



Guías Tecnológicas

Directiva 96/61 relativa a la prevención
y control integrados de la contaminación

Epígrafe 2.6

Tratamiento electrolítico o
químico de superficies
(General)



Fundación Entorno
Empresa y Medio Ambiente

Ministerio de Industria
y Energía


Miner

★ 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Objeto del documento

La presente Guía resume el estudio de prospección tecnológica del sector de tratamiento electrolítico o químico de superficies con objeto de recoger los aspectos más relevantes del Informe Tecnológico de manera que las partes interesadas puedan disponer de un documento de consulta más manejable.

En caso de estar interesado en consultar el documento completo puede solicitarlo dirigiéndose por escrito a:

Fundación Entorno, Empresa y Medio Ambiente
C/Padilla 17, ático. 28006 - Madrid
Telf. 91-575 63 94; Fax. 91-575 77 13
e-mail: administrador@fundacion-entorno.org

1.2 Metodología de trabajo

En colaboración con las diferentes asociaciones empresariales y demás entidades con competencias en cada sector, se diseñó la siguiente metodología de trabajo para la elaboración de estos estudios:

Fase I: Informe Preliminar. Se realizó un primer informe con el objetivo de definir el ámbito de estudio e identificar las actividades incluidas en cada epígrafe. Ello permitió llevar a cabo para cada sector un informe previo sobre la situación tecnológico-ambiental que serviría de base para el trabajo a realizar directamente con las empresas en una fase posterior. Estos documentos quedaron recogidos en un CD-Rom y fueron distribuidos a las partes interesadas.

Fase II: Mesas de trabajo. Con objeto de poder contar con la opinión directa de las empresas, se convocaron distintas reuniones sectoriales de trabajo con el objetivo principal de discutir el contenido del Informe elaborado en la fase anterior. Además, en estas sesiones pudimos proporcionar a las empresas información sobre el desarrollo de los trabajos realizados para la definición de las mejores técnicas disponibles (MTD's) del sector.

Fase III: Trabajo de campo. Las jornadas de trabajo y el compromiso adquirido por las organizaciones empresariales, nos ayudaron a contactar con empresas representativas de cada sector para la realización de visitas en las que, con la ayuda de un cuestionario, se recopilaban una serie de datos que pudieron ser comprobados in situ por nuestros asesores. La amplitud y relevancia del estudio requirió que la muestra de empresas a visitar pudiera ser extrapolable a la globalidad del sector, por lo que se visitaron 11 instalaciones (se han identificado más de 50 centros afectados) pertenecientes a las actividades más representativas que utilizan procesos de tratamiento de superficies.

Fase IV: Informes Tecnológicos. La información recopilada en las fases anteriores fue analizada y evaluada para la confección del Informe Tecnológico objeto del programa. Para que este documento constituyera una potente herramienta en las negociaciones para la determinación de las MTD's, los informes se diseñaron siguiendo un esquema similar a los documentos de referencia que se elaborarán en el Institute for Prospective Technological Studies (JRC-IPTS). Estos documentos están a disposición del público en formato CD-Rom.

Fase V: Difusión. Uno de los objetivos que dan sentido a este proyecto es contar con la opinión directa de los industriales, ya que son pocas las veces en que la negociación precede a la norma. Por ello, además de la edición y distribución gratuita tanto de los Informes Preliminares como de los Finales, se ha participado en diferentes foros profesionales para difundir los resultados del estudio.

Fase VI: Guías Tecnológicas. Para que las partes interesadas puedan disponer de una información más manejable y de documentos de discusión para los distintos foros, se han confeccionado las Guías Tecnológicas que resumen los aspectos más significativos del estudio.

