidad en forma residual. El coste actual de estas técnicas las hace inviables para la mayoría de empresas, quedando relegadas a determinadas aplicaciones específicas.
- Deposición física por vapor (PVD): es también una de las alternativas emergentes en sustitución del cromado hexavalente. Un proceso aplicable con esta técnica es la deposición de nitruro de titanio, aunque no ofrece las características físicas del cromado hexavalente ya que, a iguales espesores, no ofrece la misma protección contra la corrosión.

Como modificaciones de proceso específicas para el cromado tenemos las siguientes:

- Lavadores de gases o precipitadores de gotas: durante el proceso electrolítico, el desprendimiento de hidrógeno provoca la emisión de pequeñas partículas de cromo hexavalente al entorno laboral; para evitar este grave riesgo para la salud de los trabajadores, es imprescindible la instalación de capotas extractoras de gases, conectadas a equipos de lavado y salida al exterior del gas tratado. También se usan agentes supresores (PFOS) que limitan este fenómeno o bolas de polipropileno aunque, como ya se ha visto, estas técnicas limitan la posibilidad de recuperar el arrastre al reducir el nivel de evaporación del baño. Con un sistema de extracción mediante capotas sobre el baño y un lavador de gases con agua es posible reducir en un 98 % la emisión de cromo hexavalente a la atmósfera.
- Enjuagues estancos de recuperación: siempre y cuando exista la posibilidad de recuperar el arrastre, esto es, se permita la evaporación del baño, es aconsejable ubicar varios enjuagues estancos de recuperación, que permitan la devolución al baño del electrolito arrastrado en los enjuagues.
- Evaporación: si, adicionalmente se consigue forzar la evaporación de las recuperaciones o de los enjuagues en cascada a contracorriente, y el consumo de ácido crómico es sustancial, es posible cerrar el circuito y alcanzar un vertido cero para esta agua, retornando el líquido concentrado al baño de cromado. Una posibilidad es evaporar el agua de la primera recuperación, o del primer enjuague en cascada a contracorriente, concentrando las sales que son devueltas al baño. El agua destilada puede reutilizarse para el enjuague. Hay que tener presente, en determinadas aplicaciones (p.e. el cromado de latón) la posible contaminación del baño al reintroducir iones metálicos arrastrados al enjuague; en estos casos, es imprescindible el control y la eliminación con resinas de intercambio iónico de estos metales. Con esta técnica es posible reducir en un 95 % las pérdidas por arrastre y de un 90 % del agua de enjuague. Más detalle sobre la técnica se encuentra en el apartado 4.9.5. pág. 164.
- Resinas de intercambio iónico: para la depuración de las recuperaciones del baño de cromo con resinas que retienen y eliminan la contaminación metálica. Con esta técnica es posible eliminar cromo trivalente y otros contaminantes metálicos. Debido a que la resina se ve afectada si la concentración en cromo hexavalente es muy alta, su funcionamiento en continuo se aplica sobre el primer y segundo enjuague de recuperación. Para mayor detalle, véase también el apartado 4.14.7. pág. 193.
- Vasos porosos: esta técnica consiste en combinar el concepto de electrodiálisis con membranas cerámicas semipermeables que separan cationes de aniones con la ayuda de energía eléctrica; con esta operación, es posible separar aquellos iones metálicos que contaminan el baño, quedando retenidos en la cámara catiónica de la unidad de tratamiento.

#### 4.16.9 Niquelado

El proceso de niquelado, como ya se ha descrito, se utiliza principalmente para dar resistencia a la corrosión o actuar como subcapa para otro tipo de acabados decorativos (cromo, plata, oro, etc.). También se utiliza como nivelador y para dar mayor brillo a los acabados posteriores. Entre las diversas técnicas de aplicación de níquel destacan por su utilización el níquel brillante y el níquel sulfamato. Por sus características, el níquel está considerado un metal peligroso.

Entre las diversas alternativas a la aplicación de níquel, podemos referir las siguientes:

- **Bronce amarillo/blanco:** existen sistemas de aplicación de bronce en solución alcalina exenta de cianuro que ofrecen unas características parecidas al niquelado brillante. No son sustituibles en todos los casos, pero sí en muchos, ofreciendo mayor dureza que el propio baño de níquel. Este tipo de recubrimiento como subcapa, para posterior recubrimiento, es válido en decoración y para productos que vayan en contacto con la piel. No ofrece buenos resultados de resistencia a la corrosión y los baños son poco estables, con márgenes de pH muy ajustados. Industrialmente, en general, no es un proceso sustitutivo al niquelado.
- **Paladio:** en aquellos casos en los que pueden originarse problemas de alergia por el níquel (piezas que han de estar en contacto continuo con la piel, como es el caso de la joyería), es posible aplicar una capa de paladio en lugar de la de níquel.

Como técnicas específicas de reducción y reciclado de contaminantes, tenemos las siguientes:

- **Electrodialisis:** como se ha descrito, la electrodialisis es un proceso de separación electroquímico en el cual los iones son transferidos a través de un par de membranas ion-selectivas desde una solución menos concentrada hasta otra más concentrada, como resultado de una corriente eléctrica. Para evitar posibles obturaciones de la membrana, estos equipos suelen incorporar un sistema que invierte la corriente y cambia el sentido del flujo de iones; de esta manera, se consigue mantener la membrana limpia y operativa. Mediante esta técnica, es posible recuperar los iones del baño de níquel en los enjuagues de recuperación, reciclándolos al baño y devolviendo el agua limpia al enjuague. No es aplicable a instalaciones pequeñas debido al coste de la inversión inicial. Para más información véase el apartado 4.9.6. pág. 166. Esta técnica también se usa para realizar el mantenimiento del propio baño de proceso (véase también el apartado 4.14.3, pág. 189).
- **Recuperación electrolítica:** el níquel metal puede ser recuperado por vía electrolítica a partir de soluciones concentradas, tales como enjuagues de recuperación, eluatos de regeneración de resinas de intercambio iónico y concentrado de procesos de filtración con membranas (ósmosis inversa). Para esta aplicación son aconsejables cátodos de acero inoxidable o grafito. Además de la recuperación del propio metal, aproximadamente, por cada unidad de níquel recuperada, se reducen 4 unidades de generación de lodos de depuración de aguas residuales. Para más información, ver también el apartado 4.14.8.
- **Resinas de intercambio iónico:** es una técnica muy utilizada para recuperar el níquel que se va a los enjuagues como consecuencia del arrastre producido. Para ello, existe una serie de resinas selectivas para diversos metales. La regeneración de la resina se efectúa con ácido. También es recomendable operar el último enjuague de una línea de niquelado con resinas de intercambio iónico para evitar su presencia en las aguas residuales; para que esta aplicación tenga garantías de éxito, es aconsejable ubicar enjuagues estancos de recuperación entre el baño de proceso y el enjuague recirculado con las resinas; compensando las pérdidas por evaporación del baño con las cubas de enjuague de recuperación, se consigue alargar mucho los ciclos entre regeneraciones. Con esta estructura, puede conseguirse un vertido cero para las aguas de enjuague en continuo pudiendo realizarse tratamientos de depuración por cargas tras la regeneración de las resinas. Véase también el apartado 4.14.7.

- Ósmosis inversa: es factible recuperar las sales del baño de níquel arrastradas a un enjuague de recuperación mediante esta técnica; el rendimiento del sistema es del orden del 95-99 %. Como medida de seguridad, hay que tener presente que la ósmosis va a concentrar también aquellos contaminantes y otros productos indeseables que se van generando en el baño, con lo que serán precisos un mayor control y mantenimiento del baño. Más información disponible en el apartado 4.9.7.

#### 4.16.10 Recubrimientos químicos (cobreado y niquelado)

Se trata de un tipo de procesos muy empleados especialmente en la industria electrónica, recubrimiento de plásticos, fabricación de circuitos impresos, etc., ya que se consigue un recubrimiento extremadamente uniforme. Como se ha visto, en este caso los metales son depositados sobre la superficie a recubrir sin el empleo de la energía eléctrica, siendo el propio baño el que genera la reacción de deposición metálica. Estos baños son extremadamente complejos y utilizan una gran variedad de agentes quelantes y/o complejantes que mantienen los metales en solución (EDTA, citratos, oxalatos, cianuros, DCTA, etc.). Por este motivo, la segregación de contaminantes es muy importante, ya que las soluciones con complejantes fuertes no son depurables en los sistemas físico-químicos convencionales, requiriendo de sistemas alternativos.

Debido a la mayor complejidad de los baños, en estos procesos químicos se requiere un mayor control de los parámetros de proceso que en el caso de procesos electrolíticos. Algunos parámetros críticos a controlar son: concentración del metal, concentración de los agentes reductores, pH, temperatura, agitación, contaminación, como principales. Un control deficiente de estos procesos origina un mayor rechazo de piezas y una mayor generación de residuos.

Otro aspecto a tener en cuenta en estos baños es que las reacciones químicas del baño producen el recubrimiento con el metal de todo aquello que esté en contacto con la solución, incluida la propia cuba de proceso. La eliminación de este metal depositado donde no corresponde, debe efectuarse con productos desmetalizadores, utilizándose en muchos casos ácido nítrico u otros productos. Este proceso de desmetalizado genera emisiones de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), así como un residuo líquido que contiene ácido nítrico con el metal en disolución.

Los baños químicos, como hemos dicho, son extremadamente sensibles a la contaminación, con lo cual se procede a su vaciado y cambio periódicos. Su tratamiento en planta depuradora, como se ha dicho, es poco recomendable debido a la gran cantidad de agentes complejantes presentes.

La concentración de productos orgánicos en el baño, también genera problemas de depuración de aguas residuales. La presencia de formas orgánicas halogenadas (AOX), derivadas de la presencia en el baño de aminas, son un problema también en los procesos de depuración de aguas residuales.

Finalmente, como técnicas de recuperación de metales, tanto para el cobre como para el níquel químico, tenemos:

- Recuperación electrolítica: en estos casos, se suelen utilizar cátodos de elevada superficie y/o lechos fluidizados no conductores, para recuperar el metal. De esta forma, se consigue atrapar el metal y retirarlo de la solución. El metal depositado en el cátodo puede ser posteriormente reutilizado. Con esta técnica se consigue una menor generación de lodos y se incrementa el rango de producción del baño. Para más información sobre esta técnica véase el apartado 4.14.8, pág. 195.

- **Electrodiálisis:** como se ha visto anteriormente, la unidad de electrodiálisis, comprende dos membranas diferentes: una membrana aniónica permeable que permite el paso a su través de aniones, y una membrana catiónica permeable que permite el paso de los cationes; aplicada sobre un enjuague, con esta técnica también se consigue separar el agua de enjuague de recuperación que puede ser reutilizada y una concentración de sales metálicas que pueden retornarse al baño directamente. Para mayor información véase el apartado 4.9.6. pág. 167. También se utiliza esta técnica para el mantenimiento del propio baño de proceso (ver también pág. 189, apartado 4.14.3.).

Veamos, a continuación las posibles MTD's para cada uno de los dos baños de proceso.

#### **4.16.10.1 Cobreado químico**

La principal aplicación del cobre químico es proveer conductividad en la electrónica, fabricación de circuitos impresos y metalizado de plásticos.

Entre los principales componentes, como hemos visto, tenemos cloruro cúprico, EDTA como complejante y formalehído, como agente reductor. La solución puede sufrir descomposiciones espontáneas; asimismo, el cobre que es depositado en los elementos no deseados, debe ser desmetalizado con algún agente decapante (p.e. mezcla de ácido sulfúrico/peróxido de hidrógeno). No existen alternativas al proceso.

#### **4.16.10.2 Niquelado químico**

El níquel químico ofrece resistencia a la corrosión y al desgaste, con lo que suele emplearse en aplicaciones estructurales. Sus propiedades lo hacen muy apreciado en diversos sectores: químico, plástico, óptica, aeroespacial, nuclear, automoción, electrónica, textil, papelería, maquinaria, etc.

Como elementos predominantes del baño encontramos sales de sulfato de níquel con hipofosfito sódico como agente reductor. También en este caso, el baño tiene tendencia a descomponerse de forma espontánea, provocando la metalización de la cuba entera. Al igual que en el caso del cobre químico, el proceso de decapado de los elementos indeseados, se realiza con ácido nítrico que, llegado el momento, debe ser eliminado.

Además, la generación de subproductos en el baño (ortofosfitos, sulfatos, iones de sodio, etc.), obliga a su cambio periódico y posterior gestión como residuo.

Por ello, una de las medidas prioritarias en el caso del níquel químico es el alargamiento de la vida útil del baño. Entre las principales técnicas tenemos:

- **Alargamiento de la vida útil del baño de níquel químico:** en ocasiones se utilizan resinas de intercambio iónico, electrodiálisis o la ósmosis inversa para eliminar los contaminantes del baño; en otros casos, es factible la precipitación del ortofosfito con iones de calcio o magnesio. Con estas técnicas, es posible alargar la vida del baño entre 7 y 10 veces, lo cual puede suponer una reducción en la generación de contaminantes del orden del 90 %. Es importante en todos estos casos, llevar un control sobre la concentración de inhibidores, catalizadores y otros aditivos que pueden sufrir modificaciones a medida que se alarga la vida útil del baño.

#### 4.16.11 Pasivado

El pasivado es un proceso a través del cual se consigue la formación de un film protector sobre un metal mediante su inmersión en un baño ácido. Entre los principales componentes empleados tenemos el cromo hexavalente, el cromo trivalente y el ácido nítrico, en función del tipo de sustrato y de la aplicación final requerida. Un proceso muy habitual dentro del sector, es el pasivado de superficies zincadas.

Debido a la toxicidad del cromo hexavalente, como ya se ha dicho, es preferible las formas trivalentes, siempre y cuando el proceso y aplicación final lo permitan.

Existen dos técnicas alternativas al cromo hexavalente en el pasivado del zinc que utilizan molibdato y fosfato (MolyPhos). Dependiendo del sustrato zincado y del entorno en el que se utilizará la pieza, este método funciona de forma similar a un pasivado amarillo.

Otra alternativa exenta de cromo hexavalente es el óxido de zirconio, proceso de conversión de tipo orgánico. Su aplicación está orientada al pasivado no crómico del aluminio; durante el proceso, el zirconio se deposita sobre la superficie del aluminio en forma de óxido de zirconio ofreciendo una protección adicional contra la corrosión.

#### 4.16.12 Desmetalizado

En ocasiones, como se ha descrito, es necesario eliminar un recubrimiento metálico por diversas razones. Buena parte de las soluciones que se utilizan para desmetalizar una superficie metálica son en base cianurada, puesto que no se ataca al metal base y se consigue disolver muchos de los metales utilizados en los diversos recubrimientos. De las diversas alternativas existentes, lo importante es que la solución contribuya a eliminar el recubrimiento metálico y, a la vez, no atacar al metal de base.

Como alternativas técnicas, tenemos:

- Desmetalizado de cobre y níquel mediante soluciones en base amonio o amina; en ciertos casos, es posible emplear soluciones de persulfato o cloritos.
- Existe en el mercado un conjunto de productos para el desmetalizado alternativos al cianuro que, comercializados bajo diferentes nombres, dan buenos resultados. Estos productos pueden ser en base ácida o alcalina, dependiendo de la aplicación final aunque, en todos los casos, se trata de productos altamente complejantes de metales, debido a la presencia de estos compuestos.

De todas formas, cabe recordar que, en ocasiones según el producto empleado, se presentan algunas desventajas, como son:

- Menor velocidad de desmetalizado
- Algunos pueden afectar al metal base
- En ciertos casos, es preciso trabajar a cierta temperatura, con lo que se producen emisiones con riesgos laborales
- Formación de complejos metálicos de difícil tratamiento físico-químico.



#### 4.17 INSTALACIONES DE FLEJE EN CONTINUO

Para el caso de instalaciones de tratamiento de fleje en continuo, para conseguir un mejor mantenimiento de las soluciones de proceso, debido al elevado grado de arrastre, como consecuencia de la especificidad del proceso, además de algunas de las recomendaciones que se han hecho hasta ahora, es recomendable:

- utilizar rodillos prensos para reducir el arrastre de las soluciones de baño o prevenir la dilución del baño por arrastres desde los enjuagues previos; el nivel de inversión es moderado y con ello la pérdida de materias primas y la consecuente contaminación de las aguas de proceso se minimiza; también se recomienda utilizar cuchillos de aire para frenar la pérdida de líquido entre cubetas;
- debido al importante rango de arrastre, que se produce en este tipo de instalaciones, son muy recomendables todas aquellas alternativas que tiendan a minimizar el arrastre; una posibilidad a considerar en estos casos consiste en instalar un sistema de concentración de la solución diluida (evaporador) para recuperar el arrastre que se produce hacia las aguas de enjuague, recuperando las sales de nuevo hacia el baño; como ya se ha dicho, esta alternativa obliga a un control y mantenimiento del baño exhaustivo, evitando la concentración de impurezas;
- como ya se ha comentado, especialmente interesante es en este caso, cambiar la polaridad de los electrodos en los procesos de desengrase y decapado electrolíticos a intervalos regulares para reducir el consumo de productos y aumentar la eficiencia del proceso;
- asimismo interesante, es la posibilidad de optimizar el rendimiento ánodo-cátodo, mediante el uso de un mecanismo que ajusta este rendimiento en función del fleje procesado; con ello, se consigue optimizar el consumo eléctrico, se reducen los contactos entre el ánodo y la superficie del fleje, incrementándose la calidad del producto final;
- minimizar el uso de aceite anticorrosivo sobre el fleje utilizando un sistema de aplicación electrostático, con recuperación y reutilización del aceite no adherido; de esta forma, se consigue reducir su consumo y se genera menor emisión a la atmósfera;
- optimizar el diferencial ánodo-cátodo en el proceso electrolítico, en función de la anchura, espesor y planicie del fleje;
- optimizar el funcionamiento de los rodillos conductores del fleje mediante su pulido continuo con cuchillas oscilantes; de esta manera, puede irse eliminando la formación de depósitos electrolíticos de zinc o níquel;
- utilizar mecanismos de pulido de cantos para eliminar la formación metálica (dendritas de zinc) en los bordes de las cubas, en procesos de zincado electrolítico con bajo rendimiento ánodo-cátodo;
- emplear elementos enmascaradores para prevenir la electrodeposición cuando se opera sobre una sola cara del fleje; de esta manera, se consigue un ahorro en el consumo de materias primas y se reduce el arrastre de contaminantes, con lo que las necesidades de tratamiento del efluente también disminuyen.

#### 4.18 FABRICACIÓN DE CIRCUITOS IMPRESOS

En el caso de la fabricación de circuitos impresos, es recomendable implantar las siguientes opciones específicas, al margen de otras generales ya consideradas:

- en las operaciones de enjuague de las placas en máquinas horizontales, se recomienda utilizar rodillos prensos para reducir el arrastre; asimismo, es aconsejable el empleo de técnicas de enjuague por spray y múltiple en cascada;
- en la fabricación de las capas internas del circuito, cuando se produce la oxidación del cobre, es recomendable utilizar la técnica de oxidación marrón, preferentemente, en lugar de

la oxidación negra que utiliza hipoclorito sódico; esta alternativa utiliza sustancias menos peligrosas, como son el ácido sulfúrico, el peróxido de hidrógeno y aditivos orgánicos; además, este proceso se efectúa a menor temperatura y genera menos agua residual;

- en la gestión de soluciones de proceso, debido al contenido en agentes complejantes, deben ser gestionados externamente, evitando su tratamiento en la planta depuradora debido a las dificultades de eliminación; en todo caso, tener siempre en cuenta las recomendaciones de eliminación del fabricante del producto puesto que, en determinados casos, a pesar de la presencia de productos complejantes, es factible su tratamiento en la propia instalación de depuración de aguas residuales de la empresa;
- en las operaciones de revelado se recomienda:
  - optimizar la aplicación de líquidos (revelador) y aguas enjuagando por spray;
  - controlar las concentraciones de la solución reveladora, mediante el control de la conductividad, aportando sólo solución nueva en caso necesario y gestionando la agotada.
- en el decapado ácido, controlar la concentración de ácido y de peróxido de hidrógeno regularmente y mantener una concentración óptima; para el caso del ácido, la monitorización puede efectuarse mediante pHmetro, mientras que para el caso del peróxido de hidrógeno, puede emplearse un electrodo de redox; los vapores ácidos deben ser tratados en Scrubber con una solución de lavado alcalina para su neutralización;
- para el decapado alcalino, se recomienda también controlar regularmente el nivel de decapante y de cobre y mantener una óptima concentración; el residuo resultante del proceso en forma de cloruro amónico, debe gestionarse externamente en forma de residuo, preferentemente para su valorización;
- existe un proceso patentado sobre un equipo de recuperación del cobre disuelto, a partir de la solución de decapado amónico; el sistema funciona en circuito cerrado sobre el propio baño; tras una serie de fases de extracción del solvente, el cobre es electro depositado sobre un cátodo; con este sistema se consigue reducir la presencia de iones amonio y cobre en el efluente y se recupera parte del cobre, además, se mejora la calidad del proceso al mantenerse constantes las características del baño; el coste inicial de inversión puede ser importante, aunque los ahorros también lo son, por lo que se requiere de un estudio económico para cada posible aplicación;
- separar el soporte del resto de efluentes por filtración, centrifugación o ultrafiltración de acuerdo con el caudal del efluente;
- cuando se proceda a eliminar el soporte de estaño, se recomienda recoger las aguas de enjuague y concentrarlas separadamente. Precipitar el lodo rico en estaño de las aguas de enjuague y gestionar externamente el baño agotado.

Con estas medidas se consigue reducir el consumo de productos y de agua, así como minimizar la descarga de concentrados a la planta de depuración de aguas residuales.

## 4.19 TÉCNICAS DE GESTIÓN Y TRATAMIENTO DE EMISIONES

### 4.19.1 Técnicas de reducción de emisiones a la atmósfera

A diferencia de otros vectores ambientales, la emisión de gases y vapores procedentes de los baños de proceso, afecta no sólo al medio ambiente, sino de una forma muy específica a los trabajadores. Por tanto, aunque no sea el objeto final de este documento, las prescripciones en materia de prevención de riesgos laborales deberán abordarse de forma clara y preferente, incluso aunque entren en contradicción con alguna alternativa orientada a la minimización de la contaminación generada en otro vector. En estos casos, deberán buscarse soluciones, pero siempre priorizando la salud de las personas frente a otros planteamientos.



Como criterio general, se minimizará la cantidad de gases y vapores húmedos y/o corrosivos. Si, en determinadas circunstancias, se considera importante trabajar a temperaturas altas, forzando la evaporación para minimizar un arrastre, se deberá proveer la instalación con sistemas y equipos de reducción de la emisión generada y, en la medida de lo posible, se procurará recuperar en el proceso la materia emitida en forma gaseosa.

Se recomienda utilizar sistemas de extracción de aire, cuando pueda afectar a la salud de los trabajadores, con:

- Soluciones ácidas.
- Soluciones fuertemente alcalinas.
- Soluciones cianuradas.
- Soluciones de cromo hexavalente electrolítico o en caliente.
- Soluciones de níquel.
- Operaciones generadoras de polvo tales como el pulido y bruñido de superficies.

#### **4.19.1.1 Aditivos y esferas flotantes**

Existe una serie de aditivos que, aportados al baño de proceso, reducen las emisiones a la atmósfera. Por ejemplo, las emisiones de iones nitrito, cromo hexavalente, ácido fluorhídrico, sulfúrico y nítrico pueden ser reducidas con estos productos.

Algunos de estos aditivos, como es el caso del supresor para baños de ácido crómico, están basados en PFOS, altamente tóxicos si alcanzan las aguas de enjuague.

También es habitual dentro del sector encontrar esferas flotantes que reducen la superficie del baño en contacto con la atmósfera, reduciendo la emisión de gases y vapores. Éstas no se consideran MTD por los inconvenientes que presentan.

Como contrapartidas al uso de aditivos, tenemos:

- Algunos aditivos son altamente tóxicos (p.e. el caso de los PFOS para baños de cromado electrolítico).
- Por arrastre, pueden pasar a las aguas de enjuague y a los baños de proceso ulteriores.
- Reducen la emisión de vapor de agua a la atmósfera (la evaporación del baño), con lo que reducen la posibilidad de recuperar el arrastre.

Las esferas flotantes, además, pueden originar problemas mecánicos al ser arrastradas con determinadas piezas, obstruyendo conducciones, bombas, etc., por lo que no se aconseja su uso excepto en determinados casos, como son para las cubas de enjuague con agua desmineralizada en caliente.

#### **4.19.1.2 Capotas extractoras y técnicas de tratamiento**

Es recomendable cubrir las cubas de baños de proceso que emitan gases y vapores a la atmósfera, mientras no trabajan o en el caso de tratamientos largos de las piezas sumergidas en el baño. En este caso, se consigue fácilmente reducir la emisión a la atmósfera tanto en el lugar de trabajo como al medio ambiente. Hay que tener en cuenta, en estos casos, si es necesario que tenga lugar la evaporación del baño para permitir la recuperación del arrastre a partir de cubas de enjuague estático; si éste es el caso, como ya se ha comentado, habrá que dar prioridad a

la evaporación y, en lugar de cubrir completamente la cuba de proceso, se deberá proceder a implantar capotas de extracción de vapores.

En cuanto al tipo de capotas, deberá analizarse con detalle cada caso, siendo posible su mayor o menor grado de automatización. Por ejemplo, existen sistemas de capotas que encierran completamente la cuba de baño durante el proceso de tratamiento que es, por lo general, cuando se generan más emisiones a la atmósfera.

En algunos casos, en instalaciones de tratamiento de reducidas dimensiones y diversos baños de proceso que generan emisiones no contaminantes a la atmósfera, es factible ubicar la línea entera en una dependencia aislada del resto de la nave, recogiendo todos los gases y vapores de forma conjunta. Este sistema, de todas formas, no tiene en cuenta la protección del lugar de trabajo, al estar en contacto los trabajadores con las emanaciones procedentes de la línea, por lo que su uso debe limitarse a la emisión de vapor de agua, procediendo preferentemente a la implantación de sistemas de extracción localizados sobre la propia cuba responsable de la emisión, en aquellos procesos altamente contaminantes, como el cromado.

La instalación de capotas extractoras en los bordes de las cubas, que capten y extraigan las emisiones contaminantes es muy habitual ya que muchos de los procesos de tratamiento duran poco tiempo, con lo que están entrando y saliendo continuamente piezas del baño. En este caso, se necesita un sistema de extracción y conducción de los gases y vapores recogidos fuera del interior de la nave.

En ocasiones, estas emisiones requieren de sistemas de tratamiento para minimizar su impacto sobre el medio ambiente. Entre estas técnicas cabe citar:

- Lavadores de gases “Scrubbers” con filtros precipitadores de gotas, por ejemplo, en el caso del cromado electrolítico con  $\text{Cr}^{6+}$ .
- Scrubbers, o torres de adsorción por agua, dispuestos con:
  - Retención de cianuros o álcalis en medio alcalino.
  - Retención de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{Cl}$  y  $\text{F}$  en medio ácido.
- Filtros para aerosoles y gotas, como para el caso del ácido sulfúrico.
- Ciclones con sacos filtrantes, para pulidoras; en este caso, existen equipos que no requieren de salida de gases al exterior.

El rendimiento del sistema de extracción varía mucho según las condiciones de trabajo del baño, su superficie exterior, el método elegido, etc., pero, en general, oscilan desde el 30 % para los sistemas más simples, hasta el 90 % en los más sofisticados.

#### 4.19.1.3 Valores de emisión asociados en el tratamiento de emisiones a la atmósfera

Rangos de emisión asociados a este tipo de técnicas, en  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ , son:

- $\text{NO}_x$ : 5-500
- FH: 0,1-2
- ClH: 0,3-30
- $\text{SO}_x$ : 1,0-10
- $\text{NH}_3$ : 0,1-10
- CNH: 0,1-3,0
- Zn: 0,01-0,5
- Cu: 0,01-0,09
- $\text{Cr}^{6+}$ : 0,01-0,2

- $Cr^{total}$ : 0,1-0,2
- Ni: 0,01-0,1
- Materia particulada: 5-30

Como contrapartidas, estos sistemas de tratamiento tienen en general un coste alto de inversión inicial dependiendo del contaminante a tratar, de tamaño de la instalación y de consumo energético.