1.3 Estructura de la Guía

1. **Introducción.** Presentación, objetivos, metodología, estructura del documento.
2. **La Industria del sector en España.** Visión general del estado de la industria en España, actividades e instalaciones afectadas por la Directiva.
3. **Descripción general del proceso productivo.** Diagrama de flujo y descripción de los problemas medioambientales.
4. **Características especiales del proceso productivo.** Descripción detallada de las etapas críticas desde el punto de vista medioambiental.
5. **Criterios de selección de las MTD's.** Aspectos a tener en cuenta para la selección de las MTD's, tomando como referencia la capacidad productiva marcada y los anexos III y IV de la Directiva.
6. **Técnicas disponibles.** Resumen de las técnicas productivas con relevancia a la hora de definir las MTD's y evaluación general de las mismas.
7. **Técnicas disponibles para el control de emisiones.** Resumen de las técnicas correctivas y evaluación general de las mismas.
8. **Mejores Técnicas Disponibles.** Resumen de la información agrupando las diferentes técnicas estudiadas.
9. **Técnicas emergentes.** Resumen de las técnicas en desarrollo para un nivel de control de la contaminación igual o superior al actualmente en uso.
10. **Conclusiones y recomendaciones.** Consecuencias de la aplicación de las MTD's en cada una de las actividades, valorización económica y recomendaciones para facilitar el cambio tecnológico.

1.4 Entidades participantes

Las entidades que han colaborado en la realización de este estudio han sido la Federación Empresarial Metalúrgica Valenciana (FEMEVAL), el Instituto Tecnológico del Mueble (AIDIMA), el Instituto Tecnológico Metalmecánico (AIMME) y empresas del sector.

★ 2. LA INDUSTRIA DEL TRATAMIENTO DE SUPERFICIES EN ESPAÑA

2.1 Panorama general del sector

La industria del tratamiento de superficies se puede definir como aquella parte de la industria cuya actividad productiva consiste en recubrir superficies metálicas o plásticas por diversos métodos y la obtención de contornos o acabados especiales según la utilidad posterior del material tratado.

La gama de recubrimientos y tratamientos aplicados es muy amplia y el fin último de la operación consiste en proteger la superficie contra la corrosión o el desgaste, lubricarla, variar la conductividad eléctrica o la reflectividad al calor o a la luz, etc. Los espesores de estos recubrimientos y tratamientos suelen ser de varias decenas de micras, aunque en ocasiones muy especiales se llegue hasta varias centenas.

La diversidad de tratamiento es enorme según el sector industrial o producto terminado. Así, entre los procesos más habituales se pueden citar:

- Eliminaciones químicas o electroquímicas (decapado, desengrasado, desmetalizados).
- Revestimientos húmedos o secos.
- Conversión química o electroquímica.
- Fosfatación.
- Sulfuración.
- Oxidación anódica.
- Difusión termoquímica.
- Procesos de electrodeposición, también conocidos como galvanotecnia (cobreado, niquelado, cromado, zincado, cadmiado, estañado, latonado, etc.).

En el presente estudio, nos centraremos en el sector de galvanotecnia y anodizado, donde la actividad de tratamiento de superficies está concentrada en las Comunidades Autónomas de Madrid, Valencia, Cataluña y País Vasco, destacando también en la provincia de Zaragoza.

El sector de galvanotecnia y anodizado está formado en su mayoría por pequeñas y medianas empresas. Las instalaciones galvánicas, propiamente dichas, suelen ser de pequeño tamaño y de carácter familiar, mientras que las empresas de anodizados suelen tener un tamaño mayor.

Las empresas del sector de la galvanotecnia se encuentran en su mayoría en el límite de capacidad de cubetas fijada por la Directiva, mientras que las anodizadoras superan este valor.

2.2 Actividades e instalaciones afectadas por la Directiva 96/61

Dentro de la Clasificación Nacional de Actividades Económicas (CNAE-93), la aplicación de este epígrafe al sector de galvanotecnia incluye los siguiente códigos:

- DH Industria de la Transformación del Caucho y Materias Plásticas, que incluye las actividades clasificadas en los códigos 2511 a 2524.
- DJ Metalurgia y Fabricación de Productos Metálicos, que incluye las actividades clasificadas en los códigos 2731 a 2735, otras actividades de la transformación del hierro y del acero y producción de ferroaleaciones; 2811 a 2830, fabricación de estructuras metálicas, carpintería metálica y otros grandes productos metálicos; 2851 Tratamiento y revestimiento de metales.
- DK Industria de la Construcción de Maquinaria y equipo metálico que incluye los grupos desde el 2911 al 2972.
- DL Industria de Material y Equipo Eléctrico, Electrónico y Óptico, que incluye los grupos desde el 30 a 33500
- DM Industrias Diversa, que incluye los grupos desde el 361 a 3663.

Tras la identificación de las actividades industriales potencialmente afectadas, es necesario reflexionar sobre el enunciado del epígrafe 2.6: "Instalaciones para el tratamiento de superficies de metales y materiales plásticos por procedimiento electrolítico o químico, cuando el volumen de las cubetas destinadas al tratamiento es superior a 30 m³".

Puede interpretarse de dos formas diferentes que repercuten con mayor o menor incidencia sobre el tejido industrial español.

1. Capacidad unitaria de cubeta superior a 30 m³.
2. Suma de la capacidad de las cubetas superior a 30 m³.

Si se tiene en cuenta la primera interpretación, habrá actividades industriales señaladas anteriormente que estén excluidas por la capacidad de sus baños, sin embargo, teniendo en cuenta el segundo punto, prácticamente todas las actividades pueden incluirse en el límite de capacidad definido.

Debido al gran número de actividades industriales que incluyen procesos de tratamiento de superficies, se ha abordado en este estudio los sectores de galvanotecnia y fabricación de vehículos (en otra Guía Tecnológica específica del sector automoción). También se ha estudiado el sector de fabricación de mueble, pero al no superar las capacidades fijadas por la Directiva los resultados no quedan recogidos en esta Guía.

La horizontalidad del epígrafe hace difícil la definición del número exacto de centros afectados, aunque se estima una cifra superior a 100.

★ 3. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO PRODUCTIVO

3.1 Diagrama de proceso

El tratamiento superficial en galvanotecnia se basa en procesos de deposición electrolítica de metales, la cual puede obtenerse a partir de baños o electrolitos de diferente composición. El proceso de recubrimiento se realiza por inmersión en un baño electrolítico, de manera que los iones metálicos presentes en soluciones ácidas, alcalinas o neutras, se reducen en las piezas a recubrir.

Las propiedades específicas de los recubrimientos dependen de los componentes del electrolito utilizado, pudiendo aplicar cubiertas de cromo, cobre, zinc, níquel, cadmio, plomo, plata, estaño u oro, así como aleaciones de latones, bronce, zinc aleado y oro aleado. Los más usados son el zinc, oro, níquel, cobre y cromo.

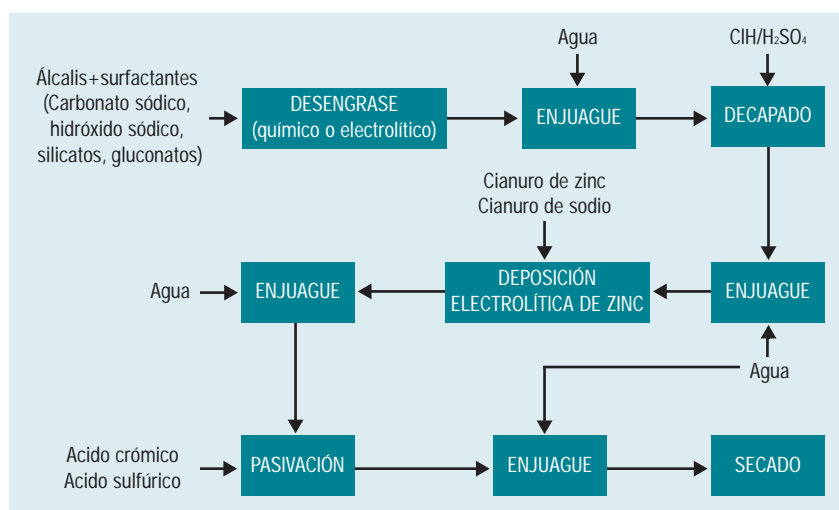
A los distintos tipos de recubrimientos electrolíticos le siguen una serie de tratamientos, no pertenecientes a la galvanotecnia propiamente dicha, para mejorar las propiedades anticorrosivas y funcionales del revestimiento correspondiente, como son el cromatizado o pasivado crómico, sellado, lacado, etc., así como tratamientos mecánicos de pulido y conformado de la pieza.