En instalaciones muy grandes existe la posibilidad de recuperar la energía contenida en los gases y vapores emitidos a la atmósfera. El nivel de inversión inicial y de funcionamiento puede llegar a ser muy grande y, en contrapartida, el ahorro derivado de la recuperación energética es sólo una pequeña parte de estos costes. Por ello, cabe un estudio previo que incluya las consideraciones económicas.

Para el tratamiento de las emisiones de COV's (tricloroetileno, cloruro de metileno, tolueno, xileno, etc.), se aconseja el empleo de filtros de carbón activado. Periódicamente, en función de los resultados analíticos, deberá procederse al cambio del carbón y a la gestión en forma de residuo peligroso del carbón residual. Los niveles de reducción de las emisiones oscilan entre el 50 y el 85 %, según el diseño del equipo y su mantenimiento.

#### 4.19.2 Técnicas de reducción de emisión de aguas residuales (tratamiento de aguas residuales)

Como se ha dicho y explicado en diferentes ocasiones, el arrastre es la principal causa de generación de contaminantes del sector y, en gran medida, ello es debido a la consecuente generación de aguas residuales y baños contaminados o agotados que deben ser tratados y eliminados adecuadamente.

Como norma general, se recomienda reducir todo consumo de agua en procesos y actividades auxiliares. Para no incrementar la conductividad del vertido, hay que dar preferencia a todas aquellas técnicas que, además de reducir el consumo de agua, producen una reducción o recuperación del arrastre; por ejemplo, con la implantación de un enjuague estático de recuperación, podemos reducir hasta 1/5 las necesidades de enjuague posteriores, recuperando el 70-80 % del arrastre que es, en definitiva, el responsable de la presencia de sales en las aguas a depurar.

Por ello, es importante eliminar o minimizar el uso o pérdida de materias, en particular sustancias importantes, según las técnicas descritas anteriormente. Cuando sea técnicamente factible, es recomendable utilizar técnicas de circuito cerrado priorizando las técnicas para la sustitución y/o control de sustancias peligrosas vistas hasta ahora.

Una vez generado el efluente contaminado, ya sea en forma de enjuague diluido, como de baño concentrado, es preciso proceder a su tratamiento y eliminación. Dentro del sector, a modo global, podemos establecer que todos los métodos de tratamiento consisten en:

- Utilizar una reacción química para convertir un compuesto tóxico en otro menos tóxico (o sin toxicidad). Por ejemplo, la reducción del cromo hexavalente a trivalente, o la oxidación del cianuro a cianato.
- Usar un proceso físico o químico, para convertir un efluente en:
  - Una forma que pueda ser reciclada o reutilizada.
  - Una forma que pueda ser más fácilmente transportada para su valorización o disposición final.
  - Emplear un proceso físico o químico para prevenir la generación del efluente o, en todo caso, retrasar el momento de su generación.

Debido a que el rango de concentraciones de los diversos contaminantes presentes en los efluentes es muy amplio, y que los sistemas de tratamiento a utilizar tienen muy en cuenta su concentración, cabe realizar una clasificación de los mismos:

- Efluentes diluidos (aguas de enjuague): hasta 0,5-1 g/l de especies disueltas.
- Efluentes concentrados (baños agotados o contaminados): hasta 100 o más g/l de especies disueltas.

Todos los procesos de tratamiento finalistas que se relacionan a continuación generan un residuo más o menos concentrado (lodo) y, en mayor o menor cantidad. Cuanto más restrictivas sean las condiciones de un vertido, más cantidad y/o concentración del residuo final se deberá obtener. No es viable, mejorar la calidad de un efluente y a la vez reducir la cantidad o concentración del residuo final por una simple cuestión de balance de masas. Mejorar esta relación calidad efluente vs. cantidad/calidad residuo final, supondría un sobreesfuerzo económico en cuanto a equipos y operaciones que, en la mayoría de los casos, no tendrá demasiado sentido. Por ello, una tecnología que se base en concentraciones de vertido aceptables y poca producción de residuo final, será más razonable económicamente para la empresa que aquellas tecnologías que preconizan un “vertido cero” que lo único que van a conseguir es la concentración de los contaminantes en el residuo final obtenido; por este motivo, no puede considerarse, de forma generalizada, el vertido cero como una MTD.

#### **4.19.2.1 Eliminación y/o separación de corrientes contaminantes en su origen**

Para que el proceso de depuración de aguas residuales sea efectivo, es importante una correcta segregación de las corrientes residuales según los siguientes criterios:

- Diluidos
- Concentrados
- Ácidos
- Alcalinos
- Crómicos
- Cianurados

Se recomienda, asimismo, identificar, separar y tratar los efluentes que son problemáticos cuando son mezclados con otros efluentes, tales como:

- Cromatos (cromo hexavalente)
- Cianuros
- Nitritos
- Aceites y grasas
- Agentes complejantes

No enviar a la depuradora soluciones concentradas de difícil tratamiento, si no es de forma adecuada según la capacidad de tratamiento de la planta. En este sentido, cabe disponer de los medios para dosificar lentamente estos concentrados sobre los diluidos que sean compatibles.

Ejemplos de tratamientos específicos son:

- Nitritos: oxidación (o reducción), en medio ligeramente ácido.
- Cianuros: oxidación en medio alcalino.
- Cromo hexavalente: reducción en medio ácido o neutro, en función del reactivo usado.

Los enjuagues diluidos ácidos y alcalinos pueden mezclarse para conseguir una cierta neutralización del efluente y, de esta manera, ahorrar reactivos de depuración. En ocasiones muy concretas, estos enjuagues no presentan niveles en exceso de metales u otros contaminantes por lo que, pueden mezclarse, neutralizarse y verterse directamente; evidentemente, para llevar a cabo esta práctica, deberá estudiarse muy en detalle las condiciones para su vertido y controlar regularmente sus características. Esta posibilidad puede emplearse en plantas con poco arrastre y que vierten a colectores con destino final a plantas de depuración colectiva.

#### 4.19.2.2 Oxidación de cianuros

La oxidación de cianuros a cianatos precipitables, puede conseguirse por diversos métodos:

- Oxidación:

- Hipoclorito sódico, a  $\text{pH} > 10$ .
- Peróxido de hidrógeno, a  $\text{pH} 10$ .
- Ácido peróxisulfúrico (Ácido de Caro), a  $\text{pH} 9$ .
- Oxígeno,  $\text{pH}$  entre 5-9.
- Ozono,  $\text{pH}$  entre 10-12.
- Oxidación anódica.
- Monopersulfato potásico .
- Destrucción térmica, a elevadas temperaturas ( $> 500^\circ\text{C}$  a presión atmosférica). A mayores presiones (100 bar), se reducen las necesidades térmicas hasta  $200^\circ\text{C}$ . Este sistema se considera inviable económicamente para el sector.
- Oxidación asistida por radiación UV.

- Eliminación por intercambio iónico.

De todos los métodos descritos, debido a su facilidad de implantación y resultados, la gran mayoría de procesos se basan en la oxidación (química) del cianuro y, entre éstos, el más habitual es mediante hipoclorito sódico, llegándose a obtener valores de emisión en el vertido final hasta  $0,2 \text{ mg/l}$  en cianuro libre.

Un exceso de hipoclorito sódico, en presencia de materia orgánica procedente de restos de aceites, tensioactivos, etc. puede reaccionar dando lugar a los AOX, derivados orgánicos halogenados altamente tóxicos.

Tanto la destrucción térmica a elevadas temperaturas como la oxidación asistida por radiación UV no tienen ningún tipo de implantación en España en la actualidad.

#### 4.19.2.3 Tratamiento de cromo hexavalente

Previo a la precipitación del cromo, es necesario reducirlo a la forma trivalente para luego precipitar en forma de hidróxido de cromo III.

El sistema convencional de reducción del cromo hexavalente consiste en adicionar bisulfito sódico ( $\text{NaHSO}_3$ ) a  $\text{pH} < 2,5$ . El reactivo genera vapores tóxicos ( $\text{SO}_x$ ) que afectan al lugar de trabajo. También puede emplearse la forma sulfito sódico ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), en medio ácido. Esta técnica es ampliamente usada y permite alcanzar valores de emisión inferiores a  $0,2 \text{ mg/l}$  en el efluente final vertido.

Existe, asimismo la posibilidad de reducirlo, a pH neutro o ácido, añadiendo alguna sal de hierro II (p.e. sulfato ferroso). En ciertos casos, puede reutilizarse un baño agotado de decapado que contenga iones ferrosos, como reactivo para reducir el cromo hexavalente, reduciendo el consumo de reactivos. Al trabajar a pH neutro, se reduce la cantidad de sales neutras en el efluente con lo que se reduce la conductividad del efluente final. Además otra de las ventajas añadidas de este método es que los iones férricos (Fe (III)) que se obtiene con la reducción del cromo, son útiles como agentes coagulantes de los procesos posteriores mejorando la precipitación de metales. En este caso, hay que tener en cuenta la presencia de iones sulfato en el efluente final, así como la mayor formación de lodos residuales.

Un sistema de reducción consiste en el uso de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), en forma gaseosa, el cual se disuelve en el agua con mucha celeridad.

También es factible la utilización de ditionita sódica (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), potente reductor que trabaja a pH neutro.

Mucho menos utilizada es la reducción con peróxido de hidrógeno a pH < 3,5. En este caso, la aportación de sulfatos en las aguas residuales queda eliminada.

En todas las técnicas descritas, en condiciones normales de tratamiento, se consiguen valores de emisión hasta 0,2 mg/l en cromo hexavalente y hasta 2 mg/l en cromo trivalente y en cromo total.

#### 4.9.2.4 Tratamiento de nitritos

Los nitritos pueden ser tanto oxidados a nitratos como reducidos a gas nitrógeno; ambas reacciones tienen lugar en condiciones ligeramente ácidas (pH sobre 4).

La oxidación se efectúa por vía química siendo el método más ampliamente utilizado, normalmente con peróxido de hidrógeno; también se realiza con hipoclorito sódico (con el riesgo de formación de AOX). La formación de nitratos, que aunque no presenten la toxicidad de los nitritos son un contaminante regulado por la legislación medioambiental pertinente en materia de vertidos, puede presentar problemas en su precipitación. Debido a que esta oxidación se lleva a cabo en medio ligeramente ácido, existe el riesgo añadido de formación de gases nitrosos (NO<sub>x</sub>) a la atmósfera. En el caso de utilizar hipoclorito, además, hay riesgo de formación de gases de cloro. Mediante esta técnica, se consiguen valores de emisión de nitritos inferiores a 20 mg/l, en condiciones normales.

También es posible su oxidación por aire, a pH 3-4, en presencia de catalizadores que aceleren la reacción como, por ejemplo, carbón activado.

Por su parte, en el proceso de reducción, los nitritos pasan, en primer lugar, a iones amonio, para luego pasar a N<sub>2</sub>, a pH 8-10; por este motivo, este sistema también es usado para eliminar el amonio del agua. Esta reducción se efectúa con ácido aminosulfónico, -ácido sulfámico (NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H), a pH 3-4, lo que conlleva la presencia de importantes cantidades de sulfatos y la formación de ácido carboxílico. La misma problemática la tenemos si se usa sulfuro de hidrógeno, ya que se obtienen niveles de sulfatos altos en el agua tratada. El control sobre la reacción es bajo, por lo que se aconseja llevar a cabo el tratamiento por cargas; si las condiciones de la reacción son constantes, el final de la misma se alcanza cuando el pH se vuelve constante. Otro reactivo a utilizar son el ácido sulfámico, la urea y la ditionita sódica y los iones ferrosos. En caso de elevadas concentraciones de nitritos, el nitrógeno liberado en buena parte pasa a la atmósfera en forma de óxido de nitrógeno, por lo que es necesaria alguna medida adicional para su adecuada gestión (lavado de gases con una solución alcalina).



Valores de emisión de nitritos hasta 20 mg/l son alcanzables también con estas técnicas.

#### 4.9.2.5 Neutralización, floculación y precipitación de metales

El efluente residual debe ser ajustado en pH, fundamentalmente, por la presencia de metales disueltos. En ocasiones, la simple mezcla de los efluentes, consigue un efecto de neutralización del pH, que podría incluso estar dentro de los límites de vertido, como ya se ha comentado. Pero, como decimos, la neutralización no es suficiente por se ya que, el objetivo básico, es la correcta precipitación de los metales disueltos ajustando el pH. Por tanto, debemos alcanzar determinado valor de pH para que la solubilidad de los hidróxidos metálicos precipitados sea mínima.

Cuando se plantea la neutralización del efluente, por tanto, ésta debe referirse al concepto “neutralización-precipitación”.

La precipitación de los metales se lleva a cabo ajustando el pH al valor óptimo de precipitación del metal en cuestión. Debido a la gran cantidad de metales que se combinan en un efluente, en determinadas empresas con muchos procesos diferentes, es necesario hallar un pH adecuado para la mayoría de ellos. En otro caso, sería necesario su segregación y tratamiento independiente.

Los metales precipitan en forma de hidróxido metálico, a pH's que oscilan desde 3,5-11. Por lo general, se obtienen mejores resultados de precipitación mezclando metales de diferentes características. En algunos casos, si se supera el pH óptimo de precipitación del metal, puede suceder que éste se redisuelva en el efluente. Este fenómeno tiene lugar si se utiliza hidróxido sódico como precipitador; con hidróxido cálcico este fenómeno no es tan común. En la tabla siguiente, se facilitan valores óptimos de pH (teóricos) de precipitación para algunos metales, así como valores de pH por encima de los cuales se produce el problema de la redisolución, tanto para el hidróxido sódico (sosa) como para el hidróxido cálcico (lechada de cal).

En el caso del hierro, éste lo podemos encontrar tanto en forma ferrosa ( $\text{Fe}^{++}$ ) como férrica ( $\text{Fe}^{+++}$ ), siendo los pH's óptimos de precipitación diferentes entre ellos: 9-12 para la forma ferrosa y 4-4,5 para la férrica; por otro lado, los hidróxidos ferrosos sedimentan mal; en la práctica, buena parte del hierro está oxidado (gracias a la agitación y aireación de los efluentes) a la forma férrica, aunque hay que tener en cuenta estos factores de cara a su correcta precipitación.

La siguiente tabla recoge estos valores:

Metal	Hidróxido sódico		Hidróxido cálcico	
	<i>pH óptimo precipitación</i>	<i>pH límite redisolución</i>	<i>pH óptimo precipitación</i>	<i>pH límite redisolución</i>
$\text{Fe}^{+++} / \text{Fe}^{++}$	4,5 / 12,5	- / 13,5	4 / 8,9	-
Al	7,5	8,0	5,0	7,5
Sn	5,5	9,2	5,5	9,2
Cr (III)	7,5	7,8	10,0	-
Cu	7,6	-	8,0	-
Zn	10,2	10,8	10,0	-
Ni	10,6	-	10,5	-
Cd	13,1	-	11,0	-

Tabla 228. Valores óptimos pH para precipitación metales



Tal y como se desprende de estos valores, algunos metales presentan unos márgenes de precipitación muy estrechos si tenemos en cuenta, por un lado, la necesidad de formación del hidróxido precipitable y, por otro, evitar su redisolución (Al, Cr y Zn). En estos casos, la realización de tratamientos de precipitación por fases puede ser indispensable para conseguir sedimentar eficazmente el mayor número de especies químicas.

En general, se obtienen mejores resultados de precipitación en presencia de dos o más metales diferentes en el efluente. Por este motivo, el valor óptimo de pH de neutralización-precipitación del efluente, deberá determinarse empíricamente. Ello se debe a:

- La formación de cristales mixtos, especialmente cuando están presentes varios metales divalentes.
- La formación de compuestos, sobretodo entre un metal divalente y otro trivalente.
- La adsorción de los metales sobre los que ya han precipitado a pH inferior, en particular la adsorción de iones metálicos divalentes sobre los hidróxidos de un metal trivalente.

Es decir, los valores de solubilidad de los diferentes metales se ven modificados por la coprecipitación de metales. De hecho, por este motivo, algunas plantas de tratamiento de aguas residuales, disponen de una etapa de coagulación en la que se aporta una sal metálica (cloruro férrico, sulfato ferroso, sulfato de alúmina, etc.) que favorece la precipitación de los metales presentes en el efluente. Con este sistema, se consigue acelerar la sedimentación de los metales precipitados.

Una vez se ha alcanzado el pH de tratamiento del agua residual, se ha constatado un fenómeno colateral que es un cierta recuperación del pH (el agua tiene una cierta tendencia a acidificarse), sobretodo al cabo de las 2 horas siguientes a la neutralización-precipitación. Este fenómeno que, como veremos tiene su importancia en la solubilidad de los metales precipitados, se debe en esencia a:

- Las sales básicas que se han formado inicialmente, van transformándose lentamente en hidróxidos, debido al elevado pH obtenido al finalizar la neutralización; esta transformación consume iones  $\text{OH}^-$  que es la responsable del descenso del pH.
- El reactivo alcalino utilizado en la neutralización, es adsorbido sobre la superficie de los hidróxidos formados, con lo que el pH desciende.
- Los metales son oxidados a su mayor estado de valencia, liberando  $\text{H}^+$  como resultado y, por tanto, acidificando el medio.

Este ligero descenso del pH, afecta favoreciendo la solubilidad de los metales, por lo que es importante tenerlo en cuenta en relación al vertido final.

Para ayudar en el proceso de precipitación es común, además del uso de sales metálicas, el empleo de otros compuestos que favorecen su separación; entre estos compuestos podemos referir componentes orgánicos (polielectrolitos aniónicos (floculantes)) con carga eléctrica.

Su dosificación contribuye a generar más lodos, puesto que además del propio aporte del reactivo, ayudan a precipitar más los metales presentes en el agua, aunque, como ventajas, no aportan conductividad al efluente depurado.

Los hidróxidos así formados son decantados y filtrados, habitualmente, mediante filtro-prensas. Los lodos desecados (con un 60-65 % de humedad, aproximadamente) deben ser almacenados y gestionados de forma externa. En pequeñas instalaciones de depuración, es factible utilizar otros equipos de filtración y secado como, por ejemplo, sacos o bolsas filtrantes, etc., aunque el rendimiento de secado es inferior.

Si la precipitación de metales con hidróxidos no es suficiente, existe la posibilidad de precipitarlos con sulfuro de sodio, puesto que la solubilidad del sulfuro de metal es considerablemente más baja que la del hidróxido. De todas formas, este método no se utiliza prácticamente puesto que los niveles de precipitación con hidróxido son, por lo general, adecuados y la manipulación y uso del sulfuro es dificultosa y requiere de técnicas para limitar la presencia de sulfuros en las aguas (el sulfuro es tóxico) o de formación de gases (sulfuro de hidrógeno) en medio ácido.

Como normas para establecer un buen sistema de precipitación, se recomienda seguir el siguiente esquema:

- Seleccionar el pH óptimo (teórico) según la composición y concentración en metales del efluente a tratar; para ello, hay que alcanzar un valor de compromiso para el conjunto de metales, teniendo especial atención al fenómeno de redisolución para algunos metales, así como la posterior acidificación del agua.
- De acuerdo con lo anterior, es importante seleccionar el reactivo de neutralización-precipitación más adecuado; por ejemplo, si es necesario alcanzar un valor de pH alto para obtener una correcta precipitación del conjunto de metales y, alguno de ellos tiene tendencia a redisolverse usando sosa, puede emplearse la cal si con ella no tiene lugar este fenómeno. También cabe tener en cuenta que, algunos metales precipitan a pH inferior con cal que con sosa.
- Si coexisten en el efluente diversos metales, puede ser que tenga lugar una disminución de la solubilidad. La presencia de metales fácilmente precipitables favorece la precipitación de los más difíciles.
- A medida que aumenta la concentración de sales neutras (p.e. NaCl), también lo hace la solubilidad residual de los iones metálicos. Este aspecto es solucionable incrementado el pH de neutralización, esto es, aportando OH<sup>-</sup>.
- Como se ha dicho, siempre tener en cuenta la disminución de pH que tiene lugar tras la neutralización-precipitación. En otro caso, existe el riesgo de que tenga lugar cierta redisolución de aquellos hidróxidos metálicos más fuertemente básicos. Para compensar este ligero descenso del pH, es recomendable superar un poco el valor de precipitación recomendable.

Al margen de estas orientaciones, se vuelve a insistir en el hecho de realizar un estudio empírico a fondo, y así establecer los parámetros de funcionamiento óptimos de cada caso.

En ciertos casos, se precisa de sistemas de afino para garantizar un vertido en condiciones adecuadas, especialmente, en vertidos directos a cauce público o al mar. Entre los sistemas más utilizados se hallan el filtrado sobre lecho de arena y la utilización de resinas selectivas para eliminar determinados metales. En ocasiones, también es recomendable un control final de pH con ajuste automático de reactivo.

La instalación de tratamiento tiene un coste de inversión alto y requiere de espacio, formación del personal y de control y mantenimiento. Para facilitar su funcionamiento y garantizar un correcto proceso de depuración, es aconsejable automatizar todo el proceso.

Rangos de emisión asociados a estas técnicas para los diversos metales, en condiciones normales de tratamiento, se facilitan a continuación:

- Fe:  $\leq 10$  mg/l
- Pb: 0,05-0,5 mg/l
- Al: 1-10 mg/l
- Sn: 0,2-2,0 mg/l

- Cu: 0,2-5,0 mg/l
- Zn: 0,2-5,0 mg/l
- Ni: 0,2-5,0 mg/l
- Ag: 0,1-0,5 mg/l
- Cd: 0,1-0,2 mg/l

Es importante tener en consideración, como se ha visto, que estos valores de emisión dependen, no sólo del proceso de neutralización y precipitación en sí, sino también de las interacciones entre los diferentes metales, aniones y resto de compuestos presentes en el efluente a depurar. Una técnica que, en determinadas condiciones puede ser efectiva, en otras puede mostrarse menos eficaz o, incluso, inútil.

#### 4.19.2.6 Electrocoagulación/floculación electrolítica

El proceso consiste en obtener iones férricos, que actuarán como coagulantes/floculantes, mediante la instalación de una célula electrolítica en la que, unos ánodos de hierro aportan los iones metálicos al sistema de depuración. Con esta técnica se reduce la aportación de sales al efluente, a pesar de la adición de cloruro sódico en la celda de reacción, con lo que es especialmente indicada en caso de problemas de conductividad del efluente depurado. Los valores de emisión obtenidos son del mismo rango que en el caso anterior.

#### 4.19.2.7 Agentes complejantes

Como ya se ha referido anteriormente, la presencia de algunos agentes complejantes en determinados baños de proceso (desengrases, decapados y otros), dificulta enormemente la precipitación de los metales afectados dificultando, en gran medida, el alcance de los valores de emisión referidos. Entre los principales agentes complejantes citamos los siguientes: cianuros, polifosfatos, aminas, ácidos orgánicos débiles (cítrico, tartárico, etc.), amonio, EDTA, NTA y Quadrol (etilendiamino).

En general, existe toda una gama de productos comerciales, más o menos adecuados, para actuar en estas condiciones; la mayoría de estos productos son en base de sulfuro.

Básicamente, como métodos de tratamiento existen los siguientes:

- Precipitación del metal usando productos especiales.
- Eliminación del metal mediante su reducción a estado elemental.
- Oxidación del complejante.
- Precipitación del complejo.
- Tratamiento térmico (no es usado en la práctica).

A continuación, se proponen algunas alternativas concretas para conseguir la correcta precipitación del metal; la viabilidad de cada técnica deberá ensayarse previamente, según las características de cada caso:

- Alcalinizar (hasta pH 11) el agua; este sistema es factible cuando el complejo metálico es débil (p.e. en presencia de amoníaco o de complejos con aminas o pirofosfatos); un ejemplo de este tipo de tratamiento son la precipitación del níquel o del cobre en soluciones que contienen complejos amínicos.
- Alcalinizar el agua y añadir sales de hierro (II); tiene el mismo efecto que en el caso anterior, pero la presencia del hierro amplía su espectro de aplicación a otros complejantes

más fuertes, tales como NTA y EDTA o Quadrol; un caso muy claro de aplicación es para el cobre.

- Más recientemente, han aparecido en el mercado un conjunto de productos comerciales que contribuyen de forma efectiva a la precipitación de los metales complejados; la mayoría de estos productos son en base sulfuro; en este sentido, bajo unas condiciones apropiadas de tratamiento, el sulfuro de sodio permite la precipitación metálica de complejos con pirofosfato, poli fosfatos, TEA, EDTA y ácido glucónico.
- Algunos compuestos como son la TMT (trimercaptotriazina) y otros, ofrecen también buenos resultados de precipitación de metales complejados, a pH 7-10, aunque la dosis normal del producto es elevada (490 ml de TMT por equivalente del ión metal) y su precio también es alto. En el caso de agentes complejantes más fuertes (p.e. EDTA), es preferible trabajar a pH ligeramente ácido (3-4), adicionando en primer lugar sales de hierro (III), (p.e. cloruro férrico); Posteriormente, se añade el TMT y se precipitan los metales.
- Los ditiocarbamatos son un conjunto de organosulfuros que han demostrado una gran efectividad en la precipitación de metales complejados, concretamente, el dimetilditiocarbamato (DMDTC); con este producto, el cobre puede ser precipitado, independientemente del complejante; otros metales que también responden al tratamiento son el níquel, el zinc y el cadmio.
- Tratamiento de los complejos metal-cianuro: los complejos de Cu, Zn y Cd son relativamente fáciles de oxidar con alguna de las reacciones expuestas en el apartado de eliminación de cianuros. Los complejos con Ni son mucho más difíciles de destruir requiriendo de mayores dosis de oxidante y de mucho más tiempo de reacción (hasta horas de tratamiento). Los complejos con hierro no pueden oxidarse y lo único que puede hacerse es su precipitación en forma de ferrocianuro ferroso, ferrocianuro férrico o ferricianuro ferroso, gracias a la dosificación de sales ferrosas; habrá que tener en cuenta que, al no haber oxidado los cianuros éstos aparecerán en los lodos residuales.
- Fluoruros: los complejos de fluoruros con boro, aluminio o sílice, no precipitan con hidróxido cálcico.
- La reducción del metal a su estado elemental puede conseguirse mediante diversas técnicas:
  - Uso de agentes reductores fuertes: hipofosfito de sodio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ), formaldehído ( $\text{HCHO}$ ), ditionita ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ).
  - Reducción catódica: se produce la reducción del metal y la oxidación del complejante; esta alternativa está poco desarrollada y no tiene gran aplicación en este momento, como veremos a continuación.
- También existen técnicas de reducción mediante la oxidación del complejante:
  - Oxidación anódica: especialmente para los complejos de EDTA, con control de pH; como inconvenientes, tenemos que el tiempo de reacción es muy largo y el consumo energético alto.
  - Oxidación por ozono: es mucho más rápida que el caso anterior; también es útil para complejantes fuertes como el EDTA; el proceso tiene mayor rendimiento a pH ligeramente ácido, con un menor consumo de ozono.
  - Oxidación con peróxido de hidrógeno: también aplicable para complejantes fuertes (NTA); suele combinarse con radiación por UV.

Por último, citar el empleo cada vez mayor de resinas de intercambio iónico específicas: diversos fabricantes de resinas disponen de resinas selectivas para retener complejos metálicos; estas resinas son de tipo catiónico. Hay que estudiar cada caso concreto, pues la presencia de algunos complejantes fuertes (EDTA y NTA) dificulta su aplicación. En el caso de utilizar una resina selectiva, hay que tener en cuenta que, si se regenera in situ se deberá almacenar y gestionar externamente en forma de residuo peligroso; existe también la posibilidad de gestionar externamente la resina, a través de alguna empresa gestora autorizada.

Con estas técnicas, en mayor o menor grado y, salvando las dificultades, pueden alcanzarse los valores de emisión anteriormente referidos a cada metal (véase el apartado 4.19.2.5.).

#### 4.19.2.8 Precipitación de aniones

Además de los metales, es preciso precipitar los aniones adecuadamente, según los siguientes tratamientos:

- **Fluoruros** con hidróxido cálcico, a pH 11,5, que se corresponde con una concentración de iones fluoruro de 7,3 mg/l; no precipitan cuando están complejados con B, Al o Si; también se dificulta su precipitación cuando existen iones amonio en el efluente. En la práctica, raramente se consigue bajar de 60 mg/l de F<sup>-</sup>. Su precipitación se favorece en presencia de otros hidróxidos, o sales de hierro (III); por ejemplo, utilizando un exceso de sales neutras de calcio (CaCl<sub>2</sub>), en determinadas condiciones, puede reducirse su concentración a valores cercanos a los 20 mg/l. Los fluoruros los encontramos en baños de decapado, matizado, etc. ácidos; al tratar los fluoruros, hay que gestionarlos a pH no demasiado ácidos, para evitar que actúen sobre algunos elementos de control de la instalación, en concreto, sobre el vidrio; los fluoruros, en medio ácido actuarán sobre este material, decapándolo lentamente lo que, al final se traducirá en el deterioro, por ejemplo, de los electrodos de control (pH y mV).
- **Fosfatos** con hidróxido cálcico, a pH >10; a este pH, la concentración de fosfatos se sitúa por debajo de 20 mg/l. La utilización de compuestos de hierro (III) o sales de aluminio (III), también contribuyen a su precipitación sin ser necesario un valor de pH tan elevado, situándolo, por ejemplo a 7 u.pH. La formación de polifosfatos (complejante) puede originar problemas a su precipitación; en este caso, se recomienda su hidrólisis mediante la acidificación del agua, para pasar a continuación a precipitar el metal complejado y el fosfato una vez libres. Los fosfatos son responsables de la eutrofización de los sistemas acuáticos.
- **Sulfatos** con hidróxido cálcico. En el caso concreto de los sulfatos, a pesar de la muy baja toxicidad que presentan, su presencia puede causar daños en los sistemas de conducción y evacuación de aguas residuales. Esto ocurre especialmente en condiciones anaerobias. Agua con 200-600 mg/l de sulfatos tiene ya un cierto carácter corrosivo. Por encima de este valor de 600 mg/l, los sulfatos tienen un comportamiento muy corrosivo. De acuerdo con su producto de solubilidad ( $6,1 \times 10^{-5}$ ), el sulfato de calcio tiene una solubilidad que, para elevadas concentraciones en el efluente, niveles por debajo de 1.400-1.500 (e incluso 2.000) mg/l sean difíciles de conseguir. Otro de los inconvenientes de este sistema de tratamiento es la lentitud de la reacción. Asimismo, la presencia en el efluente de otras sales neutras distintas a las basadas en iones calcio o sulfato, dificulta y ralentiza su tratamiento. En el caso de problemas de concentración en el vertido final, entre las medidas de eliminación de los sulfatos del efluente, hay que intentar en primer lugar las técnicas de minimización tratadas de reducción y recuperación de arrastres. Cuando las técnicas de minimización no pueden utilizarse o se muestren parcialmente efectivas, existe la posibilidad de reducir la concentración de sulfatos en el efluente, con técnicas específicas de depuración; el uso de otras sales, como las derivadas del aluminio en combinación con el hidróxido cálcico, permite obtener unos niveles de vertido de tan sólo 400 mg/l. Por último, citamos también la posibilidad en el uso de sistemas de filtración final del efluente depurado, basados en resinas de intercambio iónico específicas para sulfatos; la utilización de este último sistema supone la gestión externa en forma de residuo de la resina saturada para su posterior regeneración y reutilización. En todos los casos, será necesario un examen detallado de las diversas soluciones, teniendo en cuenta aspectos operativos y económicos.
- **Cloruros**: la eliminación de los cloruros tampoco es fácil debido a su elevada solubilidad en agua; la adición de hidróxido cálcico en el efluente tiene un cierto efecto de arrastre, aunque su eficacia es muy limitada. Al igual que ocurre con otros aniones de muy difícil



eliminación, para pequeños caudales pueden emplearse resinas de intercambio iónico. El coste de su gestión externa deberá también en este caso tenerse en cuenta para valorar su viabilidad. En este caso, valores de emisión asociados suelen situarse entre 1.000-2.500 mg/l.

- **Sulfuros:** se trata de un anión altamente tóxico, con lo que los niveles de vertido deben situarse a valores muy bajos; como se ha comentado anteriormente, los sulfuros provienen, sobretodo, en forma de reactivos para precipitar metales complejados; en otros casos, si se dan condiciones anaerobias (falta de oxígeno), también pueden formarse sulfuros a partir de sulfatos; esta situación tiene lugar, por ejemplo, cuando las aguas de tipo fecal quedan estancadas y sin suficiente oxigenación. En estos casos, se recomienda evitar el estancamiento de este tipo de aguas. Existen dos métodos físico-químicos para eliminar los sulfuros:

- Precipitación con sales de hierro: preferentemente, sales de hierro(II).
- Oxidación: con peróxido de hidrógeno a pH 8,5 o mayor, formándose azufre elemental; a pH inferior de 8,5 se forma ácido sulfúrico.

Con estas técnicas pueden obtenerse valores de emisión inferiores a 1 mg/l.

- **Boro:** el boro es un anión que presenta una cierta toxicidad; si llega en cantidades importantes al medio acuático es perjudicial para la flora y fauna; también es perjudicial, para las instalaciones depuradoras biológicas, al reducir la efectividad del proceso microbiológico de tratamiento. No existe, actualmente, ninguna experiencia técnica y económicamente viable a su eliminación por vía físico-química, detectándose valores normales de emisión de 5-15 ppm. Por ello, se deberá priorizar la adopción de medidas de reducción y recuperación de arrastres en aquellos baños que presenten este elemento. Como alternativa de tratamiento final, cabe la posibilidad de utilizar resinas de intercambio iónico selectivas que, funcionando en serie, pueden retenerlo y separarlo del efluente vertido; estos sistemas suponen la gestión externa de la resina una vez agotada a través de gestor autorizado o bien, en caso de procederse a su regeneración en la propia empresa, cabe almacenar y gestionar en forma de residuo peligroso el eluato obtenido; el control de saturación de la resina debe hacerse analíticamente; el coste de la instalación y, especialmente, el de gestión de la resina hace que su aplicabilidad se concrete a pequeñas instalaciones, con concentraciones de boro inferiores a 10 mg/l; dado que en el efluente filtrado, prácticamente, no se escapa el anión, suele recomendarse no hacer pasar todo el caudal de vertido por la resina, para así conseguir una mayor duración de la misma; por todas estas razones, insistimos, para aplicar este sistema es básico procurar minimizar la cantidad de boro que llega con las aguas residuales, mediante las diversas técnicas de minimización citadas (utilizar su mínima concentración posible en el baño, reducir y recuperar al máximo el arrastre producido, etc.). Valores de emisión habituales, como se ha dicho, se sitúan entre los 5-15 mg/l; aplicando las técnicas de minimización descritas, es posible alcanzar valores de emisión algo inferiores.
- **Nitratos:** los nitratos no son tóxicos pero favorecen la eutrofización de los sistemas acuáticos. Los nitratos pueden ser reducidos a  $N_2$  que se escapa a la atmósfera (véase tratamiento de los nitritos). Al igual que ocurre en el caso del boro y de los sulfatos, también están disponibles resinas selectivas que eliminan los nitratos del agua. Su gestión, también al igual que en aquellos casos, deberá realizarse de forma externa, como residuo, o bien proceder a almacenar y gestionar el residuo líquido procedente de su regeneración. Valores de emisión asociados se sitúan entre 50-200 mg/l.

**Conductividad.** Para acabar este punto relativo a la precipitación de aniones, y como consecuencia final, es necesario incluir el parámetro conductividad, esto es, la presencia de sales solubles, especialmente las aniónicas, en el efluente depurado. Una dificultad en la precipitación de aniones da lugar a valores altos de conductividad que, en determinados momentos o situaciones, pueden superar los límites de vertido. Elevadas concentraciones en sales disueltas, son perjudiciales para los medios acuáticos de agua dulce o para las plantas de depuración bioló-

gicas. Por orden de importancia, entre estas sales tenemos: cloruros, sulfatos, nitratos, fosfatos, bicarbonatos, carbonatos, fluorurosilicatos, como principales. Otros aniones responsables de la conductividad, pero presentes en menor medida debido a su toxicidad y, por ello, con un valor límite de vertido mucho más bajo son: cianuros, cromatos, nitritos, boro, fluoruros y sulfuros. Entre todos ellos, los dos principales aniones responsables de la conductividad, con diferencia, son cloruros y sulfatos. Reducir la conductividad por debajo de ciertos valores, a nivel de tratamientos finalistas, es realmente difícil. Es cierto que pueden utilizarse, por ejemplo, reactivos de depuración con aniones que sean luego más fácilmente precipitables, frente a otros o, por ejemplo, cabe recomendar el uso de aquellos productos de depuración que no aporten más sales al sistema como, por ejemplo, el uso del peróxido de hidrógeno, ozono, o los coagulantes orgánicos (polielectrolitos). En el uso de ácidos para depurar, emplear preferentemente ácido sulfúrico antes que ácido clorhídrico, ya que la conductividad específica de éste es mayor que la del primero (siempre y cuando no se incrementen en exceso los niveles de sulfatos vertidos). En determinadas situaciones, de instalaciones ya existentes, es prácticamente imposible reducir el consumo de agua de la instalación de proceso sin que ello no suponga un incremento de la conductividad del efluente vertido. Otra de las incongruencias claras con que topa el sector, en relación a este tema, es la problemática generada en la regeneración de resinas de intercambio iónico empleadas, por ejemplo, para recircular las aguas de enjuague; cada vez que se regenera el equipo (con ácido clorhídrico e hidróxido sódico), se produce un concentrado salino, (eluato de NaCl) de muy difícil gestión. La conductividad que se alcanza es realmente muy elevada, con lo que se superan las condiciones de vertido habitualmente impuestas. La única posibilidad es su lenta dosificación sobre el conjunto de aguas vertidas. Para que este volumen de eluato no sea muy grande y, de esta manera dosificarlo de forma conveniente, una posibilidad es regenerar el equipo más a menudo de lo necesario, no dejándolo llegar a su agotamiento; de esta manera, se consigue dosificar menos cantidad de reactivos de regeneración consumiendo el mismo volumen de agua en su lavado; ello, en definitiva, se traduce en un mayor volumen de agua generada (pero que está menos concentrada); en contrapartida, una menor cantidad de agua de la línea es reciclada con cada ciclo (con lo que se acaba consumiendo más agua de la recomendable). En definitiva, muchas empresas con este tipo de problemática se ven obligadas a consumir más agua y a reciclar menos, para no tener problemas de conductividad en su efluente residual. El problema de la conductividad, como primera instancia, debe abordarse a nivel de línea de proceso, aplicando las técnicas de reducción y recuperación de arrastres: trabajar a las mínimas concentraciones posibles del baño, escurrir bien las piezas al salir del baño, introducir sistemas de enjuague estáticos de recuperación, enjuagar con sistemas de niebla o aspersión sobre el propio baño, trabajar a la máxima temperatura posible del baño para forzar su evaporación, etc. La única forma directa de reducir la conductividad, una vez generada, es mediante sistemas físicos, que concentren las sales y reduzcan sus niveles en el agua vertida; por ejemplo, evaporando, filtrando con ósmosis o mediante intercambio iónico. Luego, el concentrado salino, debería gestionarse externamente en forma de residuo. Desde un punto de vista económico, estas soluciones serían extremadamente onerosas, mientras que, desde el punto de vista ambiental, simplemente supondrían pasar de un problema de vertido (aguas residuales) a otro problema en la generación de residuos (residuo y vertedero). Por estos motivos, no existen soluciones claras, de tipo finalista, al problema de la conductividad en las aguas depuradas y menos empleando sistemas de vertido cero con equipos que concentren las sales. Con todas estas técnicas, pueden obtenerse valores de vertido final asociados de entre 2.000-6.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Las únicas propuestas técnica y económicamente viables para reducir la conductividad, como hemos dicho, tienen que ir, por tanto, en la línea de:

- la minimización: reducir y recuperar arrastres, alargar la vida útil de los baños, etc., medidas todas ellas, tendentes a reducir la aportación de compuestos (sales) a las aguas residuales, y



- la utilización de reactivos de depuración que no aporten sales al medio o que éstas sean más fácilmente precipitables.

#### 4.19.2.9 Tratamiento final del efluente y combinación de técnicas

Como ya se ha mencionado, en determinados casos puede ser imprescindible un tratamiento final del agua depurada o su reutilización. Entre los principales sistemas a recomendar tenemos:

- Resinas de intercambio iónico: para eliminar selectivamente algunos contaminantes que no han sido precipitados con el tratamiento físico-químico. Una vez separado el contaminante, debe procederse a gestionar externamente la resina o el eluato de regeneración. En el caso de metales (Cu, Ni, etc.) puede plantearse su posterior recuperación, una vez regenerada la resina, por vía electrolítica o cualquiera de los otros sistemas vistos, siempre y cuando se segreguen esta agua para obtener el metal en cuestión por separado. Para que el sistema funcione adecuadamente, deberá estudiarse el caudal de filtración con la capacidad del equipo; es recomendable, utilizar dos columnas de resinas en serie, de tal forma que las fugas de la primera columna, sean retenidas en la segunda; el control de la saturación de la resina deberá hacerse mediante seguimiento analítico del agua de salida. En el caso de que la regeneración se efectúa in situ deberá preverse la necesidad de almacenaje del eluato generado; como normal general, el volumen generado será entre 7-10 veces el volumen de resina del equipo. Entre los contaminantes que pueden eliminarse eficazmente por resinas tenemos: metales: Ni, Cu., Zn..., (en determinadas condiciones, ciertas resinas catiónicas fuertemente ácidas son capaces, entre otros, de retener complejos catiónicos; por su parte, determinadas resinas aniónicas fuertemente básicas tienen una alta afinidad por los complejantes aniónicos, especialmente de tipo orgánico), boro, sulfatos, nitratos, entre otros. En estos casos, se consigue eliminar la emisión del parámetro en cuestión.
- Filtros de arena: para filtrar partículas, flóculos y otro tipo de contaminantes en forma particulada que se puedan escapar de la planta de depuración. Para optimizar su funcionamiento, el equipo de filtraje debe presentar una buena superficie de filtración; una vez el equipo saturado, debe procederse a su contra lavado con la misma agua filtrada, enviando el agua con partículas a nivel del decantador para facilitar su precipitación. Con esta técnica es factible alcanzar los valores de emisión citados para cada metal y anión en cuestión.
- Control final de pH: consiste en instalar un equipo de medición de pH conectado a un sistema de dosificación de ácido o álcali según corresponda. De esta manera, se garantiza que el pH se sitúe entre los valores autorizados.

#### 4.19.2.10 Técnicas de vertido cero

Existe la posibilidad, en determinados casos, de alcanzar un vertido cero para las aguas residuales, aunque esta técnica no debe considerarse una MTD de forma generalizada.

El sistema se alcanza combinando técnicas de minimización en proceso, con equipos específicos que permiten la reutilización del agua. Estos equipos se basan en las siguientes tecnologías:

- Térmica
- Filtración por membrana
- Intercambio iónico

Con ello, es factible la total reducción de los contaminantes vertidos, toda vez que se posibilita la recuperación en proceso del agua tratada. El residuo obtenido, más o menos concentrado, debe gestionarse adecuadamente, pudiendo suponer un coste económico muy alto.

El coste de inversión de estos equipos es, por lo general, alto, así como lo es también el coste de funcionamiento (energía, consumo de reactivos,...); además, como que lo que se consigue con estos sistemas es concentrar los contaminantes, se genera un residuo peligroso que es preciso enviar a gestor autorizado.

Así mismo, hay que tener presente los inconvenientes de estas tecnologías:

- Elevado nivel de inversión inicial y de los costes de operación.
- Elevado consumo energético.
- Consumo de reactivos para regenerar resinas.
- Generación de residuos más tóxicos, o de más difícil eliminación, que el fango generado con los sistemas tradicionales de depuración de aguas.

Entre los equipos térmicos, existe dos variantes fundamentales, basadas en la evaporación: a temperatura ambiente o al vacío.

Mediante evaporadores al vacío es posible evaporar el líquido a temperaturas más bajas, con lo que el coste energético se reduce. Debido a los costes ya mencionados (en este caso la inversión inicial puede ser muy importante), su aplicabilidad se limita a casos muy concretos.

Los evaporadores atmosféricos, son más económicos pero, en contrapartida requieren de un consumo energético importante. Recientemente, han aparecido en el mercado equipos que calientan la superficie del líquido por rayos infrarrojos.

En general, los sistemas por evaporación, ya sea al vacío como atmosféricos, requieren de importantes modificaciones a nivel de proceso; puesto que los caudales de tratamiento de estos equipos son relativamente bajos, estas modificaciones deben orientarse hacia la minimización del volumen de agua residual generada. Por este motivo también, se dificulta la implantación de estos sistemas en grandes instalaciones con una gran generación de aguas residuales y residuos procedentes de baños de proceso. El nivel de costes, comparado con otro tipo de alternativas, hace inviable su aplicación generalizada.

Permiten la recuperación del agua evaporada que puede reintroducirse a nivel de proceso.

Como contrapartidas, además del aspecto económico, los evaporadores requieren de controles y mantenimientos exhaustivos; por ejemplo, el pH de entrada al evaporador, la densidad del líquido que se evapora, la presencia de agentes surfactantes, el riesgo de cristalización de los contaminantes dentro del equipo, etc., son algunos de los principales aspectos a controlar. Además, como se ha dicho, los evaporadores generan un residuo líquido, más o menos concentrado, que debe gestionarse en forma de residuo peligroso a través de gestores autorizados, siendo su coste de gestión, como norma general, muy elevado. El balance económico no suele ser favorable en la mayoría de casos y las dificultades técnicas, como vemos, tampoco ayudan a su implantación.

Por todos estos motivos, no se recomienda una instalación de este tipo a menos que existan imperativos de fuerza mayor.

#### 4.19.2.11 Filtración/separación por membrana

Existe la posibilidad de utilizar los sistemas de filtración/separación por membrana, para recuperar el agua residual, alcanzando también un vertido cero. Ambos sistemas aplican la filtración de tipo “tangencial”.

Los dos equipos que pueden utilizarse para estos propósitos son la ultrafiltración y la ósmosis inversa.

Mediante la ultrafiltración es posible filtrar metales y materia orgánica, originando un agua de filtración con una muy baja concentración de contaminantes ( $< 0,1$  mg/l).

Durante el proceso de filtración se genera un concentrado que debe ser almacenado y gestionado externamente en forma de residuo peligroso.

El coste de inversión es relativamente alto aunque, al trabajar a bajas presiones ( $2-3$  kg/cm<sup>2</sup>), el consumo energético es pequeño.

Uno de los principales inconvenientes del sistema es la colmatación y el ensuciamiento de las membranas. Debido a ello, es fundamental escoger adecuadamente el tipo de membrana de filtración, acorde a las aguas residuales generadas por la empresa y llevar a cabo un mantenimiento adecuado del equipo (contralavados y limpieza química de membranas).

El otro sistema de separación por membranas, como se ha dicho, es la ósmosis inversa. A diferencia de la ultrafiltración, éste trabaja a presiones elevadas ( $> 12-14$  kg/cm<sup>2</sup>) por lo que el consumo energético para la filtración es bastante más elevado. La ósmosis inversa consigue eliminar moléculas del agua de menor tamaño que en el caso anterior, con lo que la calidad del agua obtenida también es superior. Al igual que en el caso de la ultrafiltración, la ósmosis genera un líquido concentrado que deberá almacenarse y ser gestionado de forma adecuada.

Debido al elevado coste de gestión del residuo filtrado, así como las dificultades que puede suponer almacenar el agua de rechazo concentrada, estas técnicas no tienen aplicación como sistema de filtrado final para alcanzar un vertido cero.

Pueden combinarse los diversos sistemas a la vez: evaporación-filtración con membranas-resinas de intercambio iónico. De hecho, en los casos en que ha sido necesario alcanzar un vertido cero de aguas residuales, se ha procedido a combinar las diversas técnicas presentadas:

- Minimizar la generación de aguas residuales a nivel de proceso mediante las técnicas de enjuague y de reducción y recuperación de arrastre descritas.
- Trabajar en circuito cerrado con resinas de intercambio iónico aquellos enjuagues de proceso que permitan la introducción de enjuagues estancos de recuperación o que permitan minimizar el arrastre.
- Concentrar por evaporación aquellos baños agotados o contaminados, los eluatos de regeneración de resinas y algunas aguas de enjuague de reducido caudal.
- Filtrar el líquido destilado del evaporador por ósmosis inversa para ser reintroducido en el circuito, mejorándose la calidad del mismo.
- Normalmente, para compensar las pérdidas de agua del circuito cerrado se introduce en el mismo agua de red osmotizada. El agua de rechazo generada por la ósmosis en este caso, puede reutilizarse como enjuague de línea en aquellos procesos de lavado menos críticos (p.e. después de desengrases), en lugar de gestionarla externamente como residuo.

**4.19.2.12 Monitorización, control final y descarga del vertido**

Un aspecto a recomendar, dada su importancia, es controlar el vertido, ya sea automáticamente con sistemas on-line o manualmente con controles periódicos.

Entre las dos posibilidades de vertido existentes, en continuo o por cargas, es recomendable, en la medida de lo posible, el vertido por cargas, ya que permite un mayor control sobre el efluente y, si es necesario, permite las correcciones oportunas del proceso asegurando la calidad final del vertido. El vertido por cargas, especialmente indicado para plantas de proceso pequeñas, puede conseguirse recirculando las aguas de enjuague mediante sistemas de intercambio iónico, por ejemplo, y depurando por cargas los eluatos de regeneración y los baños agotados.

Algunos parámetros de fácil control, como el pH o la conductividad, es aconsejable controlarlos de forma automatizada, con sistemas de alarma en caso de desviación respecto las condiciones fijadas.

También es aconsejable disponer de depósitos de retención donde enviar las aguas residuales en caso de algún problema en el sistema de tratamiento. Ello permitiría evitar el vertido en malas condiciones de esas aguas. Esta recomendación no es nada fácil en la mayoría de los casos, debido al elevado volumen de vertido que se genera. Sólo sería aplicable en el caso de instalaciones con caudales de vertido relativamente pequeños.

En todos los casos, es necesario que el personal disponga de los medios, el conocimiento y la pericia adecuados para llevar a cabo las operaciones de monitorización y control y, especialmente, de actuación ante una situación de malfuncionamiento de la instalación con riesgo de vertido fuera de normas.

Con estas técnicas, se facilita la consecución de los valores de emisión, para metales y aniones, vistos hasta ahora.

**4.19.2.13 Intervalos de valores de emisión asociados al uso de las MTD's en el tratamiento de aguas residuales, excepto para el subsector de anodizado de aluminio**

Los valores de emisión asociados en el tratamiento de depuración de las aguas residuales que se relacionan a continuación corresponden a la concentración de salida de depuradora industrial con destino final a depuradora externa. Estos valores resumen los resultados que pueden obtenerse después de aplicarse una combinación de las técnicas descritas.

PARÁMETRO	VALOR EMISIÓN ASOCIADO	COMENTARIOS
pH (u.pH)	6-10	-
MES (sólidos en suspensión) (mg/l)	≤ 750	-
DQO (mgO <sub>2</sub> /l)	≤ 1.500	-
Conductividad (μS/cm)	2.000-6.000	En función de la concentración de sales solubles de difícil precipitación y de las técnicas de minimización empleadas (véanse apartados correspondientes)

PARÁMETRO	VALOR EMISIÓN ASOCIADO	COMENTARIOS
Al (mg/l)	1-10	-
Cr <sup>3+</sup> (mg/l)	≤ 2	-
Cr <sup>6+</sup> (mg/l)	0,1-0,9	-
Ni (mg/l)	0,2-5,0	El valor de emisión 5 es aplicable en presencia de agentes complejantes en el efluente final a depurar.
Sn (mg/l)	0,2-2,0	-
Cu (mg/l)	0,2-5,0	El valor de emisión 5 es aplicable en presencia de agentes complejantes en el efluente final a depurar.
Fe (mg/l)	≤ 10	-
Pb (mg/l)	0,05-0,5	-
Zn (mg/l)	0,2-5,0	En función del pH óptimo de tratamiento alcanzable
Ag (mg/l)	0,1-0,5	El valor de emisión 0,5 es aplicable en presencia de agentes complejantes en el efluente final a depurar.
Cd (mg/l)	0,1-0,2	-
CN <sup>-</sup> (mg/l)	≤ 0,2	-
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	1.000-2.500	En función de su concentración inicial y de las técnicas de minimización empleadas (véanse apartados correspondientes)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	400-2.000	En función de su concentración inicial y de las técnicas de minimización y tratamiento empleadas (véanse apartados correspondientes)
S <sup>2-</sup> (mg/l)	≤ 1	-
F <sup>-</sup> (mg/l)	20-60	En función de la presencia o no de agentes complejantes
P <sub>tot</sub> (mg/l)	≤ 20	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	50-200	En función de su concentración inicial y de las técnicas de minimización empleadas (véanse apartados correspondientes)
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	≤ 20	-
B (mg/l)	5-15	En función de su concentración inicial y de las técnicas de minimización empleadas (véanse apartados correspondientes)

*Tabla 229. Intervalos de valores emisión asociados en el tratamiento de aguas residuales*

El valor inferior de estos intervalos se ha establecido teniendo en cuenta la referencia de los VEA-MTD del BREF, mientras que el valor superior se ha fijado en relación a experiencias propias del subsector en España en las que se aplican MTDs.

#### 4.19.2.14 Intervalos de valores de emisión asociados al uso de las MTD's en el tratamiento de aguas residuales para el subsector de anodizado de aluminio

Los valores de emisión asociados en el tratamiento de depuración de las aguas residuales que se relacionan a continuación corresponden a la concentración de salida de depuradora industrial con destino final a depuradora externa.

Se han incluido valores de algunos elementos (caso del cromo) que sólo están presentes en aquellas instalaciones que también se dedican al lacado del aluminio o a otros acabados especiales (electro abrillantado):

PARÁMETRO	VALOR EMISIÓN ASOCIADO	COMENTARIOS
pH (u.pH)	6-8	-
MES (sólidos en suspensión) (mg/l)	80-300	-
DQO (mgO <sub>2</sub> /l)	160-500	-
Conductividad (µS/cm)	5000-8000	El valor de emisión 5000 es alcanzable en el caso de no disponer de equipos de reciclaje de aguas y el de 8000 en caso de utilizar dichos equipos u otros sistemas de reducción del consumo de agua
Al (mg/l)	1-10	-
Cr <sup>3+</sup> (mg/l)	2	-
Cr <sup>6+</sup> (mg/l)	0,1-0,2	-
Ni (mg/l)	0,2-5	El valor de emisión 5 es aplicable en presencia de agentes complejantes en el efluente final a depurar.
Sn (mg/l)	0,2-2	-
Cu (mg/l)	0,2-3	El valor de emisión 3 es aplicable en presencia de agentes complejantes en el efluente final a depurar.
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	1200	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	1500-2500	-
F <sup>-</sup> (mg/l)	20	-
P <sub>tot</sub> (mg/l)	50	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	100	-

*Tabla 230. Intervalos de valores emisión asociados en el tratamiento de aguas residuales para el subsector de anodizado de aluminio.*

Estos valores han sido establecidos teniendo en cuenta la referencia de los VEA-MTD del BREF y valores propios de este tipo de procesos derivados de experiencias aplicando MTDs con información aportada por el propio subsector.