Cincado

El recubrimiento de piezas con zinc se realiza principalmente para conferir a la pieza propiedades anticorrosivas y en pocas ocasiones se emplea esta técnica decorativa.

Existen numerosos tipos de electrolitos. Tradicionalmente, los más utilizados son los cincados cianurados de alta y media concentración de cianuro que poseen una buena tolerancia a la contaminación orgánica y buena penetración. También existen cincados alcalinos exentos de cianuro que combinan gran parte de las cualidades de los electrolitos cianurados con un tratamiento de bajo coste para las aguas residuales.

En el cincado, al igual que en el resto de procesos de recubrimientos, se dan una serie de operaciones previas y posteriores a la deposición electrolítica del metal que permiten obtener un recubrimiento de la calidad deseada. Las principales etapas del proceso se reflejan en el siguiente diagrama:



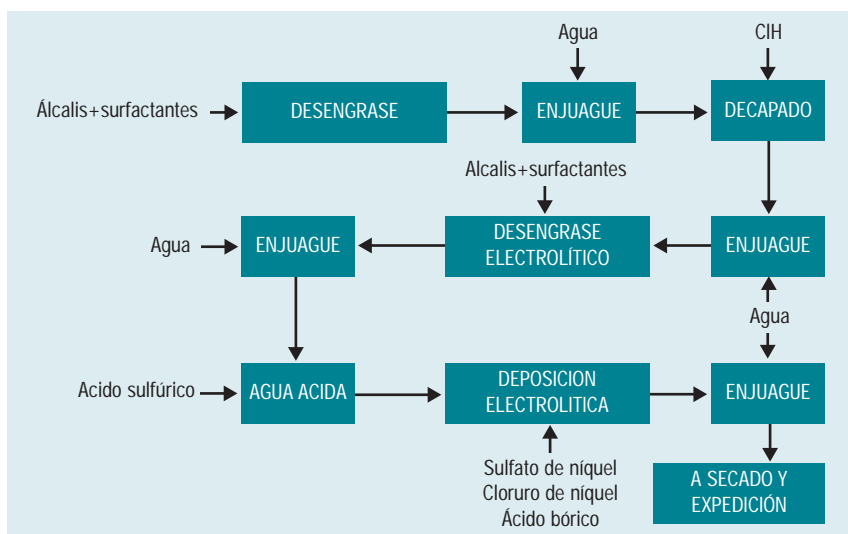
Existe también el zincado ácido cuyo proceso es similar al zincado alcalino aunque difieren en el empleo de compuestos cianurados. La aplicación de zincados ácidos ha experimentado un aumento significativo por motivos medioambientales.

Por último aparecen los electrolitos zinc-hierro y zinc-níquel tanto de carácter ácido como alcalino y que permiten recubrimientos con alto poder anticorrosivo.

Niquelado

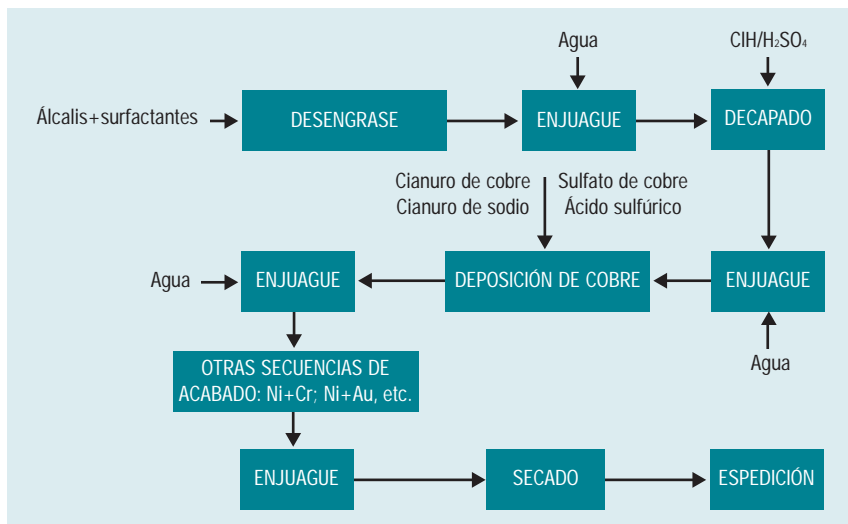
Las aplicaciones más importantes del niquelado son sus usos en cerrajería y grifería, así como en fabricación de herramientas. El niquelado se emplea tanto con funciones decorativas como anticorrosivas (esta operación permite obtener buenas propiedades anticorrosivas a partir de ciertos espesores).