#### 4.19.3 Técnicas de residuos: eficiencia en el uso de materiales

Como se ha puesto de manifiesto a lo largo del presente informe, el arrastre es la principal fuente de generación de contaminantes (y residuos); asimismo, el cambio de baños de proceso



por agotamiento o contaminación es una fuente de generación de residuos muy importante también.

Por esta razón, las alternativas para minimizar la generación de residuos pueden concretarse en:

- Reducción del arrastre.
- Recuperación del arrastre.
- Aumento de la vida útil de las soluciones de proceso.

Es decir, minimizar la generación de residuos usando las técnicas de control de uso y de pérdida de materias primas vistas anteriormente.

Una vez los residuos se han generado, separarlos e identificarlos, ya sea en el propio proceso, como durante el tratamiento de aguas residuales, con la finalidad de reutilizarlos o recuperarlos de forma efectiva, bien sea en la propia planta, como externamente por parte de empresas terceras. Si es posible, gestionar el residuo en forma de subproducto, de manera que pueda ser utilizado en algún otro proceso de fabricación.

Conocer y controlar la eficiencia de los diversos procesos y materiales empleados, teniendo en cuenta los niveles de referencia, también favorece la reducción de residuos; como valores de eficiencia en el uso de materiales tenemos:

- Zincado: 70-80 %.
- Niquelado (circuito cerrado): 95 %.
- Niquelado (circuito abierto): 80-85 %.
- Cobreado cianurado: 95 %.
- Cobreado (circuito abierto): 95 %.
- Cromado (circuito cerrado): 95 %.
- Cromado (circuito abierto): 80-90 %.
- Metales preciosos: 98 %.
- Cadmiado: 99 %.

#### 4.19.4 Gestión del ruido

Aunque, como se ha visto, el ruido no es un vector ambiental muy significativo para el sector, es importante reducir su generación, tanto a nivel exterior, como especialmente, internamente, a nivel de la prevención de riesgos laborales.

Por esta razón, deberá priorizarse su reducción en la fuente generadora del ruido.

Algunos ejemplos de medidas técnicas son:

- Silenciadores para ventiladores.
- Cerramientos acústicos de máquinas, motores, etc.
- Separación y aislamiento de algunas actividades y equipos generadores de ruido (como son el pulido, compresores de aire, etc.) en otras áreas apartadas del taller.
- Dotación de los equipos de protección individual (EPI) necesarios, como tapones, cascos, etc.

En conjunto, con la utilización de estas técnicas, es factible alcanzar unos valores de emisión de entre 30-90 dBA's, en función del tipo de técnica y de fuente emisora.



## Capítulo 5. Sistemas de medida y control

### 5.1 INTRODUCCIÓN

Las corrientes residuales con incidencia ambiental generadas por el sector de tratamiento de superficie son, como hemos visto:

- aguas residuales
- emisiones a la atmósfera
- generación de residuos
- ruidos y vibraciones, con una incidencia mucho menor

A lo largo del presente capítulo se exponen los principales sistemas de medición y control de dichas corrientes residuales.

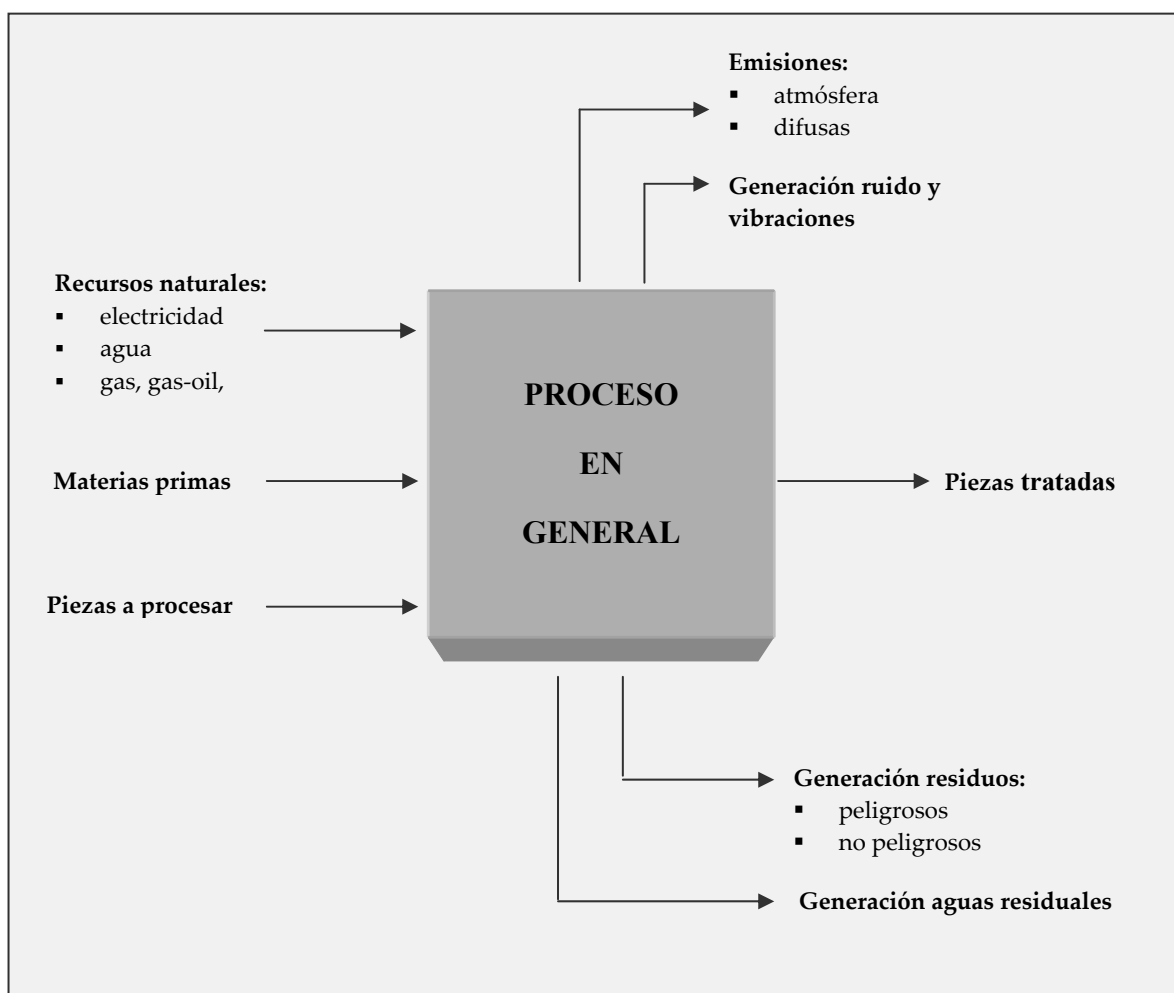


Ilustración 36. Diagrama corrientes residuales

## 5.2 SISTEMAS DE MEDICIÓN Y CONTROL

Para la realización de los controles e inspecciones, tanto en materia de aguas, residuos como de emisiones a la atmósfera, habitualmente, se sigue la metodología detallada en los siguientes puntos del presente capítulo.

Aquellos centros productivos a los que les sea de aplicación la Directiva 96/61/CE (IPPC) y, por tanto, deben comunicar a la administración (EPER) los valores de sus emisiones (aire y agua), pueden calcularlas en kg/año a través de los datos obtenidos de las inspecciones y, con las ecuaciones expuestas en el punto 5.5 (5.5.1 Datos medidos) del presente capítulo.

### 5.2.1 Sistemas de medición y control empleados para cada emisión

#### 5.2.1.1 Aguas residuales

La precisión en la medida del caudal tiene un gran impacto en los resultados de la carga total del contaminante. El muestreo, conservación y preparación de la muestra se definen en la norma UNE-EN ISO 5667-3:1995.

La muestra debe ser representativa en el tiempo y en el espacio. Esto significa que la muestra debe representar todo aquello que se vierte o emite en un período de tiempo de interés, por ejemplo, un día de trabajo (representativa en el tiempo) y, también ser representativa de la cantidad total que se vierte o emite, por ejemplo, se debe muestrear en diferentes puntos en el caso de materiales heterogéneos (representativa en el espacio).

Tipos de muestras:

- muestra compuesta: se divide en dos tipos:
  - proporcionales al caudal: se toma una cantidad fija de muestra para cada volumen predefinido. Son las más frecuentes;
  - proporcionales al tiempo: se toma una cantidad fija de muestra por cada unidad de tiempo predefinida.

El análisis de la muestra compuesta da un valor medio del parámetro en el período en el cual se ha recogido.

- muestra puntual: se toma en momentos aleatorios, por ejemplo:
  - cuando la composición efluente es constante;
  - para comprobar la calidad del agua residual vertida en un momento concreto;
  - inspecciones (administración).

Una vez finalizado el proceso de recogida de la muestra y con la finalidad de la preservación de la misma se procederá a guardarla a oscuras y a 4°C, añadiendo ciertas sustancias químicas para fijar la composición de los parámetros de interés. No se debe exceder un tiempo determinado antes de realizar el análisis.

### 5.2.1.2 Emisiones a la atmósfera

Los valores límite de emisión para el aire se establecen, normalmente, como concentraciones de masa por unidad de volumen ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ )<sup>11</sup> o, juntamente con el caudal volumétrico emitido, como flujo másico ( $\text{kg}/\text{h}$ ). La concentración del contaminante se mide sobre la sección transversal del conducto de salida de los gases o de la fuente sobre un período de tiempo definido.

Para una comprobación puntual o para una verificación del cumplimiento por parte de las entidades de control externas y, para instalaciones en las que las condiciones operativas son constantes en el tiempo, se tomarán un cierto número de medidas individuales (por ejemplo tres). En instalaciones en las que las condiciones varían en el tiempo, las medidas deben realizarse en número suficiente (por ejemplo un mínimo de seis) durante períodos de un nivel de emisiones representativo.

La duración de las medidas depende de diversos factores: recoger suficiente muestra, proceso por cargas, etc.

El muestreo de partículas en el caudal de los gases debe realizarse en condiciones isocinéticas (a la misma velocidad que sale el gas), para evitar segregaciones o perturbaciones de la distribución del tamaño de la partícula a causa de su inercia). Si la velocidad del muestreo es superior a la de la salida de los gases, el resultado será inferior a la realidad, y al revés.

Los datos del muestreo acostumbran a presentarse en términos de flujo real o bien normalizados. Las condiciones reales, al ser variables, y por lo tanto, ambiguas, deben evitarse tanto como sea posible. Es preferible estandarizar los datos a condiciones normales ( $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 1 atmósfera) o, menos frecuentemente, a condiciones estándar ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 1 atmósfera).

### 5.2.1.3 Residuos

La normativa que controla la correcta caracterización de los residuos, cuando de forma visual sea imposible la misma, es la Orden 13 de octubre de 1989, sobre los métodos de caracterización de los residuos tóxicos y peligrosos.

El muestreo de los residuos comprende la planificación y la realización del conjunto de operaciones destinadas a obtener una muestra representativa del material objeto del estudio.

Según datos proporcionados por la “Agència de Residus de Catalunya”, para el muestreo de los residuos deben tenerse en cuenta, a parte de la propia legislación autonómica (en el caso de Cataluña):

- normas UNE
- normas ISO
- EPA

Entre las normas mencionadas cabe destacar que las más utilizadas son: ISO 8213, ISO 10381, ISO 2859 y Manual EPA (SW-486).

<sup>11</sup> N: condiciones normales: temperatura  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , presión: 1 atmósfera

### **5.2.2 Sistemas para evaluar las emisiones no medidas**

Entendemos como emisiones no medidas, aquellas que carecen de un sistema de medición normalizado, tales como las emisiones difusas a la atmósfera.

Las emisiones difusas son aquellas que se originan por contacto directo de sustancias volátiles o sustancias ligeras pulverulentas. Las múltiples emisiones dentro de una nave, que no disponen de canalizaciones normalizadas hacia el exterior, se consideran difusas.

Para este tipo de emisiones, todavía no hay establecido, tal y como se indica en el párrafo primero, un sistema de medición y, por lo tanto, la generación de las mismas puede estimarse con algunas de las metodologías expuestas en el punto 5.2.3 “Estimación de las emisiones no medidas” de la presente Guía.

Actualmente, las entidades de control se limitan a registrar en sus informes la existencia de este tipo de focos.

### **5.2.3 Estimación de las emisiones no medidas**

Las emisiones totales vienen dadas por la suma de las emisiones en condiciones de funcionamiento normal (incluidas las canalizadas y difusas).

Para facilitar la gestión de las emisiones totales de una planta, se puede reducir el número de puntos de vertido, conduciendo el efluente a conductos principales. No obstante, en algunos casos no se pueden agrupar efluentes por motivos de seguridad o del sistema de extracción.

La cuantificación de las emisiones difusas es difícil y costosa, hay técnicas de medida, pero el nivel de confianza de los resultados es baja. Todas estas técnicas están definidas en el punto 5.5 del presente capítulo (5.5.2 Datos calculados y 5.5.3 Datos estimados).

También cabe destacar en este punto, que otra posibilidad de estimar las emisiones difusas, a través de un balance de masas, puede realizarse siguiendo el anexo IV del Real Decreto 117/2003 de 31 de enero, sobre limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades.

## **5.3 EXISTENCIA DE VALORES LÍMITE EN LA NORMATIVA ESPAÑOLA Y EUROPEA.**

### **5.3.1 Emisiones a la atmósfera**

Los valores máximos permitidos, para el caso de emisiones a la atmósfera, quedan fijados, como marco general, en la normativa estatal publicada en el Real Decreto 833/75, de 6 de febrero, que desarrolla la Ley 22 de diciembre de 1972, de protección del ambiente atmosférico y se recogen en la siguiente tabla:

Contaminante	Unidad de medida	Niveles de emisión
Partículas sólidas	mg/Nm <sup>3</sup>	150
SO <sub>2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	4.300
CO	ppm	500
NO <sub>x</sub> (medido como NO <sub>2</sub> )	ppm	300
F total	mg/Nm <sup>3</sup>	80
Cl <sup>-</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>	230
HCl	mg/Nm <sup>3</sup>	460
SH <sub>2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	10

*Tabla 231. Tabla límites emisión atmósfera RD 833/75*

Al margen de estos valores, es posible encontrar normativa más restrictiva en determinadas zonas o regiones con una especial sensibilidad a la contaminación de la atmósfera.

### 5.3.2 Emisión de aguas residuales

Por su parte, los valores límite en materia de vertidos de aguas varían teniendo en cuenta el medio receptor (red alcantarillado pública o cauce público) y la legislación autonómica e incluso municipal aplicable.

Los vertidos a cauce público (a aguas continentales) están legislados por el Real Decreto Legislativo 1/2001, que deroga la Ley 29/1985 de aguas, por la Ley 62/2003, que modifica el Real Decreto Legislativo 1/2001 e incorpora la directiva 2000/60/CE que establece el marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, y por el Real Decreto 846/1986, Reglamento de Dominio Público Hidráulico modificado parcialmente por el Real Decreto 606/2003.

Los valores de emisión permitidos serán fijados en la autorización de vertido que concederán los organismos de cuenca. Los límites de emisión deberán ser fijados para las sustancias peligrosas incluidas en el RDPH (relación I del anexo III) y en el RD 995/2000 y, deberán ser consideradas las normas de calidad ambiental y objetivos de calidad previstos en los planes hidrológicos de cuenca para las sustancias peligrosas incluidas en la relación II del anexo III del RDPH, en la Orden de 12 de noviembre de 1987 y posteriores modificaciones y en el anexo X de la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE.

Considerando la tipología de vertidos del sector de tratamiento de superficies, los principales contaminantes a considerar son:

- Metales pesados: aluminio, cadmio, cobre, cromo hexavalente, cromo total, estaño, hierro, níquel, plomo, cinc.
- pH.
- Conductividad/ Sales solubles.
- Cianuros.
- Sulfatos.
- Cloruros.
- Boro.
- Nitratos.
- Fluoruros.
- Aceites y grasas.

- Fosfatos.
- Materias Inhibidoras.
- Tensioactivos aniónicos.
- AOX (compuestos organohalogenados).
- Disolventes halogenados.
- Disolventes no halogenados.

Para los vertidos de aguas residuales industriales al alcantarillado público encontramos diferente normativa autonómica. A continuación, se presenta una tabla en la que se indican los límites establecidos en la Comunidad de Madrid, en la Comunidad Foral de Navarra y en la Región de Murcia:

- Decreto 57/2005, de 30 de junio, por el que se revisan los Anexos de la Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre vertidos líquidos industriales al Sistema Integral de Saneamiento (BOCM núm. 159 de 06.07.05).
- Decreto Foral 55/1990, de 28 de marzo, del gobierno de Navarra, por el que se aprueban las limitaciones al vertido de aguas residuales a colectores públicos (BON 38 de 28.03.90).
- Decreto 16/1999, de 22 de abril, sobre vertidos de aguas residuales al alcantarillado (BORM núm.136 de 16.06.99).

Parámetro Unidad	Decreto 57/2005	Decreto Foral 55/1990	Decreto 16/1999
Temperatura (°C)	40	40	<40
pH	6-10	5,5-9,5	5,5-9,5
Sólidos en suspensión (mg/l)	1.000	500	500
Color	----	inapreciable en dilución 1/40	
Sólidos gruesos	----	Ausentes	
DBO <sub>5</sub> (mg/l)	1.000	500	650
D.Q.O. (mg/l)	1.750	1.000	1.100
Aceites y grasas (mg/l)	100	40	100
Cloruros (mg/l)	2.000	2.000	
Conductividad (µS/cm)	7.500	-	5.000
Sulfatos (mg/l)	1.000	500	
Sulfuros totales (mg/l)	5	2	5
Sulfitos (mg/l)	-	2	-
Fósforo total (mg/l)	40	20	-
Nitrógeno orgánico y amoniacal (mg/l)	125 <sup>12</sup>	50	50
Nitrógeno amoniacal (mg/l)	-	35	-
Nitrógeno nítrico (mg/l)	-	20	-
Fenoles (mg/l)	2	1	2
Aldehidos (mg/l)	-	2	-
Fluoruros (mg/l)	15	12	15
Aluminio (mg/l)	20	5	20
Arsénico (mg/l)	1	1	1
Bario (mg/l)	20	20	20
Boro (mg/l)	3	5	3
Cadmio (mg/l)	0,5	0,2	0,5
Cianuros (mg/l)	5	0,5	5

<sup>12</sup> N orgánico + NH<sub>3</sub> + N en forma nitrato + N en forma nitrito

Parámetro Unidad	Decreto 57/2005	Decreto Foral 55/1990	Decreto 16/1999
Cobre (mg/l)	3	2	5
Cromo III (mg/l)	-	3	-
Cromo VI (mg/l)	1	0,1	1
Cromo total (mg/l)	3	-	5
Estaño (mg/l)	2	5	4
Hierro (mg/l)	10	5	10
Manganeso (mg/l)	2	5	2
Mercurio (mg/l)	0,1	0,01	0,1
Níquel (mg/l)	5	5	10
Plomo (mg/l)	1	0,5	2
Plata (mg/l)	1	1	0,1
Selenio (mg/l)	1	0,1	1
Zinc (mg/l)	3	5	5
Toxicidad (equitox/m <sup>3</sup> )	25	-	25
Detergentes (mg/l)	30	6	-
Pesticidas (mg/l)	-	0,05	-
Organohalogenados adsorbibles (AOX) (mg Cl/l)	5	-	-
Trihalometanos, total (mg/l)	2,5	-	-
Hidrocarburos totales (mg/l)	20	20	-
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) (mg/l)	1	-	-
BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno, xileno) (mg/l)	1,5 <sup>13</sup>	-	-
Metales totales (Zn+Cu+Ni+Al+Fe+Cr+Cd+Pb+Sn) (mg/l)	5 <sup>14</sup>	<20	-

**Tabla 232. Límites 3 comunidades autónomas**

Para los vertidos a la red de alcantarillado público que, posteriormente, son conducidos a una estación depuradora, los parámetros a cumplir varían dependiendo del propietario de la red de alcantarillado así como de la capacidad de la depuradora (medio receptor final en este caso).

Según lo especificado en el párrafo anterior, no existe una tabla única que establezca los límites a cumplir. A continuación, se indican los límites de vertido de aguas residuales establecidos en tres organismos locales:

- Reglament metropolità d'abocament d'aigües residuals BOP 142 de 14/06/2004, estos límites coinciden con los establecidos en el Decreto 130/2003, de 13 de mayo, por el que se aprueba el Reglamento de los servicios públicos de saneamiento, de Cataluña.
- Ordenanza de vertidos a la red de saneamiento de la mancomunidad de servicios de Txingudi BOP 247 de 29/12/1997.
- Ordenanza de vertidos a la red municipal de alcantarillado de Ollería BOP 308 de 28/12/2000.

<sup>13</sup> Individualmente, cada uno de estos compuestos no podrá superar los 0,5 mg/l.

<sup>14</sup> Suma fracciones concentración real/concentración límite exigido de (Ar, Cd, Cr VI, Ni, Hg, Pb, Se, Cu y Zn).



Parámetro Unidad	Reglament Metropolità (Barcelona)	Ordenanza Txingudi (Guipúzcoa)	Ordenanza Ollería (Valencia)	
			concentración media diaria máxima	concentración instantánea máxima
Temperatura (°C)	40	40	40	50
PH	6-10	5,5-9,5	5,5-9,0	5,5-9,0
Sólidos en suspensión (mg/l)	750	800	500	1.000
Sólidos en sedimentables (mg/l)	-----	20	15	20
Sólidos gruesos	----	----	ausentes	ausentes
DBO <sub>5</sub> (mg/l)	-----	1.000	500	1.000
D.Q.O. (mg/l)	1.500	2.000	1.000	1.500
TOC (mg/l)	450	-----	----	----
Aceites y grasas (mg/l)	250	100	100	150
Cloruros (mg/l)	2.500	1.500	2.000	2.000
Conductividad (µS/cm)	6.000	----	3.000	5.000
Dióxido de azufre (mg/l)	15	----	----	----
Sulfatos (mg/l)	1.000	1.000	1.000	1.000
Sulfuros totales (mg/l)	1	2	2	5
Sulfitos (mg/l)	----	5	2	2
Sulfuros disueltos (mg/l)	0,3	----	----	----
Fósforo total (mg/l)	50	15	15	50
Nitratos (mg/l)	100	----	----	----
Amonio (mg/l)	60	40	----	----
Nitrógeno orgánico y amoniaco (mg/l)	90	100	----	----
Nitrógeno amoniaco (mg/l)	----	----	25	85
Nitrógeno nítrico (mg/l)	----	----	20	65
Cianuros totales (mg/l)	1	1	0,5	5
Fenoles (mg/l)	2	2	2	2
Aldehidos (mg/l)	----	----	2	2
Fluoruros (mg/l)	12	10	12	15
Aluminio (mg/l)	20	----	10	20
Antimonio (mg/l)	1	----	----	----
Arsénico (mg/l)	1	1	1	1
Bario (mg/l)	10	20	20	20
Boro (mg/l)	3	5	3	3
Cadmio (mg/l)	0,5	0,2	0,5	0,5
Cobre (mg/l)	3	2	1	2
Cromo III (mg/l)	----	----	2	2
Cromo VI (mg/l)	0,5	1	0,5	0,5
Cromo total (mg/l)	3	4	----	----
Estaño (mg/l)	5	5	5	10
Hierro (mg/l)	10	25	5	10

Parámetro Unidad	Reglament Metropolità (Barcelona)	Ordenanza Txingudi (Guipúzcoa)	Ordenanza Ollería (Valencia)	
			concentración media diaria máxima	concentración instantánea máxima
Manganeso (mg/l)	2	5	5	10
Mercurio (mg/l)	0,1	0,05	0,10	0,10
Níquel (mg/l)	1	4	3	5
Plomo (mg/l)	1	1	1	1
Plata (mg/l)	----	1	----	----
Selenio (mg/l)	0,5	0,5	0,5	1
Cinc (mg/l)	10	4	3	5
Al+Cr+Cu+Ni+Zn	15	15	----	----
MI materias inhibitoras (equitox)	25	----	----	----
Cloro libre (mg/l)	----	2,5	----	----
Color	inapreciable en dilución 1/30	inapreciable en dilución 1/100	inapreciable en dilución 1/40	inapreciable en dilución 1/40
Nonilfenol	1	----	----	----
Detergentes (mg/l)	6	10	6	6
Pesticidas (mg/l)	0,10	----	0,1	0,5
Toxicidad (UT)	----	----	15	30
HAP hidrocarburos aromáticos policíclicos (mg/l)	0,20	----	----	----
BTEX triazinas totales	5	----	----	----
Sulfitos (mg/l)	0,3	----	----	----
Hidrocarburos (mg/l)	15	----	----	----
AOX (mg/l)	2	0,3	----	----
Cloroformo	1	----	----	----
1,2-dicloroetano (mg/l)	0,4	----	----	----
Tricloroetileno (mg/l)	0,4	----	----	----
Percloroetileno (mg/l)	0,4	----	----	----
Tricloribenceno (mg/l)	0,2	----	----	----
Tetracloruro de carbono (mg/l)	1	----	----	----
Tributilestaño (mg/l)	0,10	----	----	----

**Tabla 233. Límites 3 organismos locales**

#### 5.4 EXISTENCIA DE VALORES LÍMITE EN LOS ACUERDOS VOLUNTARIOS NACIONALES

Debido a la inexistencia de acuerdos voluntarios nacionales, los valores límite para el sector de tratamiento de superficies no difiere de la normativa aplicable a cualquier industria española.

En Cataluña y, con motivo de la publicación del Decreto 83/96, de 5 de marzo, sobre medidas de regularización de vertidos de aguas residuales, fueron aprobados los Planes de Descontaminación Gradual (PDG), instrumento utilizado como adecuación progresiva de los vertidos de aguas residuales y, del cual se sirvieron todas aquellas empresas que no cumplían con los límites aplicables.

Este Decreto fue, posteriormente, derogado por la aparición de nueva legislación en materia de aguas residuales (Llei 46/1999 y Llei 6/1999).

## 5.5 REFERENCIA A LOS CONTAMINANTES RECOGIDOS EN EL EPER PARA EL SECTOR

Teniendo en cuenta la Decisión 2000/479/CE y la Directiva 96/61/CE, relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación (IPPC), los Estados miembros deben notificar a la Comisión las emisiones tanto al medio atmosférico como al hídrico.

Como consecuencia de la Directiva 96/61/CE, el estado español publicó la Ley 16/2002, de 1 de julio, siendo ésta la trasposición de la directiva ya mencionada.

Así pues, todos los centros productivos incluidos en algún epígrafe del anexo 1 de la IPPC, están obligados a informar las cantidades anuales emitidas (agua y atmósfera) de una serie de sustancias contaminantes, que varían según la actividad que se lleve a cabo en cada centro.

Estos centros deberán, de forma anual, informar de dichas emisiones a los organismos competentes de la comunidad autónoma en la que se encuentren instalados.

En la tabla 234, se presenta un cuadro resumen de los contaminantes a declarar.

Los contaminantes a declarar deben notificarse, tal y como se estableció en la Decisión 2000/479/CE, en kg / año. Así pues, los centros productivos pueden conocer sus emisiones (tanto aire como agua) de tres formas distintas:

AIRE	LÍMITE (kg/año)
Cr y compuestos	100
Fluor y compuestos inorgánicos (HF)	5.000
NO <sub>x</sub> (como NO <sub>2</sub> )	100.000
Ni y compuestos	50
AGUA	LÍMITE (kg/año)
As y compuestos	5
Carbono orgánico total	50.000
Cd y compuestos	5
Cianuros	50
Cloruros	2.000.000
Compuestos órgano estánnicos	50
Compuestos orgánicos halogenats	1.000
Cr y compuestos	50
Cu y compuestos	50
Fluoruros	2.000
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	5
Ni y compuestos	20
Pb y compuestos	20
Fósforo total	5.000
Nitrógeno total	50.000
Zn y compuestos	100

*Tabla 234. Contaminantes EPER a declarar*

1. **datos medidos:** Los datos proceden de mediciones realizadas utilizando métodos normalizados o aceptados.
2. **datos calculados:** Los datos proceden de cálculos realizados utilizando métodos de estimación y factores de emisión aceptados en el ámbito nacional e internacional y representativo de los sectores industriales.
3. **datos estimados:** Los datos proceden de estimaciones no normalizadas fundamentadas en hipótesis óptimas o en las previsiones de expertos.

### 5.5.1 Datos medidos

#### 5.5.1.1 Atmósfera

Se consideran datos medidos aquellos que han sido determinados a partir de los resultados de la toma de muestras en los focos emisores mediante métodos normalizados y realizadas en condiciones normales de operación del proceso productivo para obtener datos representativos del mismo.

La representatividad de la muestra es especialmente importante, ya que se toma como media de emisión del parámetro en cuestión durante todo el tiempo de funcionamiento del foco.

Si se dispone de varias mediciones puntuales realizadas en un mismo foco para un periodo de notificación, es conveniente utilizar el valor medio de los resultados para obtener un dato más representativo de las emisiones de la instalación.

Para una instalación concreta estos datos pueden proceder de:

- Monitorización de los focos emisores.
- Medidas de autocontroles internos realizados por la propia instalación con el objeto de controlar el proceso productivo y/o los límites de emisión.
- Resultados de controles en los focos emisores llevados a cabo por exigencias de la legislación vigente (Inspecciones llevadas a cabo por la Administración, Informes elaborados por Entidades Colaboradoras de la Consejería de Medio Ambiente, etc.).

Los resultados de las medidas realizadas son concentraciones de contaminantes que han de ser convertidas a kg/año antes de ser notificadas. Para ello se aplica la siguiente ecuación:

$$Emisiones (kg / año) = \frac{Conc. (mg / Nm^3) * Caudal (Nm^3 / h * horas función anual)}{1.000.000}$$

Si las concentraciones de contaminantes procedentes de las mediciones vienen expresadas en ppm (partes por millón), será necesario convertirlas a mg/Nm<sup>3</sup> aplicando los factores recogidos en la siguiente tabla:

Para pasar de unidades:	a unidades:	multiplicar por:
ppm NO <sub>2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	2,05
ppm SO <sub>2</sub>		2,86
ppm CO		1,25
ppm N <sub>2</sub> O		1,96
ppm CH <sub>4</sub>		0,71

**Tabla 235. Factores normalización**

(N: Condiciones normales: 0 °C, 1 atm.)

Los resultados de las medidas de algunos contaminantes, especialmente el CO<sub>2</sub>, se expresan en %, para convertirlos a kg/año se aplica la siguiente fórmula:

$$Emisiones (kg / año) = \frac{\% \text{ Peso molecular} * \text{Caudal (Nm}^3 / h * \text{horas función anual)}}{100 * 22,4}$$

### 5.5.1.2 Agua

De igual forma que para las emisiones a la atmósfera, se consideran como medidos aquellos datos que proceden de la toma de muestras en los puntos de vertido mediante métodos normalizados.

En este caso, para convertir las medidas expresadas en mg/l a kg/año, se utiliza la siguiente ecuación:

$$Emisiones (kg / año) = \frac{\text{Conc. (mg / l)} * \text{Caudal (m}^3 / h * \text{horas vertido anual)}}{1.000}$$

## 5.5.2 Datos calculados

### 5.5.2.1 Atmósfera

Para este caso se utilizarán métodos de estimación aceptados nacional o internacionalmente (balances de masa y energía, etc.), datos procedentes de mediciones, o factores de emisión representativos del sector, como pueden ser CORINAIR, EPA o NPI-AUSTRALIA.

Para escoger un factor de emisión se debe seguir el siguiente orden de preferencia:

- Utilizar factores de emisión propios del proceso productivo y del ámbito geográfico en el que se encuentra la instalación.
- Utilización de factores de emisión reconocidos a nivel europeo (CORINAIR).
- Utilización de factores de emisión desarrollados por otros organismos de reconocido prestigio (EPA).

Cada factor de emisión lleva asociado un índice de calidad que representa la capacidad que posee el factor de emisión para representar las tasas medias de emisión de una determinada fuente.

A continuación se muestran los índices de calidad de los factores de emisión EPA:

Tipo de Factor	Calidad del Factor
A	Excelente
B	Medio – Alto
C	Medio
D	Medio – Bajo
E	Bajo
U	Sin datos

**Tabla 236. Índices calidad** (Fuente: AP- 42 FAQ)

Por otro lado, los factores de emisión se asocian bien a datos de consumo (de materia prima y/o de combustible), bien a datos de producción.

En el CORINAIR, para instalaciones de galvanización y tratamiento superficial, sólo se dispone de factor de emisión para el HCl, sin embargo éste no es un contaminante a declarar en el EPER para el sector de tratamiento de superficies.

En el caso de la EPA, ésta proporciona los factores de emisión para los procesos de:

- Electrodeposición

La EPA recoge para este caso una tabla en el capítulo 12.20, donde se indican los factores de emisión para los compuestos del cromo y las partículas totales.

A continuación, se muestra una tabla con los factores de emisión correspondientes a la electrodeposición:

Proceso	Compuestos de Cromo (*)		Calidad del Factor
	mg/A-h		mg/Nm <sup>3</sup>
Electrodeposición con cromo duro	7,776	---	B
Con extractor de humedad	---	0,344	D
Con bolas de polipropileno	---	1,032	D
Con supresores de vapor	---	0,393	D
Con supresores de vapor y esferas flotantes de polipropileno	---	0,074	D
Con lavador de relleno	---	0,052	D
Con lavador de relleno, supresor de vapor y esferas flotantes de polipropileno	---	0,0064	D
Con eliminador de humedad	---	0,216	D
Con eliminador de humedad de malla	---	0,029	D
Con lavador de relleno y eliminador de humedad de malla	---	$7,86 \times 10^{-5}$	D
Con eliminador de humedad de malla de composite	---	0,0093	D
Electrodeposición decorativa de cromo	2,1384	---	D
Con supresores de vapor	---	0,00295	D

**Tabla 237. Factores emisión.** Fuente información: Adaptación de la Guía notificación EPER Junta Andalucía

(\*) Compuesto mayoritariamente por cromo hexavalente

En el Programa FIRE se propone un factor de emisión para la actividad de electrodeposición y el contaminante NO<sub>x</sub>.

Etapa del proceso	Factor de emisión	Código	Fuente
Electrodeposición	0,0439 kg/m <sup>2</sup> producto	---	Programa FIRE

**Tabla 238. Factores emisión electrodeposición.**

Fuente información: Guía notificación EPER Junta Andalucía

- Anodizado con ácido crómico

Otros factores de emisión existentes en la EPA, son los correspondientes al anodizado con ácido crómico.

Proceso	Compuestos de Cromo (*) (mg/h m <sup>2</sup> )	Calidad del Factor
Anodizado con ácido crómico	1,4	D
Con esferas flotantes de polipropileno	1,19	D
Con supresores de vapor	0,0448	D
Con supresores de vapor y esferas flotantes de polipropileno	0,0175	D
Con lavadores de relleno	0,00672	D
Con lavadores de relleno y supresores de vapor	0,000525	D
Con eliminadores de humedad de malla	0,00357	E
Con lavadores de relleno y eliminadores de humedad de malla	0,000378	D
Con lavadores húmedos, extractores de humedad y filtros de aire de alta eficiencia para partículas	0,000336	D

**Tabla 239. Otros factores emisión.**

Fuente información: Adaptación de la Guía notificación EPER Junta Andalucía

(\*) El cromo hexavalente se encuentra eliminado casi por completo.

Existen ecuaciones para la estimación de las emisiones incontroladas de tanques de deposición no crómicos. La ecuación propuesta en el "Estimating Releases and Waste Treatment Efficiencies for the Toxic Chemical Release Inventory Form" (EPA-560/4-888-002), que puede usarse para el cálculo de las emisiones en las operaciones de electrodeposición (de níquel; de cobre; de zinc; de cromo o de cadmio), es la siguiente:

$$W (g / h) = \frac{M (g/mol) * A (m^2) * P (P) * K (m/s) * 3.600 (s/h)}{R (Pm^3 / ^\circ Kmol) * T (^\circ K)}$$

siendo:

**W:** ratio de emisión.

**M:** peso molecular del compuesto.

**A:** Área del tanque.

**P:** Presión de vapor del compuesto en la solución.

**K:** Coeficiente de transferencia de mas al gas.

Se calcula mediante la siguiente fórmula  $0,011479 \times U^{0,78} / M^{(1/3)}$ .

**U:** Velocidad del aire en metros por segundo (se puede asumir una velocidad de 1 m/s).

**R:** Constante de los gases (8,31 en las unidades dadas en la ecuación)

**T:** Temperatura absoluta de la solución (°K).



Los factores de emisión pueden darse en mg/Nm<sup>3</sup> o en mg/hm<sup>2</sup>, sin embargo los contaminantes a declarar en el EPER deben figurar en kg/año. A continuación, se muestran las ecuaciones necesarias para cambiar las unidades.

$$Emisiones (kg / año) = \frac{F.E (mg / hm^2) * sup.cubierta (m^2) * horas función foco}{1.000.000}$$

$$Emisiones (kg / año) = \frac{F.E (mg / A - h) * int.ensidadaplicada(A) * horas función foco}{1.000.000}$$

### 5.5.2.2 Agua

Las concentraciones medias incluidas en las tablas para el agua corresponden al National Pollutant Inventory de Australia, en el documento Emission Estimation Technique Manual for Galvanizing (Versión 1.1).

A continuación, se muestran los factores de emisión para el proceso de electrodeposición y anodizado:

#### *Electrodeposición y anodizado:*

Descripción del baño	Contaminante	Concentraciones medias (kg/m <sup>3</sup> )	Calidad del factor
Decapado de acero	HCl	0,00012	U
Decapado de latón	Cu	0,023	U
	Zn	0,015	U
Abrillantado de níquel	Ni	0,025	U
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,033	U
Cromado decorativo	Cr <sup>6+</sup>	0,037	U
Cinc cianurado brillante	Zn	0,0069	U
	CN <sup>-</sup>	0,015	U
Cinc brillante (exento de cianuro)	Zn	0,003	U
Cinc ácido brillante	Zn	0,008	U
Tratamiento con cobre (baño de cianuro)	Cu	0,01	U
	CN <sup>-</sup>	0,02	U
Tratamiento con cobre (baño ácido)	Cu	0,012	U
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,075	U
Tratamiento con cobre (baño de pirofosfato)	Cu	0,0045	U
Cadmiado (baño cianurado)	CN <sup>-</sup>	0,01	U
	Cd	0,04	U
Plateado	Ag	0,07	U
	CN <sup>-</sup>	0,01	U

Descripción del baño		Contaminante	Concentraciones medias (kg/m <sup>2</sup> )	Calidad del factor
Baño de fluoroborato para el plomo		Pb	0,21	U
Dorado decorativo		Au	0,0003	U
		CN <sup>-</sup>	0,0004	U
Dorado técnico		Au	0,0025	U
Dorado técnico		CN <sup>-</sup>	0,0014	U
Baño de latón cianurado		Zn	0,0032	U
		CN <sup>-</sup>	0,0012	U
Baños de fluoroborato para piezas de estaño y de plomo		Pb	0,0035	U
		Fluoroborato	0,055	U
Baños de electrodeposición de metal (níquel)		Ni	0,0011	U
		P	0,004	U
Baños de electrodeposición de metal (cobre)		Cu	0,0016	U
Baños de anodizado con ácido sulfúrico		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,235	U
baños de fosfatado	fosfatado de cinc	Zn	0,0018	U
		P	0,012	U
	fosfatado de hierro	P	0,004	U
baños de cromatizado	aluminio	Cr <sup>6+</sup>	0,008	U
		F	0,004	U
	pasivado amarillo cinc	Cr <sup>6+</sup>	0,0014	U
		Zn	0,0003	U
	pasivado azul cinc	Cr <sup>6+</sup>	0,0033	U
		Zn	0,016	U
		F	0,0075	U

**Tabla 240. Factores emisión. Fuente información: Guía notificación Junta Andalucía**

La mayor parte de las instalaciones de tratamiento superficial generan efluentes residuales de proceso; ya que, generalmente, los baños una vez agotados, son dosificados lentamente a la planta de depuración de aguas residuales o, en su caso, retirados por gestor autorizado. Estos factores de emisión no incluyen los baños de proceso agotados o contaminados; sólo incluyen las aguas de enjuague del proceso, principal vertido de este tipo de instalaciones.

### 5.5.3 Datos estimados

Los datos estimados se obtienen mediante el empleo de métodos no normalizados como son entre otros:

- hipótesis contrastadas a partir de datos de emisión del sector en cuestión.
- balance de masas a partir de los diagramas de flujo de los diferentes procesos implicados en la emisión.

## 5.6 CONTAMINANTES MEDIDOS Y SISTEMA DE MEDICIÓN

### 5.6.1 Aguas residuales

En la actualidad, no hay establecidos métodos para la caracterización de los vertidos, para ello se utilizan criterios establecidos por diferentes normas. A continuación, se muestra una tabla en la que se establecen los métodos aplicables a la medición de los distintos parámetros. Esta información ha sido cedida por la “Agència Catalana de l’Aigua” organismo competente en Cataluña en materia de aguas residuales.

Parámetros	Método oficial considerado por la ACA (Cataluña)
Materias en Suspensión (MES)	UNE-EN 872 (1).
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Se efectuará sobre el agua decantada durante dos horas, por método del dicromato potásico UNE 77004 (1). En caso de muestras con contenidos salinos >2gr/l (2.000 mg/l) se seguirá un método de los referenciados en el Standard Methods 20th Edition, punto 5220A (4 References), o bien se procederá a las diluciones necesarias.
Sales Solubles (SOL)	Se efectuará a partir de la conductividad según la Norma UNE-EN-27888 expresando los resultados a 25° C en mS/cm (1).
Incremento de Temperatura	Es determinará midiendo las temperaturas del efluente y el influente in situ (1).
Materias Inhibidores (MI)	Se efectuará sobre el agua decantada durante dos horas y se basará en la inhibición de la emisión de luz de bacterias luminiscentes EN ISO 11348.
Materias Sedimentarias	Método 2540 F de Standard Methods 18 th Edition.
pH	Método electrométrico preferible que la medición se efectúe in situ.
Conductividad	Por electrometría o conductivimetría.
Coloración	Por diluciones a 1/40, 1/30 y 1/20.
Olor (Factor de dilución a 25 °C)	Por diluciones sucesivas.
Demanda Química de Oxígeno (DBO5)	Determinación O2 disuelto antes y después de la incubación de 5 días a 20 °C en la oscuridad.
Tasa de Saturación Oxígeno disuelto en %	Método de Winkler. Método electroquímico.
Nitrógeno Orgánico y Amoniacal	Se efectuará, sin decantación previa, según lo dispuesto en la Norma UNE-EN 25663.
Amonio y Amoníaco	Espectrofotometría de absorción molecular.
Nitrógeno / Nítrico	Métodos 4500 de Standard Methods 18 th Edition.
Nitratos	Espectrofotometría de absorción molecular. Standard Methods 4110 y EPA Methods A-100.
Nitritos	Standard Methods 4110 y EPA Methods A-100.
Bromuros	Standard Methods 4110 y EPA Methods A-100.
Fluoruros	Espectrofotometría de absorción molecular previa destilación en caso necesario. Electrodo iónico específicos. Standard Methods 4110 y EPA Method A-100.
Sulfatos	Espectrofotometría de absorción molecular. Gravimetría. Compleximetría con EDTA. Standard Methods 4110 y EPA Method A-100
Sulfitos	Método yodométrico (4500B de Standard Methods 18ena.edición). Método de la Fenantrolina (4500C de Standard Methods 18ena. edición).

Parámetros	Método oficial considerado por la ACA (Cataluña)
Sulfuros	Método del Azul de Metileno (4500B de Standard Methods 18th. edición). Método yodometrico (4500B de Standard Methods 18th. Edición).
Cloruros	Titrimetría (Método de Mohr). Espectrofotometría de absorción molecular. Standard Methods 4110 y EPA Methods A-100.
Fosfatos	Espectrofotometría de absorción molecular. Standard Methods 4110 y EPA Methods A-100.
Fósforo total	Se efectuará sin decantación previa, según la Norma UNE-EN 1189.
Cianuros	Espectrofotometría de absorción molecular previa destilación para corregir les posibles interferencias de nitritos, nitratos, tiocianatos, aldehidos, etc. Método de la 18th. edición de Standard Methods (1992).
Aluminio (Al)	Standard Methods 3030B, 3111D. ICP-MS.
Cadmio (Cd)	Espectrofotometría de absorción atómica. Polarografía. ICP-MS.
Cobalto (Co)	Espectrofotometría de absorción atómica. ICP-MS.
Cobre (Cu)	Espectrofotometría de absorción atómica. Polarografía. ICP-MS.
Cromo total (Cr)	Espectrofotometría de absorción atómica. Espectrometría de absorción molecular. ICP-MS.
Cromo VI (Cr)	Standard Methods 3500-Cr D. ICP-MS.
Cromo III	Por diferencia de los anteriores.
Estaño (Sn)	Standard Methods 3030D, 3111B, 3111D. ICP-MS.
Hierro (Fe)	Espectrofotometría de absorción atómica previa filtración en membrana. Espectrofotometría de absorción molecular previa filtración con membrana. IPC-MS.
Magnesio (Mg)	Standard Methods 3030D, 3111B, 3111D. ICP-MS.
Manganeso (Mn)	Espectrofotometría de absorción atómica. Espectrofotometría de absorción molecular. IPC-MS.
Níquel (Ni)	Espectrofotometría de absorción atómica. IPC-MS.
Plomo (Pb)	Espectrofotometría de absorción atómica. Polarografía. ICP-MS.
Zinc (Zn)	Espectrofotometría de absorción atómica. Espectrofotometría de absorción molecular. ICP-MS.
Mercurio (Hg)	Espectrofotometría de absorción atómica sin llama (vaporización) ICP-MS.
Arsénico (As)	Espectrofotometría de absorción atómica. Espectrofotometría de absorción molecular. ICP-MS.
Boro (B)	Espectrofotometría de absorción atómica. Espectrofotometría de absorción molecular. ICP-MS.
Berilio (Be)	Espectrofotometría de absorción atómica. ICP-MS.
Vanadio (V)	Espectrofotometría de absorción atómica. ICP-MS.
Selenio (Se)	Espectrofotometría de absorción atómica. ICP-MS.
Bario (Ba)	Espectrofotometría de absorción atómica. ICP-MS.
Aceites y grasas	Standard Methods 5520B. UNE 77-038-83.
Fenoles	Espectrofotometría de absorción molecular. Método de la 4-aminoantipirina. Método de la paranitranilina.
Detergentes Aniónicos	Espectrofotometría de absorción molecular
Hidrocarburos disueltos en emulsión	Espectrofotometría infrarroja previa extracción con disolvente. Cromatografía de gases. Gravimetría previa extracción con disolvente.
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	Medición de la fluorescencia en UV después de cromatografía de capa fina Medición comparativa en relación con una mezcla de sustancias patrón que tengan la misma concentración. HPLC con detección de fluorescencia - EPA 610.
Plaguicidas	Cromatografía en fase gaseosa o líquida previa extracción con disolventes apropiados y purificación.

Parámetros	Método oficial considerado por la ACA (Cataluña)
Substancias extraíbles con cloroformo	Extracción a pH neutro mediante cloroformo purificado, evaporación al vacío a temperatura ambiente y comprobación del peso del residuo.
Disolventes Volátiles Halogenados	HRGC/ECD. EPA-624.
Disolventes Volátiles no Halogenados	HRGC/FID. EPA-624.
AOX (Cloro Orgánico Absorbible)	Cantidad del contenido de cloro orgánico de la muestra previa absorción sobre carbón activo de los compuestos organoclorados presentes.
Dioxanos	HRGC/MS
Dioxolanos	HRGC/MS
Formaldehído	Espectrofotometría de absorción molecular con Acetil Acetona
Aldehídos	HRGC/MS
Glicoles	HRGC/MS

**Tabla 241. Métodos medición aguas residuales**

### 5.6.2 Emisiones atmósfera

A continuación, se muestra una tabla en la que se establecen los métodos aplicables a la medición de los distintos parámetros. Esta información ha sido cedida por el Departament de Medi Ambient de la Generalitat de Catalunya.

Parámetro	Método considerado
Toma y preparación de la muestra	Norma EN-UNE correspondiente y / o EPA-1
Determinación de velocidad y caudal volumétrico de los gases	UNE 77225:2000
Gases de combustión (NO, NO <sub>2</sub> , CO, O <sub>2</sub> )	ASTM D6522-00 EPA CTM-034 (1999)
Metales pesados (*)	EPA 29
Fluor total (HF/F <sub>2</sub> )	EPA 13-B
Cloro (Cl <sub>2</sub> ) + Cloruro de hidrógeno (HCl)	EPA SW 846 Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/ Chemical Methods Method 0050
Derivados de azufre (dióxido de azufre (SO <sub>2</sub> ))	UNE 77216:1995 UNE 77216:2000 (1ª modificación)
Derivados de azufre (dióxido de azufre y nieblas de sulfúrico (SO <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> ))	EPA 8 EPA 11
Derivados de nitrógeno (óxidos de nitrógeno (NO <sub>x</sub> ))	UNE 77228:2002
Derivados de nitrógeno (Amoníaco (NH <sub>3</sub> ))	Método 401 ICAS
Compuestos orgánicos volátiles (VOC's)	UNE-EN 12619:2000 UNE-EN 13649:2002

**Tabla 242. Métodos medición atmósfera**

(\*) Principales metales pesados a determinar en emisiones a la atmósfera: Cd, Tl, Hg, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V y Sn entre otros.

## 5.7 CONTAMINANTES NO MEDIDOS: EMISIONES DIFUSAS

Dentro de este punto quedan englobadas las emisiones a la atmósfera difusas, anteriormente mencionadas en los puntos 5.2.2 y 5.2.3 de la presente Guía.

Existen, tal y como se ha expuesto en el presente capítulo, sistemas que permiten cuantificar las emisiones difusas. A continuación, se presenta una tabla en la que se muestra las pérdidas por evaporación en función de la temperatura de la solución de trabajo y de la densidad. Estos valores se refieren a evaporación por metro cuadrado de cuba y por hora:

Densidad de la solución	Ejemplo de solución	Temperatura (°C)	Valor evaporación (l.m <sup>2</sup> /h)
1	agua	50	1
		70	9
		90	23
1,2	baño de níquel	50	0,8
		70	7
		90	20
1,4	baño cromo duro	50	0
		70	2
		90	5

*Tabla 243. Datos evaporación por m<sup>2</sup>*

En caso de existir un sistema de aspiración de gases, o de agitación por aire de la solución, se debe incrementar en un 50% estos valores de evaporación.

## 5.8 SITUACIÓN ACTUAL EN ESPAÑA

Las empresas, pertenecientes al sector de tratamiento y revestimiento de superficies, contenidas en el anexo 1 de la IPPC presentan la siguiente clasificación en materia de EPER:

		tratamiento y revestimiento superficies
Código Ley 16/2002	Apartado	2
	Subapartado	6
Epígrafe IPPC	Categoría	2.6
	Actividad	2
Código Proceso NOSE-P		105.01

*Tabla 244. Clasificación empresas IPPC*

Teniendo en cuenta esta clasificación, a continuación, se presentan los datos recogidos en el EPER-ESPAÑA-2001. Estos datos se presentan por parámetros declarados en cada comunidad autónoma:

Parámetro	Comunidad autónoma	Emisiones atmósfera kg/año	Vertido directo agua kg/año	Vertido indirecto agua kg/año
Zn	Asturias	1.430	----	----
Cr y compuestos	Galicia	----	587	----
Cr y compuestos	Cantabria	193	----	----
Ni y compuestos		----	----	32,7
NO <sub>x</sub> (como NO <sub>2</sub> )		321.000	----	----

Parámetro	Comunidad autónoma	Emisiones atmósfera kg/año	Vertido directo agua kg/año	Vertido indirecto agua kg/año
As y compuestos	País Vasco	----	----	26
TOC		----	----	150.000
Cianuros		----	----	410
Cloro y compuestos inorg. (HCl)		15.000	----	----
Cr y compuestos		220	783	2.013
Cu y compuestos		----	63,3	93
Ni y compuestos		77	940,1	361,7
Fósforo total		----	12.280	78.000
Zn y compuestos		----	3.080	12.432
Cr y compuestos	Navarra	----	----	74,5
Ni y compuestos		----	----	113
Zn y compuestos		----	----	260
Hidrocarburos aromáticos	La Rioja	----	----	60
Cd y compuestos	Castilla y León	----	----	10
Cr y compuestos		----	----	190
Cu y compuestos		----	----	833
Ni y compuestos		----	----	282
COV's sin metano		252.000	----	----
Pb y compuestos		----	----	25
Fósforo total		----	----	19.300
Zn y compuestos		----	----	399
Cr y compuestos	Aragón	300	----	528
Cu y compuestos		----	----	844
Hidrocarburos aromáticos policíclicos		----	----	176
Ni y compuestos		5.000	----	3.430
Zn y compuestos	Madrid	648	----	220
Ni y compuestos		----	----	245,8
TOC		----	65.500	----
Cr y compuestos	Valencia	----	54,9	----
Ni y compuestos		----	----	21
Zn y compuestos		----	197	318
Cianuros		----	----	2.760
Cr y compuestos	Cataluña	----	87,5	286,3
Cu y compuestos		----	113	51,3
Diclorometano (DCM)		----	----	212
Fluoruros		----	2.160	----
Ni y compuestos		----	184,3	358,9
NMVOV (COV's sin metano)		2.285.000	----	----
Zn y compuestos		----	160	----



Parámetro	Comunidad autónoma	Emisiones atmósfera kg/año	Vertido directo agua kg/año	Vertido indirecto agua kg/año
Cr y compuestos	Andalucía	----	----	92
Ni y compuestos		----	----	26,4
Tricloroetileno		13.100	----	----

*Tabla 245. Contaminantes declarados EPER por comunidades autónomas.*

Tabla resumen por parámetro:

Parámetro	Agua (kg/año)	Aire (kg/año)
Zn	17.066	2.078
Cr y compuestos	4.696,2	713
Ni y compuestos	5.995,9	5.077
NO <sub>x</sub>	----	321.000
As y compuestos	26	----
TOC	215.500	----
Cianuros	3.170	----
Cl y compuestos (HCl)	15.000	----
Cu y compuestos	1.997,6	----
Fósforo total	109.580	----
Hidrocarburos aromáticos + policíclicos	236	----
Cd y compuestos	10	----
COV's (sin metano)	----	2.537.000
Pb y compuestos	25	----
Diclorometano (DCM)	212	----
Fluoruros	2.160	----
Tricloroetileno	----	13.100

*Tabla 246. Resumen contaminantes declarados*

## *Capítulo 6. Técnicas emergentes y técnicas obsoletas*

### **6.1 INTRODUCCIÓN**

Se define como técnica emergente aquella técnica nueva que todavía no ha sido implementada en el sector con una base comercial. A continuación, se detalla un conjunto de técnicas que pueden llegar a ser aplicables en el sector en un futuro.

### **6.2 TÉCNICAS EMERGENTES**

#### **6.2.1 Técnicas de producción**

##### Metalizado automatizado integrado en proceso (FIO)

Esta nueva técnica se plantea cuando las piezas a ser tratadas, provienen de otras áreas de la propia empresa (p.e. mecanizado o fabricación) y, una vez finalizado el proceso de tratamiento de superficies, deben ser devueltas a otra etapa del proceso de la empresa (p.e. ensamblaje, etc.). Ello supone un trabajo extra, así como un incremento en etapas que generan emisiones contaminantes (p.e. engrase, desengrase, y decapado).