Al igual que ocurre en el zincado, en este proceso existen operaciones previas y posteriores a la deposición electrolítica de manera que muchas de las operaciones reflejadas en el siguiente diagrama coinciden con el diagrama anterior.



Cobreado

El cobreado se emplea como recubrimiento final y también como etapa intermedia del niquelado, cromado, dorado, plateado, bronceado y latonado. Este proceso lleva asociado una serie de operaciones comunes a los procesos de recubrimientos electrolíticos vistos anteriormente. Las principales etapas se reflejan en el siguiente diagrama:

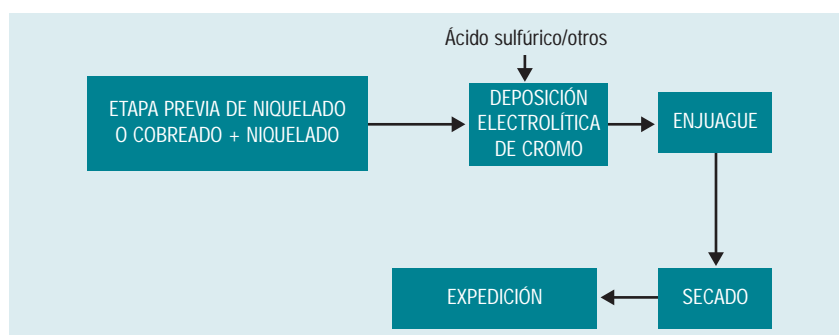


Cromado

El cromado se emplea principalmente como recubrimiento final. Generalmente y con anterioridad, la pieza a tratar ha pasado por otro tipo de recubrimientos como el niquelado o cobreado que confieren a ésta un mayor efecto metálico y protección frente a agentes externos. Los cromados se caracterizan porque confieren a las piezas brillo, dureza y poder anticorrosivo. El principal problema es la presencia de cromo hexavalente, de alta toxicidad.

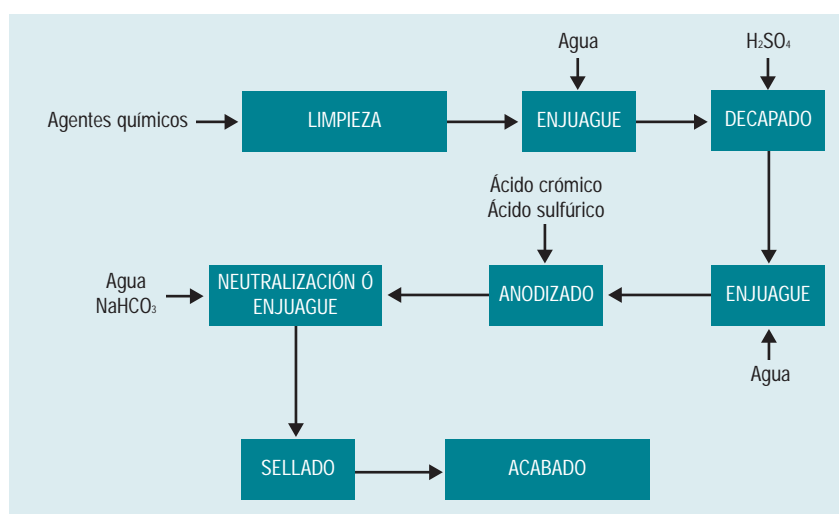
Cuando se aplica en bajos espesores en acabados decorativos y funcionales sobre depósitos de níquel, se denomina cromo decorativo. Cuando se aplica en grandes espesores se habla de cromo duro. En este caso, la pieza se recubre directamente con cromo y posteriormente se aplica un rectificado final de superficie.