El proyecto integra el tratamiento de superficies en la línea de producción para minimizar el costo y el impacto medioambiental.

La tecnología tiene una aplicación particular para piezas cilíndricas uniformes fabricadas a gran escala.

El sistema consiste en disponer el ánodo alrededor de la pieza (cátodo), dejando un espacio muy estrecho entre ambos, y creando una extremadamente alta intensidad de campo. Durante el proceso de metalizado, el ánodo gira rápidamente, lo cual crea turbulencia en el electrolito, evitando que el transporte de iones en la capa de difusión sea el factor limitante.

La combinación de estos dos factores permite que el proceso electrolítico actúe rápidamente, permitiendo que el proceso sea integrado en una línea de producción.

Un sistema automático estanco suministra electrolito y lo retira cuando está agotado. Un sistema central de procesado a parte para el electrolito agotado, mantiene la línea de producción libre de aguas residuales y de residuos. La automatización del proceso supone que el personal no está expuesto a ningún producto químico.

Hasta el momento no se ha aplicado este sistema en ninguna planta; se ha hecho alguna prueba piloto por parte del Ministerio Alemán de Ciencia y Tecnología.

#### **6.2.2 Sustitución de cromo hexavalente**

##### Metalizado con cromo trivalente en aplicaciones de cromo duro utilizando corriente pulsante modificada

El proceso utiliza una solución a base de sulfato de cromo (trivalente) con una onda de corriente (pendiente de patente) que se corresponde con una corriente pulsante-inversa. Con este

sistema se consigue una deposición de cromo de hasta 250  $\mu\text{m}$  y podría aplicarse a cualquier espesor. La dureza, velocidad de deposición y acabados finales para recubrimientos gruesos son los mismos que para las soluciones de cromo hexavalente. El proceso mantiene las ventajas de las soluciones de cromo trivalente, como son menores concentraciones, más elevada eficiencia eléctrica y tolerancia a sulfatos y cloruros que puedan venir por arrastre de baños previos de níquel. La ausencia de aditivos orgánicos reduce o elimina el mantenimiento de la solución con carbón activo.

Actualmente, el proceso está patentado y se encuentra en un estadio de verificación previa a su aplicación en producción, aunque es necesaria una mayor experiencia en planta. Los estudios realizados indican un peor comportamiento ante la corrosión y una pobre cubrición.

### 6.2.3 Nuevos procesos en el tratamiento del aluminio

#### Metalizado con aluminio y aleaciones de aluminio a partir de electrolitos orgánicos

Se plantea la posibilidad de aplicar aluminio sobre acero, por su interés debido al elevado nivel de protección contra la corrosión que el sistema puede ofrecer. Podría significar también la sustitución de otros metales más tóxicos tales como el cadmio, zinc o níquel, así como del cromo utilizado en la pasivación del zinc.

No es posible aplicar aluminio puro por vía electrolítica sobre acero a partir de una solución acuosa.

Hace años se desarrolló, a nivel de laboratorio y a escala piloto, una tecnología electrolítica mediante disolventes no acuosos. Actualmente, se ha llevado a cabo el proceso por primera vez a escala industrial, en Alemania. La prueba ha puesto de manifiesto cuando es viable económicamente.

#### Sellado del aluminio anodizado

Tradicionalmente, el sellado del aluminio se viene realizando de tres formas:

- Sellado en caliente: con agua a 96 °C o vapor a 98 °C. Este proceso requiere un alto consumo energético y, periódicamente, debe reemplazarse con agua limpia por la presencia creciente de ciertos contaminantes (fosfatos, silicatos, etc.). Además, debido a que el tiempo de tratamiento es largo, retrasa en proceso de fabricación en su conjunto.
- Sellado a temperatura media: en este caso, también se emplea agua caliente pero a 60-85 °C. Este proceso se emplea habitualmente tras la coloración con colorantes orgánicos. Para alcanzar un buen nivel de sellado, este sistema contiene sales de níquel junto con aditivos orgánicos. En este caso, los tiempos de sellado son bastante inferiores (2-2,5 minutos/ $\mu\text{m}$ ). También debe procederse a su cambio periódico, con el inconveniente añadido de la presencia de un metal pesado tóxico como es el níquel.
- Sellado en frío: la temperatura del baño es de tan solo 25-32 °C, aunque en su composición, el agua deionizada va aditivada con níquel, fluoruros y otros aditivos. El tiempo de proceso es aún inferior (0,8-1,2 minutos/ $\mu\text{m}$ ). Su cambio periódica genera el mismo problema de contaminación por metales pesados (Ni) que deben ser depurados en la planta de tratamiento de tratamiento de aguas residuales.

Algunos fabricantes han desarrollado un proceso alternativo al sellado de aluminio; se trata del proceso ALMECO SEAL QUICK. El proceso combina el ahorro energético (trabaja a 80-90 °C), con un menor tiempo de proceso (2-2,8 min/ $\mu\text{m}$ ), estando además exento de níquel.

#### **6.2.4 Nuevos procesos en la fabricación de circuitos impresos**

##### Interconectores de alta densidad (HDI) en la fabricación de circuitos impresos

Esta tecnología alcanza mayores densidades de compacidad de los subensamblajes electrónicos. Una imagen primaria densa se obtiene utilizando nuevos tipos generadores de taladros, dando lugar a diámetros de taladros más pequeños y anchura de pistas menor.

Estos taladros más pequeños se generan mediante láser, plasma o foto procesos. Este desarrollo se inició a principio de los años 90 pero todavía no ha finalizado.

##### Formación de imágenes por láser directo

Pueden ocurrir problemas considerables por desalineamiento o distorsión cuando se producen imágenes primarias, tanto en las capas interiores como exteriores de las placas, dando lugar a problemas en el alineamiento de taladros. La formación de imágenes directamente por láser está siendo desarrollada, aunque no es todavía comercialmente viable.

Con este sistema, entre otras ventajas, se evitaría la necesidad de utilización de films fotosensibles, de su revelado y los consecuentes procesos de lavado, obteniéndose imágenes más precisas, con menos rechazos y mejor aprovechamiento de los materiales.

### **6.3 TÉCNICAS OBSOLETAS**

Entre las principales técnicas obsoletas a citar, como se ha ido viendo a lo largo del presente documento, tenemos:

- Desengrases alcalinos cianurados, en el caso de que sea éste el único proceso cianurado.
- Desengrases que contienen nonil fenoles y nonil fenoles etoxilados.
- Algunos procesos en base cromo hexavalente (acabados decorativos y pasivados). Aunque hay que precisar que, según la aplicación y resultado final deseado, no siempre es posible la sustitución.



## Capítulo 7. Anexos

### 7.1 METODOLOGÍA DE TRABAJO

Para la elaboración de la presente Guía, además de la información técnica disponible y de la visita a empresas de tratamientos de superficies, se ha contado con la colaboración de los siguientes agentes vinculados con el sector:

- Representantes de industrias.
- Asociaciones industriales.
- Proveedores.
- Técnicos y científicos independientes.
- Representantes de Entidades de Control.

Se llevó a cabo un primer informe que se distribuyó entre los diferentes agentes citados y en el que se describían, como contenidos principales:

Antecedentes y objetivos de la Guía a elaborar.

Índice de la Guía.

Resumen del documento “Integrated Pollution Prevention and Control. Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics. Draft April 2004”.

Con posterioridad, se convocó a todos los asistentes a una reunión de trabajo para analizar y debatir el contenido de ese primer informe. Los comentarios recibidos se tuvieron en cuenta tanto para el trabajo desarrollado directamente con las empresas como para la elaboración del borrador de la Guía.

El primer borrador de la Guía, y siguientes, fueron nuevamente puestos en conocimiento de los agentes vinculados al sector, llevándose a cabo con posterioridad otra reunión de trabajo en la que se abordaron los diversos contenidos del borrador. Todos los comentarios y aspectos debatidos fueron analizados y tenidos en cuenta en la elaboración del documento final.

Por ello, queremos poner de manifiesto que la participación de los diversos agentes que conforman el sector ha sido importante y sus aportaciones, en mayor o menor medida, quedan recogidas en este documento.

## 7.2 LEGISLACIÓN AMBIENTAL APLICABLE POR CCAA

## LISTADO DE LEGISLACIÓN MEDIOAMBIENTAL POR COMUNIDADES AUTÓNOMAS

## • LEGALIZACIÓN ACTIVIDADES

TÍTULO	PUBLICACIÓN
<b>GALICIA</b>	
ORDEN de 31 de mayo de 1991, sobre trámite de visitas de comprobación e verificación de actividades clasificadas.	DOG N° 106, 05.06.91
<b>PRINCIPADO DE ASTURIAS</b>	
No tiene legislación autonómica.	
<b>CANTABRIA</b>	
DECRETO 9/2004, de 5 de febrero, por el que se designa el órgano competente para otorgar la autorización ambiental integrada y se crea la Comisión de Prevención y Control Integrado de la Contaminación.	BOC N° 40, 27.02.04
<b>PAÍS VASCO</b>	
LEY 3/1998, de 27 de febrero, general de protección del medio ambiente del País Vasco.	B.O.P.V. de 27.03.98
DECRETO 165/1999, de 9 de marzo, por el que se establece la relación de actividades exentas de la obtención de la licencia de actividad prevista en la Ley 3/1998, de 27 de febrero, General de Protección del Medio Ambiente del País Vasco.	B.O.P.V. de 26.03.99
DECRETO 5/1996, por la que se aprueba el Reglamento Regulador de Establecimientos Industriales de la Comunidad Autónoma de Euskadi y el régimen para su instalación, ampliación y traslado.	B.O.P.V. de 07.02.96
<b>COMUNIDAD FORAL DE NAVARRA</b>	
DECRETO FORAL 32/1990, de 15 de febrero, del Gobierno de Navarra, por el que se aprueba el reglamento de control de actividades clasificadas para la protección del medio ambiente.	BON N° 27 02.03.90
LEY FORAL 4/2005, de 22 de marzo, de intervención para la protección ambiental.	BOE N° 108, 06.05.05
<b>LA RIOJA</b>	
LEY 5/2002, de 8 de octubre, de Protección del Medio Ambiente de La Rioja.	BOR N° 124, 12.10.02
LEY 10/2003, de 19 de diciembre, de Medidas Fiscales y Administrativas para el año 2004 (en su art. 30 modifica a la Ley 5/2002).	BOR N° 160, 3.12.03
<b>ARAGÓN</b>	
ORDEN de 28 de noviembre de 1986, del Departamento de Urbanismo, Obras Públicas y Transportes, sobre documentación que acompaña a la solicitud de licencia para ejercicio de actividades sometidas al Reglamento de Actividades Molestas, Insalubres, Nocivas y Peligrosas y regulación del trámite de visita de comprobación para el ejercicio de tales actividades.	BOA N° 125, 12.12.86
DECRETO 109/1986, de 14 de noviembre, de la Diputación General de Aragón, por el que se regula la intervención de la Diputación General de Aragón en materia de actividades molestas, insalubres, nocivas y peligrosas.	BOA N° 117, 24.11.86
<b>CATALUÑA</b>	
LEY 3/1998, de 27 de febrero, de la intervención integral de la Administración ambiental.	DOGC N° 2598, 13.03.98



TÍTULO	PUBLICACIÓN
LEY 1/1999, de 30 de marzo, de modificación de la disposición final cuarta de la Ley 3/1998, de 27 de febrero, de la intervención integral de la Administración ambiental.	DOGC Nº 2861, 06.04.99
LEY 13/2001, de 13 de julio, de modificación de la Ley 3/1998, de 27 de febrero, de la intervención integral de la Administración ambiental.	DOGC Nº 3437, 27.07.01
DECRETO 136/1999, de 18 de mayo, por el que se aprueba el Reglamento general que desarrolla de la Ley 3/1998, de 27 de febrero, de la intervención integral de la Administración ambiental.	DOGC Nº 2894, 21.05.99
DECRETO 143/2003, de 10 de junio, de modificación del Decreto 136/1999, de 18 de mayo, por el que se aprueba el Reglamento general que desarrolla de la Ley 3/1998, de 27 de febrero, de la intervención integral de la Administración ambiental.	DOGC Nº 3911, 25.06.03
LEY 4/2004, de 1 de julio, reguladora del proceso de adecuación de las actividades con incidencia ambiental.	DOGC Nº 4167, 05.07.04
DECRETO 50/2005, de 29 de marzo, por el que se desarrolla la LEY 4/2004, de 1 de julio.	DOGC Nº 4353, 31.03.05
<b>ISLAS BALEARES</b>	
No dispone de legislación autonómica.	-
<b>COMUNIDAD VALENCIANA</b>	
LEY 3/89, de 2 de mayo de actividades calificadas.	DOGV Nº 1057, 04.05.89
DECRETO 54/1990, de 26 de marzo, del Consell de la Generalitat Valenciana, por el que se aprueba el Nomenclátor de actividades molestas, insalubres, nocivas y peligrosas, en cumplimiento de lo establecido en el artículo 1 de la Ley 3/1989, de 2 de mayo, sobre actividades calificadas.	DOGV Nº 1288, 20.04.90
DECRETO 111/1993, de 19 de julio, del Gobierno Valenciano, relativo a la composición de las comisiones de calificación de actividades.	DOGV Nº 2078, 29.07.93
DECRETO 43/1998, de 31 de marzo, del Gobierno Valenciano, relativo a la composición de las comisiones provinciales de calificación de actividades.	DOGV Nº 3224, 17.04.98
<b>REGIÓN DE MURCIA</b>	
RESOLUCIÓN de 28 de mayo de 2003, por la que se ordena la nueva publicación del texto íntegro del Decreto n.º 47/2003, de 16 de mayo, por el que se aprueba el reglamento del Registro de Establecimientos Industriales de la Región de Murcia.	BORM Nº 128, 05.06.03
RESOLUCIÓN de 22 de septiembre de 2003, de la Dirección General de Industria, Energía y Minas, por la que se aprueban los modelos de los impresos del Registro de Establecimientos Industriales de la Región de Murcia, creado por el Decreto 47/2003 de 16 de mayo.	BORM Nº 257, 06.11.03
<b>ANDALUCÍA</b>	
LEY 7/1994, de 18 de mayo, de protección ambiental.	BOJA Nº 79, 31.05.94
<b>CANARIAS</b>	
LEY 1/1998, de 8 de enero, de Régimen Jurídico de los Espectáculos Públicos y Actividades Clasificadas.	BOC Nº 6, 14.01.98
<b>EXTREMADURA</b>	
No dispone de legislación autonómica.	
<b>CASTILLA Y LEÓN</b>	
LEY 5/1993, de 21 de octubre, de Actividades Clasificadas (Incluye art. 3.1 y 5.1 modificados por la Ley de Equipamientos Comerciales).	BOCyL 29.10.93

TÍTULO	PUBLICACIÓN
DECRETO 159/1994, de 14 de julio, por el que se aprueba el Reglamento para la aplicación de la Ley de Actividades Clasificadas.	BOCyL 20.07.94
ORDEN de 4 de marzo de 1997, de la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, por la que se designa al personal encargado de realizar las funciones de inspección de las Actividades Clasificadas.	BOCyL 19.03.97
DECRETO 66/1998, de 26 de marzo, por el que se modifica parcialmente el Decreto 159/1994, por el que se aprueba el Reglamento de aplicación de la Ley de Actividades Clasificadas.	BOCyL 30.03.98
DECRETO 146/2001, de 17 de mayo, por el que se modifica parcialmente el Decreto 159/1994, de 14 de julio, por el que se aprueba el Reglamento para la aplicación de la Ley de Actividades Clasificadas.	BOCyL 30.05.01
LEY 11/2003, de 8 de abril, de prevención ambiental de Castilla y León.	BOCyL 14.04.03
ORDEN MAM/1673/2004, de 26 de octubre, por la que se designa al personal encargado de realizar las funciones de inspección de las actividades e instalaciones sometidas al régimen de autorización ambiental, licencia ambiental y comunicación.	BOCyL 12.11.04
<b>CASTILLA LA MANCHA</b>	
DECRETO 79/86, de 11 de julio, sobre servicios y funciones en materia de actividades molestas, insalubres, nocivas y peligrosas.	DOCM de 29.07.86
<b>COMUNIDAD DE MADRID</b>	
ORDEN 581/2003, de 18 de marzo, de la Consejería de Medio Ambiente, por la que se desarrolla la regulación de la Tasa de Autorización Ambiental Integrada.	BOCM. Nº 84, 09.04.03
<b>CEUTA</b>	
REAL DECRETO 2505/1996, de 5 de diciembre, sobre traspaso de funciones y servicios de la Administración del Estado a la Ciudad de Ceuta en materia de actividades molestas, insalubres, nocivas y peligrosas.	BOE. 15-1-97
<b>MELILLA</b>	
No dispone de legislación autonómica	-

*Tabla 247. Listado legislación en materia de legalización actividades*

• VECTOR AGUA

TÍTULO	PUBLICACIÓN
<b>GALICIA</b>	
DECRETO 8/1999, de 21 de enero, por el que se aprueba el Reglamento de Desarrollo Legislativo del Capítulo IV de la Ley 8/1993, reguladora de la Administración Hidráulica, relativo al Canon de Saneamiento.	DOG Nº 20, 01.02.99
ORDEN de 3 de marzo de 1999, por la que se aprueban determinados modelos a los que se refiere el reglamento de desarrollo legislativo del capítulo iv de la ley 8/1993, reguladora de la administración hidráulica, relativo al canon de saneamiento.	DOG Nº 52, 16.03.99
DECRETO 265/2000, de 26 de octubre, por el que se modifica el Decreto 8/1999, de 21 de enero, por el que se aprueba el Reglamento de Desarrollo Legislativo del Capítulo IV de la Ley 8/1993, reguladora de la Administración Hidráulica, relativo al Canon de Saneamiento.	DOG Nº 218, 10.11.2000

TÍTULO	PUBLICACIÓN
LEY 8/2001, de 2 de agosto, de protección de calidad de las aguas de las rías de Galicia y de ordenación del servicio del servicio público de depuración de aguas residuales urbanas.	DOG Nº 161, 21.08.01
RESOLUCIÓN DE 9 DE OCTUBRE DE 2001 por la que se da publicidad a la conversión a euros de las tarifas vigentes del canon de saneamiento.	DOG Nº 207, 25.10.01
<b>PRINCIPADO DE ASTURIAS</b>	
LEY 1/1994, de 21 de febrero, sobre abastecimiento y saneamiento de aguas en el Principado de Asturias, modificada por LEY 18/1999, de 31 de diciembre, por la LEY 4/2000, de 30 de diciembre, por la LEY 14/2001, de 28 de diciembre, por LEY 15/2002, de 27 de diciembre y por la LEY 6/2003 de 30 de diciembre.	BOPA Nº 46, 25.02.94
DECRETO 19/1998, de 23 de abril, por el que se aprueba el Reglamento para el desarrollo de la LEY 1/1994, de 21 de febrero, de Abastecimiento y Saneamiento de Aguas en el Principado de Asturias.	BOPA Nº 102, 05.05.98
LEY DEL PRINCIPADO DE ASTURIAS 5/2002, de 3 de junio, sobre vertidos de aguas residuales industriales a los sistemas públicos de saneamiento.	BOPA Nº 137, 14.06.02
<b>CANTABRIA</b>	
DECRETO 48/1999, de 29 de abril, sobre vertidos al mar en el ámbito del litoral de la Comunidad Autónoma de Cantabria.	BOC Nº 9, 07.05.99
LEY 2/2002, de 29 de abril, de Saneamiento y Depuración de las Aguas Residuales de la Comunidad Autónoma de Cantabria.	BOC Nº 86, 07.05.02
DECRETO 104/2004, de 21 de octubre, modifica el Decreto 48/1999.	BOC Nº 212, 03.11.04
<b>PAÍS VASCO</b>	
DECRETO 196/1997, de 29 de agosto, por el que se establece el procedimiento de autorizaciones de uso en la zona de servidumbre de protección de dominio público hidráulico marítimo-terrestre y de vertido desde tierra a mar.	BOPV Nº 181, 23.09.97
LEY 3/1998, de 27 de febrero, General de Protección del Medio Ambiente del País Vasco.	BOPV Nº 59, 27.03.98
<b>COMUNIDAD FORAL DE NAVARRA</b>	
LEY FORAL 10/1988, de 29 de diciembre, de Saneamiento de las aguas residuales de Navarra.	BON Nº 159, 30.12.88
DECRETO FORAL 55/1990, de 28 de marzo, del Gobierno de Navarra, por el que se aprueban las limitaciones al vertido de aguas residuales a colectores públicos.	BON Nº 38, 28.03.90
DECRETO FORAL 82/1990, de 5 de abril, del Gobierno de Navarra, por el que se aprueba el Reglamento de Desarrollo de la Ley Foral 10/1988, de 29 de diciembre, de saneamiento de las aguas residuales de Navarra.	BON Nº 48, 20.04.90
DECRETO FORAL 191/2000, de 22 de mayo, por el que se modifica parcialmente el Reglamento de Desarrollo de la Ley Foral 10/1988, de 29 de diciembre, de saneamiento de las aguas residuales de Navarra.	BON Nº 77, 26.06.00
<b>LA RIOJA</b>	
LEY 5/2000, de 25 de octubre, de saneamiento y depuración de aguas residuales de La Rioja.	BOE Nº 273, 14.11.00
DECRETO 55/2001, de 21 de diciembre, por el que se aprueba el reglamento de desarrollo de la Ley 5/2000, de 25 de octubre, de Saneamiento y Depuración de Aguas Residuales de La Rioja.	BOLa Rioja, Nº 155, 27.12.01
<b>ARAGÓN</b>	
LEY 9/1997, de 7 de noviembre, de Saneamiento y Depuración de Aguas Residuales de la Comunidad Autónoma de Aragón.	BOA Nº 132, 14.11.97

TÍTULO	PUBLICACIÓN
RESOLUCION de 5 de diciembre de 2001, de la Dirección del Instituto Aragonés del Agua, por la que se somete a información pública el Anteproyecto de Decreto por el que se aprueba el Reglamento de los vertidos de aguas residuales a las redes municipales de alcantarillado.	BOA Nº 146, 12.12.01
<b>CATALUÑA</b>	
LEY 5/1981, de 4 de junio, sobre despliegue legislativo en materia de evacuación y tratamiento de aguas residuales.	DOGC Nº 133, 10.06.81
DECRETO 83/1996, de 5 de marzo, sobre medidas de regularización de vertidos de aguas residuales.	DOGC Nº 2.180, 11.03.96
LEY 6/99, de 12 de julio, de ordenación, gestión y tributación del agua.	DOGC Nº 2.936, 22.07.99
DECRETO 103/2000, de 6 de marzo, por el cual se aprueba el Reglamento de los tributos gestionados por la Agencia Catalana del Agua.	DOGC Nº 3.097, 13.03.00
DECRETO 130/2003, de 13 de mayo, por el cual se aprueba el Reglamento de los servicios públicos hidráulicos.	DOGC Nº 3.894, 29.05.03
DECRETO 3/2003, de 4 de noviembre, por el cual se aprueba el texto refundido de la legislación en materia de aguas de Cataluña.	DOGC Nº 4.015, 21.11.03
ORDEN MAH/22/2004, de 13 de abril, por la que se aprueban los modelos de declaración de vertido.	DOGC Nº 4.120, 27.04.04
<b>ISLAS BALEARES</b>	
No dispone de legislación autonómica.	-
<b>COMUNIDAD VALENCIANA</b>	
LEY 2/1992, de 26 de marzo, de saneamiento de las aguas residuales.	DOGV Nº 1.761, 08.04.92
DECRETO 266/1994, de 30 de diciembre, por el que se aprueba el reglamento económico financiero y tributario del canon de saneamiento.	DOGV Nº 2.418, 31.12.94
<b>REGIÓN DE MURCIA</b>	
LEY 1/1995, de 8 de marzo, de Protección del Medio Ambiente de la Región de Murcia.	BORM Nº 78, 03.04.95
DECRETO 16/1999, de 22 de abril, sobre vertidos de aguas residuales industriales al alcantarillado.	BORM Nº 97, 29.04.99
LEY 3/2000, de 12 de julio, de Saneamiento y Depuración de Aguas Residuales de la Región de Murcia e Implantación del Canon de Saneamiento.	BORM Nº 175, 29.07.00
<b>ANDALUCÍA</b>	
DECRETO 14/1996, de 16 de enero, por el que se aprueba el reglamento de la calidad de las aguas litorales.	BOJA Nº 19, 08.02.96
LEY 18/2003, de 29 de diciembre, por la que se aprueban medidas fiscales y administrativas.	BOJA Nº 251, 31.12.03
<b>CANARIAS</b>	
LEY 12/1990, de 26 de julio, de Aguas.	BOC Nº 94, 27.07.90
DECRETO 276/1993, de 8 de octubre, de Reglamento sancionador en materia de aguas.	BOC Nº 157, 13.12.93
DECRETO 174/1994, de 29 de julio, por el que se aprueba el Reglamento de Control de Vertidos para la Protección del Dominio Público Hidráulico.	BOC Nº 104, 24.08.94
DECRETO 86/2002, de 2 de julio, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico.	BOC Nº 108, 12.08.02
<b>EXTREMADURA</b>	

TÍTULO	PUBLICACIÓN
LEY 18/2001, de 14 de diciembre, sobre tasas y precios públicos de la Comunidad Autónoma de Extremadura.	DOE N° 147, 27.12.01
<b>CASTILLA Y LEÓN</b>	
No dispone de legislación autonómica.	
<b>CASTILLA LA MANCHA</b>	
LEY 12/2002, de 27 de junio de 2002.	DOCM N° 83, 08.07.02
<b>COMUNIDAD DE MADRID</b>	
LEY 17/1984, de 20 de diciembre, reguladora del abastecimiento y saneamiento de agua en la Comunidad de Madrid.	BOCM N° 298, 07.02.85
DECRETO 137/1985, de 20 de diciembre, reglamento sobre régimen económico financiero del abastecimiento y saneamiento del agua.	BOCMde 11.01.86
LEY 10/1993, de 26 de octubre, sobre vertidos líquidos industriales al sistema integral de saneamiento.	BOCM de 12.11.93
DECRETO 40/1994, de 21 de abril, por el que se aprueban los modelos de documentos a los que hace referencia la Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre vertidos líquidos industriales al sistema integral de saneamiento.	BOCM de 16.05.94
DECRETO 62/1994, de 16 de junio, por el que se establecen normas complementarias para la caracterización de los vertidos líquidos industriales al sistema integral de saneamiento.	BOCM de 05.07.94
DECRETO 154/1997, de 13 de noviembre, sobre normas complementarias para la valoración de la contaminación y aplicación de tarifas por depuración de aguas residuales.	BOCM de 27.11.97
DECRETO 170/1998, de 1 de octubre, sobre gestión de las infraestructuras de saneamiento de aguas residuales de la comunidad de Madrid.	BOCM N° 40, 17.02.99
DECRETO 193/2002, de 19 de diciembre, por el que se aprueban las tarifas máximas de los servicios de aducción, distribución, depuración, alcantarillado y agua residual reutilizable prestados por el Canal de Isabel II, en el ámbito de la Comunidad de Madrid.	BOCM de 23.12.02
ORDEN 2047/2003, de 29 de diciembre, de la Consejería de Presidencia, por la que se aprueba la modificación de las tarifas de los servicios de abastecimiento, saneamiento y agua residual reutilizable prestados por el Canal de Isabel II.	BOCM de 31.12.03
DECRETO 57/2005, de 30 de junio, por el que se revisan los Anexos de la Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre vertidos líquidos industriales al Sistema Integral de Saneamiento.	BOCM de 06.07.05
<b>CEUTA</b>	
No dispone de legislación autonómica.	
<b>MELILLA</b>	
No dispone de legislación autonómica.	