El proceso de cromado también lleva asociado una serie de operaciones comunes a todos los recubrimientos descritos. A continuación se muestra un esquema general del cromado de una pieza.



Anonizado

La anodización es un proceso electrolítico que convierte la superficie metálica en un recubrimiento de óxido insoluble. Estos recubrimientos ofrecen protección contra la corrosión, superficies decorativas, una base para el pintado y otros procesos y propiedades eléctricas y mecánicas especiales. El aluminio generalmente es el material de anodizado utilizado con mayor frecuencia. En el esquema siguiente se reflejan de forma clara todas las operaciones del proceso:



3.2 Problemática medioambiental

La actividad de tratamiento de superficies produce fundamentalmente efluentes líquidos de dos tipos. Por un lado aparecen cargas contaminantes altas, en volúmenes relativamente pequeños (efluentes generados en los baños de proceso), y por otro, efluentes con cargas contaminantes diluidas en grandes volúmenes de agua (efluentes procedentes de los enjuagues o lavados).

La generación de desechos sólidos o semisólidos es el siguiente problema en importancia después de los vertidos líquidos. Los principales residuos resultantes de la actividad son: soluciones viciadas, lodos con contenido en metales pesados procedentes del tratamiento de las aguas residuales, metales base, desechos de reactivos empleados en las distintas operaciones, aceites y grasas procedentes de la separación de aceites de los baños de desengrase, filtros y cartuchos impregnados por electrolito y envases y embalajes usados.

A continuación resumimos los principales impactos por etapas, indicando en verde los que hacen necesaria la implantación de una MTD:

ETAPA	PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL	AFECCIÓN
DESENGRASE	C. ATMOSFÉRICA	COV's (1)
	C. HÍDRICA	Aguas alcalinas y aceitosas
	C. RESIDUOS	Grasas y aceites
ENJUAGUE O LAVADO	C. HÍDRICA	Aguas alcalinas y aceitosas
	C. RESIDUOS	Lodos de depuración de aguas
DECAPADO	C. ATMOSFÉRICA	Vapores ácidos o básicos
	C. HÍDRICA	Aguas ácidas o básicas
	C. RESIDUOS	Envases. Lodos depuración de aguas
ENJUAGUE O LAVADO	C. HÍDRICA	Aguas ácidas
	C. RESIDUOS	Lodos de depuración de aguas
RECUBRIMIENTO ELECTROLÍTICO	C. ATMOSFÉRICA	Gases con presencia de metales
	C. HÍDRICA	Aguas ácidas o básicas con presencia de metales
	C. RESIDUOS	Lodos de depuración de aguas
TRATAMIENTOS POSTERIORES	C. HÍDRICA	Baños agotados de pasivado y aguas residuales de lavado
	C. RESIDUOS	Lodos de depuración de aguas

(1) Si se utilizan disolventes clorados como desengrasantes.

Aparte de los aspectos anteriormente descritos, cabe destacar el elevado consumo de agua empleado en las distintas operaciones de la línea de recubrimiento. La principal fuente de consumo son las sucesivas operaciones de lavado o enjuague.



4. CARACTERÍSTICAS ESPECIALES DEL PROCESO PRODUCTIVO

4.1 Etapa: Desengrase

En este apartado se recogen las características más relevantes de las etapas de proceso que han sido analizadas en el estudio con especial dedicación, dado su impacto ambiental y para cuya reducción se recomienda la aplicación de una MTD.

CONSUMOS	CARACTERIZACIÓN	CANTIDAD	OBSERVACIONES
Materias primas	Pieza a tratar	N.D.	-
Materias secundarias	Desengrasantes y agentes químicos	N.D.	-
	Agua industrial	Elevado	
Energía	E. Eléctrica	N.D.	Para desplazamiento de piezas

EFFECTO M.A.	ASPECTO M.A.	CARACT.	CANTIDAD	TRATAMIENTO ACTUAL
C. Atmosférica	COV's (1)	No significativo	Baja o nula	Sustitución por soluciones acuosas
C. Hídrica	Aguas aceitosas	Alto contenido en materia orgánica (aceites y grasas)	Elevada	Separación de las grasas del baño mediante desaceitadores o técnicas de separación
C. Residuos	Aceites y grasas (2)	RP	Media-alta	Sustitución de sustancias tóxicas por otras de menor toxicidad. Uso de aditivos débiles o biodegradables.
	Baño agotado			
	Envases (3)			

(1) Solo se producen en caso de utilizar solventes clorados como desengrasantes.

(2) Resultado de la utilización de separadores de aceite con el fin de prolongar la vida del baño.

(3) De los productos químicos utilizados

4.2 Etapa: Decapado

CONSUMOS	CARACTERIZACIÓN	CANTIDAD	OBSERVACIONES
Materias primas	Pieza desengrasada	N.D.	-
Materias secundarias	Ácidos o bases. Aditivos	N.D.	Ácidos sulfúrico, clorhídrico, nítrico, fosfórico, acético o crómico. Sosa.
	Agua tratada	Elevado	-
Energía	E. Eléctrica	N.D.	Desplazamiento de piezas

EFFECTO M.A.	ASPECTO M.A.	CARACT.	CANTIDAD	TRATAMIENTO ACTUAL
C. Atmosférica	Vapores (1)	Ácidos o básicos	Baja	Minimización (seguridad e higiene en el trabajo)
C. Residuos	Lodos (2)	RP	Media-alta	Gestor autorizado
	Envases (3)			
C. Hídrica	Aguas contaminadas	Ácidas o básicas y con presencia de metales y otras impurezas arrastradas de baños anteriores	Elevada	Neutralización, separación, concentración y extracción

(1) En la preparación del baño.

(2) Carácter ácido y presencia de metales.

(3) De productos químicos empleados.

4.3 Etapa: Recubrimiento electrolítico

CONSUMOS	CARACTERIZACIÓN	CANTIDAD	OBSERVACIONES
Materias primas	Pieza decapada y sales metálicas	N.D.	-
Materias secundarias	Aditivos y ánodos	N.D.	-
	Agua	Media	Al emplearse técnicas de regeneración y recuperación del metal no se agotan con el tiempo.
Energía	E.Eléctrica	N.D.	Desplazamiento de piezas

EFEECTO M.A.	ASPECTO M.A.	CARACT.	CANTIDAD	TRATAMIENTO ACTUAL
C.Atmosférica	Emisiones	Metales y otras sustancias del baño	Baja	Aspiración
Residuos	Lodos	Presencia de metales pesados	Media-alta	Gestor autorizado (1)
C.Hídrica	Aguas contaminadas	Ácidos,bases, cianuros y metales	Elevada	Separación y concentración

(1) La gestión depende de la composición de los lodos.

4.4 Etapa: Enjuagues o lavados

CONSUMOS	CARACTERIZACIÓN	CANTIDAD	OBSERVACIONES
Materias primas	Pieza del baño correspondiente	N.D.	-
Materias secundarias	Agua industrial	Muy elevado	-
Energía	E.Eléctrica	N.D.	Para desplazamiento de piezas

EFEECTO M.A.	ASPECTO M.A.	CARACT.	CANTIDAD	TRATAMIENTO ACTUAL
C.Residuos	Lodos (1)	RP	Media-alta	Gestor autorizado
C.Hídrica	Aguas contaminadas	Arrastres de baños de desengrase, decapado o recubrimiento (2)	Elevada	Minimización de consumo de agua.Recuperación de compuestos y reciclado del agua

(1) De depuración de aguas.

(2)Dependiendo de la etapa anterior al lavado podrán encontrarse unas u otras sustancias como: grasas,metales,ácidos, bases,etc.

★ 5. CRITERIOS DE SELECCIÓN DE MTD'S

El primer criterio ha sido la limitación de la aplicación de la Directiva al sector representado por el epígrafe 2.6 en cuanto al volumen de las cubetas destinadas al tratamiento, cuya capacidad debe ser superior a 30 m³.