**Tabla 248. Listado legislación en materia de aguas**

#### • VECTOR RESIDUOS

TÍTULO	PUBLICACIÓN
<b>GALICIA</b>	
DECRETO 154/1998, de 28 de mayo, por el que se publica el Catálogo de Residuos de Galicia.	DOG N° 107, 05.06.98
DECRETO 263/1998, de 10 de septiembre, por lo que se regula la autorización y se crea el Registro de Productores y Gestores de Residuos Peligrosos.	DOG N° 190, 30.09.98

TÍTULO	PUBLICACIÓN
DECRETO 298/2000, de 7 de diciembre, por lo que se regula la autorización y notificación de productor y gestor de residuos de Galicia y se crea el Registro General de productores y gestores.	DOG Nº 4, 05.01.01
ORDEN DE 11 DE MAYO DE 2001, por la que se regula el contenido básico de los estudios de minimización de producción.	DOG Nº 97, 22.05.01
RESOLUCIÓN DE 21 DE NOVIEMBRE DE 2001, por la que se acuerda hacer pública el Plan de Gestión de Residuos Industriales y Suelos Contaminados de Galicia.	DOG Nº 243, 18.12.01
DECRETO 221/2003, por lo que se establece un régimen simplificado para el control en los traslados de residuos peligrosos producidos por pequeños productores de residuos.	DOG Nº 76, 21.04.03
<b>PRINCIPADO DE ASTURIAS</b>	
No dispone de legislación autonómica.	
<b>CANTABRIA</b>	
DECRETO 42/2001, de 17 de mayo, por el que se crea y regula el Registro de Pequeños Productores de Residuos Peligrosos en el ámbito de la Comunidad Autónoma de Cantabria.	BOC Nº 116, 18.06.01
ORDEN 28/05/2001, por la que se regula el contenido mínimo de los Estudios de Minimización de Residuos Peligrosos.	BOC Nº 114, 14.06.01
<b>PAÍS VASCO</b>	
LEY 3/1998, de 27 de febrero, General de Protección del Medio Ambiente del País Vasco.	BOPV Nº 59, 27.03.98
<b>COMUNIDAD FORAL DE NAVARRA</b>	
DECRETO FORAL 312/1993, de 13 de octubre, del Gobierno de Navarra, por el que se aprueba el Registro de Pequeños Productores de Residuos Tóxicos y Peligrosos.	BON Nº 130, 25.10.93
LEY FORAL 13/1994, de 20 de septiembre, de Gestión de los residuos especiales.	BON Nº 118, 30.09.94
<b>LA RIOJA</b>	
DECRETO 86/1990, de 11 de octubre, de asignación de competencias en materia de autorizaciones para la producción y gestión de residuos tóxicos peligrosos.	BO La Rioja Nº 126, 16.10.90
<b>ARAGÓN</b>	
ORDEN de 14 de marzo de 1995, del Departamento de Medio Ambiente, por la que se regula el procedimiento de inscripción en el Registro de Pequeños Productores de Residuos Tóxicos y Peligrosos de la Comunidad Autónoma de Aragón.	BOA Nº 38, 31.03.95
<b>CATALUÑA</b>	
LEY 6/1993, de 15 de julio, reguladora de residuos.	DOGC Nº 1.776, 28.07.93
DECRETO 34/1996, de 9 de enero, aprueba el Catálogo de Residuos de Cataluña.	DOGC Nº 2.166, 09.02.92
DECRETO 92/1999, de 6 de abril, modifica el Decreto 34/1996.	DOGC Nº 2.865, 12.04.99
DECRETO 93/1999, de 6 de abril, procedimientos de gestión de residuos.	DOGC Nº 2.865, 12.04.99
LEY 15/2003, de 13 de julio, modificación de la Ley 6/93.	DOGC Nº 3.915, 01.07.03
LEY 16/2003, de 13 de julio, canon sobre la disposición de residuos.	DOGC Nº 3.915, 01.07.03
<b>ISLAS BALEARES</b>	
DECRETO 36/1998, de 13 de marzo, por el cual se crea el Registro de Pequeños Productores de Residuos Tóxicos y Peligrosos.	BOCAIB Nº 41, 26.03.98
<b>COMUNIDAD VALENCIANA</b>	
ORDEN 12 de marzo de 1998, se crea y regula el registro de pequeños productores de residuos tóxicos y peligrosos.	DOGV Nº 224, 17.04.98



TÍTULO	PUBLICACIÓN
LEY 10/2000, de 12 de diciembre, de residuos.	DOGV Nº 3.898, 15.12.00
<b>REGIÓN DE MURCIA</b>	
No dispone de legislación autonómica.	
<b>ANDALUCÍA</b>	
DECRETO 283/1995, de 21 de noviembre, por el que se aprueba el reglamento de residuos de la comunidad autónoma de Andalucía.	BOJA Nº 161, 19.12.95
<b>CANARIAS</b>	
LEY 1/1999, de 29 de enero, de Residuos.	BOC Nº 16, 05.02.99
DECRETO 51/1995, de 24 de marzo, por el que se crea y regula el registro de pequeños productores de residuos tóxicos y peligrosos.	BOC Nº 49, 21.04.95
<b>EXTREMADURA</b>	
DECRETO 133/1996, de 3 de septiembre, por el que se crea el registro de Pequeños Productores de Residuos Tóxicos y Peligrosos, y se dictan normas para minimizar la generación de residuos procedentes de automoción y aceites usados.	DOE Nº 105, 10.09.96
<b>CASTILLA Y LEÓN</b>	
ORDEN de 19 de mayo de 1997, de la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, por la que se regulan los documentos de control y seguimiento a emplear en la recogida de residuos tóxicos y peligrosos procedentes de pequeños productores.	BOCyL Nº 105, 04.06.97
ORDEN DE 19 DE MAYO DE 1992, por la que se regula el sistema de concesión de autorizaciones para realizar operaciones de recogida, transporte y almacenamiento de aceites usados.	BOCyL de 29.05.92
DECRETO 180/1994, de 4 de agosto, de creación del Registro de Pequeños Productores de Residuos Tóxicos y Peligrosos.	BOCyL de 09.08.94
ORDEN DE 19 DE MAYO DE 1997, sobre documentos a emplear en la recogida de residuos tóxicos y peligrosos.	BOCyL de 04.06.97
<b>CASTILLA LA MANCHA</b>	
DECRETO 51/1990, de 24 de abril, sobre asignación de competencias en materia de residuos tóxicos y peligrosos.	DOCM Nº 31, 09.05.90
LEY 11/2000, de 26 de diciembre, del impuesto sobre determinadas actividades que inciden sobre el medio ambiente.	DOCM Nº 131, 29.12.00
DECRETO 158/2001, de 5 de junio, por el que se aprueba el plan regional de residuos peligrosos de Castilla la Mancha.	DOCM Nº 81, 19.07.01
ORDEN de 21 de enero de 2003, por la que se regulan las normas técnicas específicas que deben cumplir los almacenes y las instalaciones de transferencia de residuos tóxicos.	DOCM Nº 14, 03.02.03
ORDEN de 5 de marzo de 2003, por la que se regula el contenido básico de los estudios de minimización de la producción de residuos peligrosos.	DOCM Nº 34, 16.03.01
<b>COMUNIDAD DE MADRID</b>	
DECRETO 4/1991, de 10 de enero, registro de pequeños productores de residuos tóxicos y peligrosos.	BOCM Nº 29, 04.02.91
ORDEN 2029/2000, de 26 de mayo, del Consejero de Medio Ambiente, por la que se regulan los impresos a cumplimentar en la entrega de pequeñas cantidades del mismo tipo de residuo.	BOCM de 05.06.00
ACUERDO DE 25 DE OCTUBRE DE 2001, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Plan Regional de Actuación en materia de Suelos Contaminados de la Comunidad de Madrid.	BOCM Nº 283, 28.11.01
LEY 5/2003, de 20 de marzo, de residuos.	BOCM Nº 76, 31.03.03
LEY 6/2003, de 20 de marzo, del Impuesto sobre Depósito de residuos.	BOCM Nº 76, 31.03.03



TÍTULO	PUBLICACIÓN
ORDEN 1095/2003, de 19 de mayo, del Consejero de Medio Ambiente, por la que se desarrolla la regulación de las tasas por autorización para la producción y gestión de residuos, excluido el transporte, tasa por autorizaciones en materia de transporte de residuos peligrosos y tasa por inscripción en los registros de gestores, productores, transportistas y entidades de control ambiental.	BOCM Nº 131, 04.06.03
<b>CEUTA</b>	
No dispone de legislación autonómica.	
<b>MELILLA</b>	
No dispone de legislación autonómica.	

**Tabla 249. Listado legislación en materia de residuos**

### • VECTOR ATMÓSFERA Y RUIDO

TÍTULO	PUBLICACIÓN
<b>GALICIA</b>	
LEY 12/1995, de 29 de diciembre, del Impuesto sobre Contaminación Atmosférica.	BOE de 09.05.95
LEY 7/1997, de 11 de agosto, sobre protección contra la contaminación acústica.	DOG Nº 159, 20.08.97
DECRETO 150/1999, de 7 de mayo, Reglamento de protección contra contaminación acústica.	DOG Nº 100, 27.05.99
DECRETO 29/2000, de 20 de enero, por lo que se aprueba el Reglamento de impuesto sobre la contaminación atmosférica.	DOG Nº 34, 18.02.00
DECRETO 320/2002, de 7 de noviembre, se aprueba el Reglamento que establece las ordenanzas tipo sobre protección contra contaminación acústica.	DOG Nº 230, 28.11.02
LEY 8/2002, de 18 de diciembre, de protección del ambiente atmosférico de Galicia.	BOE Nº 18, 21.01.03
<b>PRINCIPADO DE ASTURIAS</b>	
No dispone de legislación autonómica.	
<b>CANTABRIA</b>	
No dispone de legislación autonómica.	
<b>PAÍS VASCO</b>	
No dispone de legislación autonómica.	
<b>COMUNIDAD FORAL DE NAVARRA</b>	
DECRETO FORAL 48/1987, de 26 de Febrero, por el que se establecen las condiciones que deberán cumplir las actividades molestas para las personas por sus niveles sónicos o de vibraciones.	BON Nº 29, 09.03.89
ORDEN FORAL DE 20 DE AGOSTO DE 1987, del Consejero de Sanidad y Bienestar Social, por el que se establecen determinadas medidas previas para la elaboración de un Plan de Control de Ruidos y Vibraciones.	BON de 26.08.87
DECRETO FLORAL 135/1989, de 8 de junio, sobre condiciones técnicas a cumplir por las industrias y demás que puedan ser causa de molestias a personas por ser emisoras de ruidos o vibraciones.	BON Nº 76, 19.06.89
DECRETO FLORAL 6/2002, de 14 de enero, por el que se establecen las condiciones aplicables a la implantación y funcionamiento de las actividades susceptibles de emitir contaminantes a la atmósfera.	BON Nº 31, 11.03.02
<b>LA RIOJA</b>	
No dispone de legislación autonómica.	

TÍTULO	PUBLICACIÓN
<b>ARAGÓN</b>	
DECRETO 25/1999, de 23 de marzo, del Gobierno de Aragón, por el que se regula el contenido de los informes de los organismos de control sobre contaminación atmosférica, en la Comunidad Autónoma de Aragón.	BOA Nº 40, 07.04.99
ORDEN de 17 de enero de 2001, del Departamento de Medio Ambiente, por la que se modifica la Orden de 15 de junio de 1994, del Departamento de Medio Ambiente, por la que se establecen los modelos de libro registro de las emisiones contaminantes a la atmósfera en los procesos industriales y libro registro de las emisiones contaminantes a la atmósfera en las instalaciones de combustión.	BOA Nº 16, 07.02.01
<b>CATALUÑA</b>	
LEY 22/1983, de 21 de noviembre, de protección del ambiente atmosférico.	DOGC Nº 385, 30.11.83
DECRETO 322/1987, de 23 de diciembre, que desarrolla la Ley 22/1983.	DOGC Nº 919, 25.11.87
LEY 7/1989, de 7 de juny, modifica la Ley 22/83.	DOGC Nº 1.153, 09.06.89
LEY 6/1996, de 18 de junio, modifica la Ley 22/83.	DOGC Nº 2.223, 28.06.96
DECRETO 319/1998, de 15 de diciembre, límites de emisión para instalaciones industriales de combustión de potencia térmica inferior a 50 MW e instalaciones de cogeneración.	DOGC Nº 2.816, 29.01.99
LEY 16/2002, de 28 de junio, de protección contra la contaminación acústica.	DOGC Nº 3.675, 11.07.02
<b>ISLAS BALEARES</b>	
Ley 16/2000, de 27 de diciembre, de medidas tributarias.	BOIB Nº 159, 30.12.00
DECRETO 20/1987, sobre ruido y vibraciones.	BOIB de 30.04.87
<b>COMUNIDAD VALENCIANA</b>	
LEY 7/2002, de 3 de diciembre, de protección contra la contaminación acústica.	DOGV Nº 4.394, 09.12.02
<b>REGIÓN DE MURCIA</b>	
DECRETO 36/1992, de 9 de abril, sobre gestión de la Red Regional de Vigilancia y Previsión de la Contaminación Atmosférica.	BORM de 16.05.92
DECRETO 48/1998, de 30 de julio, normas sobre protección del medio ambiente frente al ruido.	BORM Nº 180, 06.08.98
<b>ANDALUCÍA</b>	
DECRETO 74/1996, de 20 de febrero, protección del medio ambiente. reglamento de la calidad del aire.	BOJA Nº 30, 07.03.96
ORDEN 23 de febrero de 1996, que desarrolla el Decreto 74/1996, que aprueba el Reglamento de Calidad del Aire, en materia de medición, evaluación y valoración de ruidos y vibraciones.	BOJA de 07.03.96
ORDEN de 3 de septiembre de 1998, por la que se aprueba el modelo tipo de ordenanza municipal de protección del medio ambiente contra ruidos y vibraciones.	BOJA Nº 105, 17.09.98
DECRETO 12/1999, de 26 enero, por el que se regulan las Entidades Colaboradoras de la Consejería de Medio Ambiente en materia de Protección Ambiental.	BOJA de 27.02.99.
<b>CANARIAS</b>	
ORDENANZA MUNICIPAL de Protección del Medioambiente contra la Emisión de Ruidos y Vibraciones.	BOP de 19.06.95
<b>EXTREMADURA</b>	
DECRETO 19/1997, de 4 de febrero. Reglamentación de ruidos y vibraciones. Deroga Decreto 8 enero 1991.	DOE Nº 18, 11.02.97

TÍTULO	PUBLICACIÓN
<b>CASTILLA Y LEÓN</b>	
DECRETO 3/1995, de 12 de enero, por el que se establecen las condiciones que deberán cumplir las actividades clasificadas, por sus niveles sonoros o de vibraciones.	BOCyL de 17.01.95
ACUERDO de 22 de agosto de 2002, de la Junta de Castilla y León, por el que se aprueba la Estrategia de Control de la Calidad del Aire de Castilla y León 2001-2010.	BOCyL de 28-08-02
<b>CASTILLA LA MANCHA</b>	
ORDEN 30 de abril de 2002, por la que se regula el trámite de notificación y determinados aspectos de la actuación de los organismos de control autorizados en el ámbito de calidad ambiental, área de atmósfera.	DOCM N° 61, 20.05.02
RESOLUCIÓN 23 de abril de 2002, por la que se aprueba el modelo tipo de ordenanza municipal sobre normas de protección acústica.	DOCM N° 54, 03.05.02
<b>COMUNIDAD DE MADRID</b>	
DECRETO 78/1999, de 27 de mayo, por el que se regula el régimen de protección contra la contaminación acústica de la comunidad de Madrid.	BOCM N°154, 01.07.99
RESOLUCIÓN de 14 de marzo de 2003, por la que se regulan determinados aspectos de actuación de los organismos de control autorizados en el campo reglamentario de la calidad ambiental, área atmósfera, en la Comunidad de Madrid.	BOCM N° 85, 10.04.03
RESOLUCIÓN de 3 de junio de 2003, por la que se regulan determinados aspectos de actuación de los organismos de control autorizados en el campo reglamentario de la calidad ambiental, área atmósfera, en la Comunidad de Madrid.	BOCM N° 142, 17.06.03
<b>CEUTA</b>	
No dispone de legislación autonómica.	
<b>MELILLA</b>	
No dispone de legislación autonómica.	

*Tabla 250. Listado legislación en materia de atmósfera y ruido*

## LISTADO DE LEGISLACIÓN MEDIOAMBIENTAL ESTATAL

### • LEGALIZACIÓN ACTIVIDADES

TÍTULO	PUBLICACIÓN
DECRETO 2414/1961, de 30 de noviembre, que aprueba el Reglamento de actividades molestas, insalubres, nocivas y peligrosas.	BOE N° 292, 07.12.61
DECRETO 3494/1964, de 5 de noviembre, por el que modifican determinados artículos del Reglamento de Actividades Molestas, Insalubres, Nocivas y Peligrosas.	BOE N° 267, 06.11.64
ORDEN de 15 de marzo de 1963, sobre las Industrias Molestas, Insalubres, Nocivas y Peligrosas sobre las Instrucciones complementarias del Reglamento regulador.	BOE N° 79, 02.04.63
LEY 16/2002 de 1 de julio de Prevención y Control integrados de la Contaminación (IPPC).	BOE N° 157, 02.07.02

*Tabla 251. Listado legislación estatal en materia legalización actividades*

## • VECTOR AGUA

TÍTULO	PUBLICACIÓN
REAL DECRETO 849/86, de 11 de abril, Reglamento del Dominio Público Hidráulico (RDPH).	BOE Nº 103, 30.04.86
REAL DECRETO 1315/92, de 30 de octubre, modificación parcial del R D 849/86 (RDPH) y la Ley de aguas.	BOE Nº 288, 01.12.92
REAL DECRETO 419/93, actualiza el importe de las sanciones establecidas en el artículo 109.1 de la ley 29/85, de 2/08/85, reguladora, y modifica determinados artículos del RDPH, aprobado por RD 849/86.	BOE Nº 89, 14.04.93
REAL DECRETO 484/1995, de 7 de abril, medidas de regularización y control de vertidos.	BOE Nº 95, 21.04.95
REAL DECRETO 995/2000, de 2 de junio, modificación del RDPH, aprobado por RD 849/86 de 11 de abril, por el cual se fijan objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes.	BOE Nº 147, 20.06.00
REAL DECRETO 1/2001, de 20 de julio, se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas. Corrección de errores ( BOE 287 30/11/01). Deroga la Ley 46/1999 y la Ley 29/1985 de aguas.	BOE Nº 176, 24.07.01
REAL DECRETO 606/2003, de 23 de mayo, se modifica el RD 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el RDPH, que desarrolla los títulos preliminar I, IV, V, VI, VII de la ley 29/1985 de 2 de agosto, de aguas.	BOE Nº 135, 06.06.03
ORDEN MAM/1873/2004, de 2 de junio, por la que se aprueban los modelos oficiales para la declaración de vertido y se desarrollan determinados aspectos relativos a la autorización de vertido y liquidación del canon de control de vertidos regulados en el RD 606/2003.	BOE Nº 147, 18.06.04

*Tabla 252. Listado legislación estatal en materia de aguas*

## • VECTOR RESIDUOS

TÍTULO	PUBLICACIÓN
ORDEN 13 de junio de 1990, modifica el apartado decimosexto, 2 y el Anexo II de la Orden 28/2/89 por la que se regula la Gestión de Aceites Usados.	BOE Nº 148, 21.06.90
REAL DECRETO 45/1996, de 19 de enero, por el que se regulan diversos aspectos relacionados con las pilas y acumuladores que contengan materias peligrosas.	BOE Nº 48, 24.02.96
REAL DECRETO 952/1997, de 20 de junio, modificación parcial del Reglamento 833/1988 para la ejecución de la Ley 20/1986, de 14 de mayo, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos.	BOE Nº 160, 05.07.97
LEY 11/97, de 24 de abril, ley de envases y residuos de envases.	BOE Nº 99, 25.04.97
REAL DECRETO 782/1998, de 30 de abril, se aprueba el Reglamento para el desarrollo de la Ley 11/1997 de envases y residuos de envases.	BOE Nº 104, 01.05.98
LEY 10/98, de residuos.	BOE Nº 96, 22.04.98
ORDEN MAM/304/2002, de 8 de febrero, publicación de las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos.	BOE Nº 43, 19.02.02
REAL DECRETO 1383/2002, de 20 de diciembre, sobre la gestión de vehículos al final de su vida útil. Limitación uso Cr <sup>6+</sup> en los recubrimientos.	BOE Nº 3, 03.01.02

*Tabla 253. Listado legislación estatal en materia de residuos*

### • VECTOR ATMÓSFERA Y RUIDO

TÍTULO	PUBLICACIÓN
LEY 38/1972, de 22 de diciembre, protección del ambiente atmosférico.	BOE Nº 308-309, 26.12.72
REAL DECRETO 833/1975, de 6 de febrero, despliegue y desarrollo de la ley 38/72 (protección del ambiente atmosférico).	BOE Nº 96, 22.04.75
REAL DECRETO 547/1979, modifica el anexo IV del RD 833/1975.	BOE Nº 71, 23.0.3.1979
ORDEN del MIE, de 18 de octubre, prevención y corrección de la contaminación atmosférica.	BOE Nº 290, 03.12.76
REAL DECRETO 717/1987, de 27 de mayo, que establece valores de calidad para el dióxido de nitrógeno y el plomo.	BOE Nº 135, 06.06.87
REAL DECRETO 117/2003, de 18 de julio, Sobre limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades.	BOE Nº 189, 08.08.97
LEY 37/2003, de 17 de noviembre, de ruido.	BOE Nº 276, 18.11.03

*Tabla 254. Listado de legislación estatal en materia de atmósfera y ruido*

### • VECTOR SUELO

TÍTULO	PUBLICACIÓN
REAL DECRETO 9/2005, de 14 de enero, se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración.	BOE Nº 15, 18.01.05

*Tabla 255. Listado legislación estatal en materia de suelos*

## LISTADO DE LEGISLACIÓN MEDIOAMBIENTAL EUROPEA

### • LEGALIZACIÓN ACTIVIDADES

TÍTULO	PUBLICACIÓN
DIRECTIVA 96/61/CE DEL CONSEJO, de 24 de setiembre de 1996, relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación.	DOCE 257 L, 10.10.96
DECISIÓN DE LA COMISIÓN DE 17 DE JULIO DE 2000 relativa a la realización de un inventario europeo de contaminantes (EPER) con arreglo al artículo 15 de la Directiva 96/61/CE del Consejo relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación (IPPC).	DOCE L 192/36, 28.07.00

*Tabla 256. Listado legislación europea en materia legalización actividades*

### VECTOR AGUA

TÍTULO	PUBLICACIÓN
DIRECTIVA 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000, por el que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.	DOCE Nº L327, 22.10.00
DECISIÓN NÚM. 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de noviembre de 2001, por el que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.	DOCE Nº L331, 15.12.01

TÍTULO	PUBLICACIÓN
POSICIÓN COMÚN (CE) Nº 41/1999, de 22 de octubre de 1999, aprobada por el Consejo de conformidad con el procedimiento establecido en el artículo 251 del Tratado constitutivo de la Comunidad Europea, con vistas a la adopción de una Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.	DOCE Nº C343, 30.11.99
PROPUESTA MODIFICADA DE DIRECTIVA del Consejo por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas COM/98/0076 final - SYN 97/0067.	DOCE del 07.04.98
DIRECTIVA 83/513/CEE DEL CONSEJO, de 26 de septiembre de 1983, relativa a los valores límite y a los objetivos de calidad para los vertidos de cadmio.	DOCE del 24.10.85
RESOLUCIÓN DEL PARLAMENTO EUROPEO DE 7 DE MAYO DE 2001, que contiene el texto conjunto, aprobado por el Comité de Conciliación, de la Directiva que establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.	DOCE Nº 135, 07.05.01

*Tabla 257. Listado legislación europea en materia de aguas*

## • VECTOR RESIDUOS

TÍTULO	PUBLICACIÓN
DIRECTIVA 2004/12/CE, DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO, de 11 de febrero de 2004, por la que se modifica la Directiva 94/62/CE relativa a los envases y residuos de envases.	DOCE Nº L47, 18.02.04
DECISIÓN DE LA COMISIÓN, de 27 de febrero de 2003, por la que se establecen las normas de codificación de los componentes y materiales para vehículos en aplicación de la Directiva 2000/53/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a los vehículos al final de su vida útil.	DOCE Nº L53, 28.02.03
DECISIÓN DE LA COMISIÓN, de 16 de enero de 2001, que modifica la Decisión 2000/532/CE, y en la que se recoge la nueva redacción de la lista / catálogo de residuos.	DOCE Nº L47, 16.02.01
DIRECTIVA 99/31/CE DEL CONSEJO, de 26 de abril de 1999, relativa al vertido de residuos.	DOCE Nº 181, 16.07.99

*Tabla 258. Listado legislación europea en materia de residuos*

## • VECTOR ATMÓSFERA Y RUIDO

TÍTULO	PUBLICACIÓN
DIRECTIVA DEL CONSEJO 1999/30/CE, de 22 de abril, valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente.	DOCE Nº L163, 29.06.99
DIRECTIVA 1999/13/CE, de 11 de marzo, de limitación de las emisiones de compuestos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones.	DOCE Nº 185, 29.03.99
DIRECTIVA DEL CONSEJO 1996/62/CE, de 27 septiembre, para la evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente.	DOCE Nº L296, 21.11.96
DECISIÓN DE LA COMISIÓN 2004/224/CE, de 20 de febrero, que establece las medidas para la presentación de información sobre los planes o programas previstos en Directiva 96/62/CE, de 27 de septiembre de 1996, en relación con los valores límite de determinados contaminantes del aire ambiente.	DOCE Nº L68, 06.03.04

TÍTULO	PUBLICACIÓN
DECISIÓN DEL CONSEJO 2004/259/CE, de 19 de febrero, celebración, en nombre de la Comunidad Europea, del Protocolo, de 24 de junio de 1998, del Convenio de 1979 sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia provocada por contaminantes orgánicos persistentes.	DOCE Nº L81, 19.03.04
DECISIÓN DE LA COMISIÓN 2001/744/CE, de 17 de octubre, que modifica el Anexo V de la Directiva 1999/30/CE, de 22 de abril de 1999, del Consejo relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente (DOCE núm. L 278, de 23 de octubre de 2001).	DOCE Nº L 278, 23.12.01
DIRECTIVA DEL CONSEJO 2004/42/CE, de 21 de abril, sobre limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices y en los productos de renovación del acabado de vehículos, que modifica la Directiva 1999/13/CE, de 11 de marzo de 1999.	DOCE Nº L143, 30.04.04
DIRECTIVA DEL CONSEJO 2000/69/CE, de 16 de noviembre, valores límite para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente.	DOCE Nº L313, 13.12.00
DIRECTIVA DEL CONSEJO 2002/49/CE, de 25 de junio, evaluación y gestión del ruido ambiental.	DOCE Nº L189, de 18.07.02
DECISIÓN 2000/479/CE, de 17 de julio de 2000, relativa a la realización de un inventario europeo de emisiones contaminantes (EPER).	DOCE Nº 192, 27.07.00

*Tabla 259. Listado legislación europea en materia de atmósfera y ruido*

### 7.3 EXISTENCIA DE ACUERDOS VOLUNTARIOS

En el momento de redacción de la presente Guía, no se dispone de información sobre la existencia de acuerdos voluntarios entre el sector y la Administración.



## 7.4 GLOSARIO

### A

**Abrillantante:** Mezcla de compuestos químicos, por lo general orgánicos, cuya adición permite dar al depósito metálico un aspecto brillante.

**Acabado:** Operación de fin de tratamiento destinado a conferir un aspecto particular. Ejemplo: pasivado, cromatizado, etc.

**Ácido:** sustancia que genera protones; en una solución acuosa, libera hidrogeniones ( $H^+$ ).

**Acomplejante:** Compuesto químico capaz de formar un ión complejo con un ión metálico.

**Activación:** Tratamiento destinado a destruir una pasivación superficial. Se activa la superficie tanto con un ácido diluido como con un compuesto alcalino.

**Adherencia:** Propiedad de un depósito de permanecer ligado a la superficie sobre a la que ha sido depositada.

**Agentes de adición o aditivos:** Compuestos químicos que, añadidos al baño, modifican las características del mismo. Ejemplo de aditivos son los humectantes, nivelantes, acomplejantes, abrillantantes, etc.

**Alcalino:** sustancia que acepta protones; en una solución acuosa, acepta hidrogeniones ( $H^+$ ).

**Aleación:** Sustancia que posee propiedades metálicas y contiene dos ó más elementos en su formulación. Un ejemplo de aleación es el latón (cobre más cinc).

**Amperio:** Unidad de intensidad de corriente.

**Anión:** Ión cargado negativamente. Ejemplo: anión cloruro ( $Cl^-$ )

**Anodizado:** Tratamiento electrolítico del aluminio y sus aleaciones que provocan un reforzamiento de la película de óxido de aluminio por acción del oxígeno naciente de un electrolito bajo corriente eléctrica adecuada, haciendo la pieza de ánodo.

**Ánodo:** Electrodo positivo en donde se descargan los iones negativos.

**AOX:** compuestos orgánicos combinados con compuestos halogenados. En el sector, pueden generarse estos compuestos por la combinación de un elemento halogenado ( $Cl^-$ ,  $F^-$ , etc.) con materia orgánica (restos de aceites, aditivos de los baños, etc). El empleo de disolventes halogenados también da lugar a estos compuestos.

**Arrastre (q):** litros de líquido que acompaña las superficies y los soportes al pasar de una cuba a otra. Habitualmente, se mide en litros/hora, litros/unidad de superficie o litros/masa de piezas.

**Autocatalítico (recubrimiento):** deposición metálica por una reducción química controlada que es catalizada por el propio metal o aleación a depositar.

**B**

**Bactericida:** compuesto utilizado para destruir y eliminar la contaminación microbiológica.

**Baño:** solución de compuestos químicos empleada para una actividad determinada de tratamiento de superficies; por ejemplo, un baño de decapado ácido, o un baño de cobreado electrolítico.

**Baño electrolítico:** electrolito o baño de proceso. Ejemplo: Baño de cobre, níquel, etc.

**Bastidor:** elemento utilizado para fijar las piezas en las actividades de tratamiento de superficies y poder, así, desplazarlas por las diferentes etapas del proceso. Sirve, a la vez, para permitir el paso de corriente entre las piezas y el circuito eléctrico.

**Bicromatado:** Ver cromatizado.

**Biodegradable:** que puede ser eliminado por los microorganismos.

**Bivalente:** Elemento que posee dos valencias. Ejemplo: el cobre en un baño de cobre ácido es bivalente ( $\text{Cu}^{2+}$ ).

**Bombo o tambor:** Aparato en los cuales se introducen en masa las piezas a tratar y se someten a rotaciones para desplazarlas por las diferentes etapas del proceso de tratamiento de superficies.

**C**

**Capa:** Sustancia aplicada sobre otra.

**Carbonitruración:** Proceso de difusión de carbono y nitrógeno en aleaciones de hierro.

**Catálisis:** Acción de determinados cuerpos químicos que, por su sola presencia, permiten ó aceleran determinadas reacciones químicas. Ejemplo: El ácido sulfúrico tiene una acción catalítica en el cromado.

**Catalizador:** Sustancia que provoca la catálisis.

**Catión:** Ión cargado positivamente. Ejemplo:  $\text{Ni}^{2+}$ .

**Cátodo:** Electrodo negativo en donde se descargan los iones positivos.

**Caudal (de enjuague) (Q):** litros de agua por unidad de tiempo que entran en la cuba de enjuague. Generalmente, se mide en litros/minuto, litros/hora.

**Cianuro acomplejado:** Concentración de radical cianuro combinado con cianuro metálico. Ejemplo: el cianuro de cobre lo acomplejamos con cianuro sódico ó potásico.

**Cianuro libre:** Concentración de radical cianuro (CN) ó cianuro alcalino (CNNa ó CNK ) no combinado.

**Cianuro total:** Suma del cianuro libre y el acomplejado.

**Complejo:** Ión complejo de varios radicales capaces cada uno de existencia independiente.

Ejemplo: Cianuro doble de oro y potasio utilizado en los baños de oro.

**Concentración:** cantidad de una sustancia disuelta en un solvente. Habitualmente, se mide en g/l o mg/l.

**Conductividad:** Propiedad conferida a un conductor de dejar pasar la corriente eléctrica. Aplicado a las aguas residuales, el término se refiere a la cantidad de sales disueltas. Se suele medir en  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

**Corriente anódica:** Corriente que atraviesa uno ó más ánodos.

**Corriente catódica:** Corriente que atraviesa uno ó más cátodos.

**Corrosión:** modificación del estado de una superficie metálica, por la acción de la humedad, agua, aire o productos químicos.

**COV:** compuestos orgánicos volátiles (halogenados y no-halogenados).

**Criterio o Calidad de enjuague (=Razón de dilución (Rd)):** Dilución de la última etapa de lavado respecto al baño. Es el cociente entre la concentración en el baño y aquella en el último lavado previo a la siguiente operación.

**Cromatado (cromatizado):** Tratamiento químico en una solución crómica de piezas previamente recubiertas electrolíticamente de cinc, cadmio, aluminio o sus aleaciones.

**Cubriente (poder ó poder de penetración):** Cualidad de un electrodeposito de cubrir el metal electrodepositado en las concavidades de la pieza.

## D

**Decapado:** Limpiar de una superficie metálica los óxidos que la recubren.

**Densidad de corriente electrolítica:** Cantidad de corriente por unidad de superficie que atraviesa un punto de un electrodo.

**Desengrasar:** Limpiar una superficie metálica eliminando los aceites y las grasas que la recubren.

**Deshidrogenado:** Eliminación del hidrógeno que ha quedado atrapado entre la superficie a tratar y el recubrimiento metálico efectuado.

**Desionización:** proceso de purificación por eliminación de iones.

**Desmetalizar:** eliminar por vía mecánica, física o química un metal depositado sobre una superficie.

**Desmineralización:** Proceso de purificación del agua por eliminación de compuestos minerales.

**Diferencia de potencial:** Cociente de la potencia eléctrica disponible entre dos puntos de un circuito eléctrico por la intensidad de corriente.

$$V \text{ (voltios)} = W \text{ (vatios)} / A \text{ (amperios)}$$

**Diluir:** Añadir un líquido a una solución para disminuir su concentración.

**Dúctil:** Calidad de lo que puede estirarse.

**Dureza:** Cualidad de un cuerpo de oponer una reacción a toda presión ejercida sobre su superficie.

## E

**Efluente:** fluido de aire o agua con contaminantes que genera una emisión o corriente residual.

**Electrodeposición:** Proceso que permite a una sustancia depositarse sobre un electrodo gracias a un fenómeno de electrolisis.

**Electrodepósito:** Depósito catódico obtenido por el paso de la corriente eléctrica en una célula electrolítica.

**Electrodo:** Sustancia conductora a través de la cual entra ó sale la corriente eléctrica en una célula electrolítica, y a nivel de la cual los iones pierden su carga eléctrica.

**Electrolisis:** Operación que permite una modificación química por el paso de corriente eléctrica a través de un electrolito.

**Electrolito:** Solución que contiene por lo menos un cuerpo ionizado.

**Emisión:** liberación, directa o indirecta, de sustancias, calor, ruido, etc. al aire, agua o suelo.

## F

**Filtro:** Aparato que permite separar las partes sólidas en suspensión en un líquido.

**Flash:** Depósito ó electrodepósito de débil espesor.

**Floculación:** Acción de agregar en pequeños trozos, a fin de aumentar el tamaño de las partículas en el momento de su precipitación.

**Fosfatación:** Transformación de una superficie metálica en fosfatos más ó menos complejos.

## G

**Granallado:** Decapado superficial de las superficies metálicas por la acción de un chorro de granalla de fundición ó de acero.

## H

**Hidrófobo:** Cuerpo que tiene la propiedad de desplazar las moléculas de agua.

**Humectante:** Producto químico cuya misión es disminuir la tensión superficial de la solución o del electrolito. Por ejemplo, los tensoactivos.

**I**

**Inhibidor:** Sustancia que retarda o para una reacción.

**Intercambiador de iones:** Compuestos sólidos insolubles en medio líquido que se presentan en forma de partículas susceptibles de intercambiar de forma reversible los iones que encierran contra los iones que se encuentran en una solución con la que se ponen en contacto.

**M**

**MTD:** mejor técnica disponible.

**N**

**Nm<sup>3</sup>:** normal metro cúbico (101.325 kPa, 273 K).

**Nitruración:** Tratamiento térmico que tiene por fin la difusión del nitrógeno en la superficie de determinados aceros especiales, y que tiene por fin conferirles una gran dureza.

**Nivelación:** Poder que poseen ciertos electrodepósitos de producir una superficie más plana que la del metal base.

**P**

**Pasivación:** Estado que toman ciertas superficies metálicas bajo el efecto de un tratamiento químico ó electrolito.

**PCB (PCT):** policlorobifenilo (policloroterfenilo); compuesto tóxico que contiene cloro y bifenilo; en el sector, puede hallarse en los aceites de refrigeración de rectificadores y transformadores.

**pH:** Medida que nos indica la acidez ó basicidad de una sustancia. La escala va desde 0 a 14.

**Polarización:** Fenómeno por el cual las reacciones provocadas por una corriente que atraviesa un baño electrolítico producen una fuerza electromotriz, de sentido opuesto al que genera la corriente.

**ppb:** partes por billón; es equivalente a µg/l.

**ppm:** partes por millón; equivale, por ejemplo, a mg/l.

**Producto de solubilidad:** es el producto de las concentraciones de los iones disueltos en un electrolito cuando se ha alcanzado el equilibrio con la sustancia no disuelta.

**Q**

**Quelante:** agente que forma un anillo cerrado de átomos por la captura de compuestos o radicales en un ión central polivalente. Suelen ser especies aniónicas o neutras que pueden establecer dos o más enlaces por molécula con un mismo ión metálico.

## R

**Rango de mezcla efectiva de lavado (k):** medida de la cantidad de agua que entra en contacto con la superficie de la pieza durante el tiempo que ésta se halla en la cuba de enjuague. Habitualmente, se mide en litros/minuto u hora.

## T

**Técnica de lavado (operación de enjuague):** Modo de enjuagar a partir de las diferentes posiciones de lavado existentes.

**Tensión superficial de un líquido:** Es la fuerza que se opone al aumento de su superficie. Se expresa en dinas por centímetro, lo que corresponde a la fuerza necesaria medida en dinas, para abrir en la superficie una fisura lineal de 1 cm de longitud. Se mide por medio del estalagnómetro.

## 7.5 BIBLIOGRAFÍA

- ADEME.** *Étude technique et économique de l'utilisation des solvants dans huit secteurs industriels.* Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie. Francia. 1995.
- AMETLLER, J.** *Depuración de efluentes producidos por instalaciones de tratamiento de superficies.* Instituto de Tecnología y Modelización Ambiental. Terrassa. 1993.
- BARA, J-C.** *Traitement de surface. Environnement et compétitivité.* París. 1988.
- BREUIL, J.N.** *Traitement de surface. Dépollution à la source.* Cahiers Techniques de la Direction de la Prévention des Pollutions. Ministère de l'Environnement. París. 1986.
- COMISIÓN EUROPEA.** *Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics.* Versión abril 2004.
- COMISIÓN EUROPEA.** *Council Directive 96/61/EC, de 24 de septiembre de 1996, concerning integrated pollution prevention and control.* Diario Oficial de la Comunidad Europea L257, vol. 39.
- COMISIÓN EUROPEA.** *Commission Decision on the implementation of an European pollutant emission register (EPER) according to article 15 of Council Directive 96/61/EC concerning integrated pollution prevention and control C(2000) 2004.* Diario Oficial de la Comunidad Europea L192.
- CORDERES, J.** *Estudi i sistematització de les tecnologies de prevenció de la contaminació i producció neta en el sector de banys galvànics.* No publicat. Barcelona, 1999.
- DEPARTAMENT DE MEDI AMBIENT.** *Generalitat de Catalunya. Galvanotècnia i medi ambient. Guia pràctica per a una correcta gestió ambiental a les empreses de galvanotècnia.* Generalitat de Catalunya. Barcelona, 1a i 2a edició 1992 i 1994.
- DEPARTAMENT DE MEDI AMBIENT I HABITATGE.** *Principis Generals de Monitoratge.* Documents de Referència sobre les millors tècniques disponibles aplicables a la indústria. Generalitat de Catalunya. Barcelona. 2004.
- DURNEY, L.J.** *Electroplating Engineering Handbook.* 4º ed. Van Nostrand Reinhold. 1984.
- MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGÍA.** *Tratamiento electrolítico o químico de superficies (general).* Guías Tecnológicas. Fundación Entorno. 2000.
- HARTINGER, L.** *Handbook of effluent treatment and recycling for the metal finishing industry.* Finishing Publications, Ltd. Wiltshire. 2a edició. 1994.
- IHOBE.** *Libro Blanco para la Minimización de Residuos y Emisiones. Recubrimientos electrolíticos.* Departamento de Ordenación del Territorio, vivienda y medio ambiente. Gobierno Vasco.
- KUSHNER, J.B.** *Water and waste control for the plating shop.* Gardner Publications, Inc. Ohio. 1976.
- NOYES DATA CORPORATION.** *Hazardous waste reduction in the metal finishing industry.* PCR Environmental Management, Inc. California. 1989.
- OECD.** *Managing wastes containing cyanides: guidance document.* Organisation for Economic Co-operation and development. París. 1992
- PAJUNEN, P. et al.** *Chemical recovery systems for aluminium finishers.* SM. Technical Paper 129. 1999.
- PERRY, R.H.** *Manual del Ingeniero Químico.* Mc. Graw Hill. 7ª ed. 2001.
- QUALANOD.** *Directrices de la Marca de Calidad de Qualanod para el Anodizado del Aluminio en medio sulfúrico.* Edición 15.09.2004.
- UNEP.** *Environmental management in the electronics industry. Semiconductor Manufacture and Assembly.* Technical Report nº 23. United Nations Publication. 1a edició. 1994.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY.** *Guides to pollution prevention. The metal finishing industry.* Ohio. 1992.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY.** *Approaching Zero Discharge in Surface Finishing.* Capsule Report. EPA 625/R-99/008. Cincinnati. 2000.



## 7.6 SISTEMAS PARA EL CÁLCULO DE ARRASTRES

La determinación del arrastre puede efectuarse, entre otros, con los métodos que se describen a continuación:

- **Método 1:** este método consiste determinar el arrastre mediante la variación de la concentración, en un determinado periodo de tiempo, de aquellas sustancias cuyo único consumo es debido al arraste, esto es, que no reaccionan ni precipitan ni se descomponen durante el proceso. Algunas de estas sustancias son el ácido bórico en soluciones de níquel, el ión sulfato en soluciones de cromo o el ión fosfato en soluciones de oro. Para ello hay que seguir los siguientes pasos (se define como periodo de tiempo una jornada laboral de 8h):

Antes del inicio de la jornada laboral:

1. Determinar el volumen del baño.
2. Agitar el baño y extraer una muestra del mismo.

Final de la jornada laboral:

3. Añadir agua destilada en el baño para fijar el mismo volumen que al inicio de la jornada laboral
4. Agitar el baño y extraer una muestra
5. Analizar las muestras tomadas.

Aplicando la siguiente fórmula obtenemos el arrastre:

$$q = \frac{2 * V * (C_0 - C_r)}{(C_0 + C_r)}$$

siendo,

q: arrastre

V: volumen del baño (litros)

C<sub>0</sub>: concentración inicial parámetro (mg/l)

C<sub>r</sub>: concentración final parámetro (mg/l)

A continuación, se presenta un ejemplo numérico para el cálculo del arrastre:

Al inicio de la jornada laboral se tiene una cuba de solución de níquel de 1.000 litros con una concentración inicial de boro de 4 mg/l y, al finalizar las 8 horas de jornada laboral se obtiene una concentración final de boro de 3,80 mg/l, el arrastre correspondiente se calcula del modo siguiente:

$$q = \frac{2 * 1.000 * (4 - 3,80)}{(4 + 3,80)} = 51,28 \text{ litros /día}$$

- **Método 2:** Consiste en calcular el arrastre a través de la variación de la conductividad del baño de enjuague respecto al total de bastidores procesados. Para ello debemos seguir los siguientes pasos:

1. Llenar la cuba de enjuague estanco, posterior al baño, con agua destilada y cerrar el grifo de alimentación.
2. Determinar la conductividad inicial en la cuba de enjuague.
3. Introducir el bastidor en el baño.
4. Retirar el bastidor del baño e introducirlo en la cuba de enjuague unos 60 segundos.
5. Retirar el bastidor de la cuba de enjuague y determinar la conductividad.
6. Repetir esta operación con un mínimo de 5 bastidores, midiendo en cada caso la conductividad al retirar éstos de la cuba estanca de enjuague.

7. Vaciar la cuba de enjuague, limpiarla y volver a llenarla con agua destilada midiendo, de nuevo, la conductividad (debe ser similar a la obtenida en el punto 2).
8. Determinar el volumen necesario de baño a añadir al enjuague para alcanzar la conductividad obtenida en el punto 5. Para ello se debe extraer una parte del baño (ml) con una bureta y añadir poco a poco en la cuba de enjuague hasta obtener la conductividad alcanzada en la misma al finalizar el enjuague de los 5 bastidores (punto 5). El volumen (ml) de baño añadido a la cuba de enjuague corresponde al volumen de arrastre.

Aplicando la siguiente fórmula obtenemos el arrastre:

$$q = \frac{V (ml)}{n^o \text{ bastidores}}$$

Si el volumen de baño añadido es de 50ml, considerando los 5 bastidores, el cálculo es:

$$q = \frac{50 \text{ ml}}{5 \text{ bastidores}} = 10 \text{ ml} / \text{bastidor}$$

Este método también puede llevarse a cabo a través de la medida de la concentración de un ión (sulfato, fosfato, cloruro, etc) en el baño de enjuague, siguiendo las instrucciones anteriores.

- **Método 3:** Consiste en simular un arrastre en las condiciones de trabajo habitual. Para ello, deben seguirse los siguientes pasos:

1. introducir un bastidor en el baño;
2. retirar el bastidor y dejar escurrir sobre una cuba vacía;
3. enjuagar (spray) el bastidor con un volumen de agua conocido sobre la misma cuba vacía (realizar este paso con varios bastidores);
4. determinar la concentración final.

A partir de esto y, utilizando la siguiente fórmula se obtiene el arrastre:

$$q = \frac{C_a * V}{n * (C_0 - C_a)}$$

siendo,

q: arrastre

$C_a$ : concentración parámetro en agua lavado

$C_0$ : concentración del parámetro en el baño

n: número de bastidores enjuagados

V: volumen total de agua de lavado

A continuación, se presenta un ejemplo numérico para el cálculo del arrastre:

La concentración de boro en el baño es de 4,10 mg/l en el baño ( $C_0$ ). Se determina una concentración del mismo en el agua de enjuague ( $C_a$ ) es de 4 mg/l y un volumen total utilizado para el enjuague de 10 litros; el cálculo del arrastre es el siguiente:

$$q = \frac{4 * 10}{5 * (4,10 - 4)} = 80 \text{ l} / \text{bastidor}$$

Los métodos 1 y 2 permiten el cálculo de los arrastres tanto para líneas con bastidores, como para líneas con bombos, sin embargo, el método 3 no puede ser utilizado en líneas de bombos

debido a que el enjuague se lleva a cabo con técnicas de spray.

Teniendo en cuenta los tres métodos descritos anteriormente y, en el caso de conocer los dm<sup>2</sup> o m<sup>2</sup> de superficie tratada, se puede conocer el arrastre en litros / dm<sup>2</sup> o m<sup>2</sup> y, en el caso de tratarse de líneas de bombos y, conociendo los kg tratados, en litros / kg.

A continuación se expresan los resultados obtenidos en los diferentes ejemplos expuestos en función de la superficie o peso tratados.

Ejemplo correspondiente al método 1:

Suponiendo que se han tratado un total de 5 dm<sup>2</sup> en un día, y valor de arrastre obtenido es q = 51,28 litros / día,

$$q = 51,28 \frac{\text{litros}}{1 \text{ día}} * \frac{1 \text{ día}}{5 \text{ dm}^2} = 10,256 \text{ litros / dm}^2$$

Suponiendo que el arrastre corresponde a una línea de bombos que trata a lo largo de la jornada laboral 20 Kg, entonces obtendremos el siguiente arrastre:

$$q = 51,28 \frac{\text{litros}}{1 \text{ día}} * \frac{1 \text{ día}}{20 \text{ kg}} = 2,564 \text{ litros / kg}$$

Ejemplo correspondiente al método 2:

Suponiendo que cada bastidor corresponde a 5 dm<sup>2</sup>:

$$q = \frac{50 \text{ ml}}{5 \text{ bastidores}} * \frac{1 \text{ bastidor}}{5 \text{ dm}^2} = 2 \text{ ml / dm}^2$$

Suponiendo que el arrastre calculado corresponde a una línea de bombos y cada bombo son 5 kg:

$$q = \frac{50 \text{ ml}}{5 \text{ bombos}} * \frac{1 \text{ bombo}}{5 \text{ kg}} = 2 \text{ ml / kg}$$

Ejemplo correspondiente al método 3:

Teniendo en cuenta que este método tan solo puede utilizarse para líneas con bastidores, y suponiendo que cada bastidor corresponde a 5 dm<sup>2</sup>:

$$q = \frac{80 \text{ litros}}{5 \text{ bastidores}} * \frac{1 \text{ bastidor}}{5 \text{ dm}^2} = 3,2 \text{ litros / dm}^2$$

## 7.7 SISTEMAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CALIDAD DE ENJUAGUE

Tal y como se ha mencionado en el punto 4.8 de la presente Guía, las necesidades de enjuague están directamente relacionadas con el nivel de arrastre producido por la superficie de las piezas al pasar de una cuba a otra.

Para el cálculo de la calidad de enjuague se han considerado dos métodos:

- **Método 1:** Consiste en calcular la calidad de enjuague, previo conocimiento del arrastre, tal y como se indica a continuación:

1. Disponer de una cuba de enjuague en la que se suministra un caudal de agua que mantiene constantes los valores de concentración de dicho enjuague.
2. Disponer, junto a esta cuba de enjuague, otra vacía con un soporte para los bastidores.
3. Introducir un bastidor en el baño y después sumergirlo en la cuba de enjuague 5 segundos.
4. Retirar el bastidor de la cuba de enjuague y dejarlo escurrir sobre la cuba vacía.
5. Repetir esta operación (puntos 3 y 4) un mínimo de 3 veces para tiempos de 5, 10 y 15 segundos, y calcular con la siguiente ecuación la calidad de enjuague (k) para cada caso:

$$k = \frac{(C_0 - C_r) * q}{(C_r - C_t) \Delta t}$$

siendo,

k: calidad de enjuague en el líquido que se arrastra con las piezas.

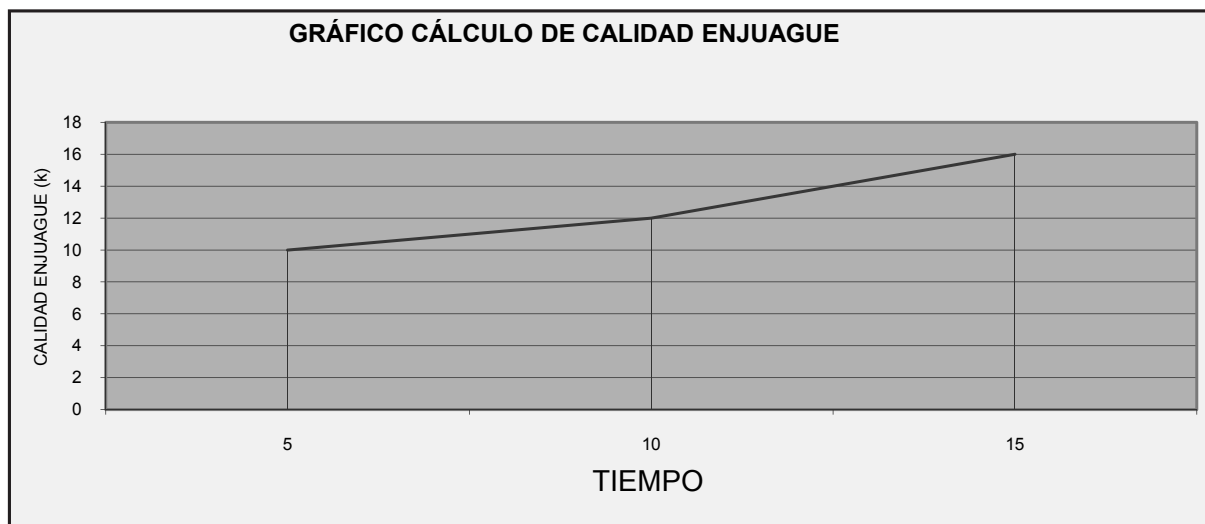
q: arrastre.

$C_0$ : concentración inicial parámetro en el baño (mg/l).

$C_r$ : concentración del arrastre (mg/l). Se obtiene mediante el análisis del líquido, recogido en la cuba vacía.

$C_t$ : concentración inicial del parámetro en el agua de lavado (mg/l).

6. Con los datos obtenidos para los diferentes tiempos (5, 10 y 15 segundos), elaboramos un gráfico:



Una vez obtenido el gráfico para k, se debe extrapolar hasta alcanzar la intersección de la línea con el eje de las ordenadas, de esta forma se obtiene el valor de k en el instante inicial, es decir, la calidad de enjuague necesaria en el volumen de líquido que se arrastra.

- **Método 2:** consiste en ajustar el caudal de entrada a la cuba de enjuague teniendo en cuenta las concentraciones máximas admisibles.

A continuación, se muestra la tabla expuesta en el punto 4.8 de la presente Guía, en la que se recogen valores teóricos de concentraciones admisibles:

Tipo de proceso	Valor medio $Rd = C_0/C_r$	Valores obtenidos en mg/l
Preparación de superficies (desengrase, decapado, activado, etc.)	500-5000	Base $C_0$ ( $Fe^{3+}$ )= 30 g/l $C_r$ ( $Fe^{3+}$ )= 60-6 mg/l
Acabados multicapa (Cu, Ni, Cr...) y después de mayoría de baños	5000-10000	Base $C_0$ ( $Ni^{2+}$ )= 10 g/l $C_r$ ( $Ni^{2+}$ )= 2-1 mg/l Base $C_0$ ( $Zn^{2+}$ )= 5 g/l $C_r$ ( $Zn^{2+}$ )= 1-0,5 mg/l
Pasivación crómica	1000-2000	Base $C_0$ ( $Cr^{6+}$ )= 5 g/l $C_r$ ( $Cr^{6+}$ )= 5-2,5 mg/l
Fosfatación, anodizado, pavonado	2000-5000	Base $C_0$ ( $SO_4^{2-}$ )= 200 g/l $C_r$ ( $SO_4^{2-}$ )= 100-40 mg/l
Enjuagues finales críticos	> 10000	Conductividad < 5 $\mu S/cm$

**Tabla 260. Calidad enjuague**

Teniendo en cuenta estos valores teóricos de concentración máxima admisible en la cuba de enjuague, o los propios que puede determinar cada empresa en función de las necesidades en la calidad de enjuague, se determinará el caudal de agua de entrada a dicha cuba necesario que permita mantener tal concentración.