Como segundo criterio, se ha tomado la lista indicativa de las principales sustancias contaminantes (Anexo III de la Directiva) en el sector de tratamiento de superficies que se tendrán en cuenta obligatoriamente, y si es pertinente se fijarán valores límite de emisión en:

Atmósfera: monóxido de carbono, COV's, metales y sus compuestos, flúor y sus compuestos y cianuros.

Agua: cianuros, metales y sus compuestos, materiales en suspensión, sustancias que contribuyen a su eutrofización (nitratos y fosfatos) y sustancias que ejercen una influencia desfavorable sobre el balance de oxígeno (computables mediante parámetros tales como la DBO, DQO).

Asimismo se han considerado algunos criterios recogidos en el Anexo IV de la Directiva, como:

- Uso de técnicas que produzcan pocos residuos.
- Uso de sustancias menos peligrosas.
- Desarrollo de técnicas de recuperación y reciclado de sustancias generadas y utilizadas en el proceso.
- Procesos, instalaciones o métodos de funcionamiento comparables que hayan dado pruebas positivas a escala industrial.
- Avances técnicos y evolución de los conocimientos científicos.
- Carácter, efectos y volumen de las emisiones de que se trate.
- Fechas de entrada en funcionamiento de las instalaciones nuevas o existentes.
- Plazo que requiere la instauración de una mejor técnica disponible.
- Consumo y naturaleza de las materias primas (incluida el agua) utilizadas en procedimientos de eficacia energética.
- Necesidad de prevenir o reducir al mínimo el impacto global de las emisiones y de los riesgos en el medio ambiente.
- Necesidad de prevenir cualquier riesgo de accidente o de reducir las consecuencias para el medio ambiente.
- Información publicada por la Comisión en virtud del apartado 2 del artículo 16 o por organizaciones internacionales.

Por último, se tendrá en cuenta el impacto sobre la economía sectorial y general del ámbito geográfico determinado que suponga la implantación de una MTD.

★ 6. TÉCNICAS DISPONIBLES

En este apartado se presentan las diferentes técnicas utilizadas para las etapas más relevantes a la hora de definir las MTD's, siendo éstas las de desengrase, decapado, enjuagues y recubrimiento electrolítico (baños galvánicos).

Teniendo en cuenta los criterios de selección de las MTD's, para el sector de tratamiento de superficies son muy variadas las técnicas conocidas que cumplen con los objetivos previstos. De esta manera nos centraremos en los criterios más representativos:

- Uso de técnicas de fabricación que minimicen la generación de residuos.
- Utilización de sustancias menos peligrosas a las empleadas en la actualidad.
- Empleo de técnicas de recuperación y reciclado de sustancias generadas y utilizadas en el proceso.

6.1 Etapa: Desengrase

Ultrafiltración

VENTAJAS	Recuperación de agentes desengrasantes. Alargamiento de la vida del baño.
DESVENTAJAS	Duración de las membranas, limpieza de las mismas. Requiere pretratamiento de desbaste con desaceitado o centrifugas.
OBSERVACIONES	Técnica empleada a escala industrial. La solución concentrada puede obtenerse con más del 90% de aceites. Los costes dependen de la instalación, volumen a tratar y contenido en grasas.

Destilación

VENTAJAS	Recuperación disolvente empleado como desengrasante.
DESVENTAJAS	Problemas azeótropos.
OBSERVACIONES	Permite alargar la vida del baño de desengrase. Bajos costes

Sustitución de solventes halogenados

VENTAJAS	Se eliminan las emisiones de COV's.
DESVENTAJAS	Necesidad de mayor espacio.
OBSERVACIONES	Solución fácil de llevar a cabo.

Desaceitador

VENTAJAS	Eliminación de aceites sobrantes.
DESVENTAJAS	Requieren que los desengrases incorporen agentes antiemulsionantes. Los de bandas y discos tienen dificultades para cubrir grandes superficies de baño y requieren sistemas auxiliares de barrido superficial.
OBSERVACIONES	Técnica física empleada para la separación de aceites que obtiene buenos resultados en caso de desaceitadores de bandas. Costes bajos o muy bajos.

Centrífuga

VENTAJAS	Puede separar aceites superficiales y parte de los emulsionados.
DESVENTAJAS	Requiere un sistema autolimpiante para ser efectivo.
OBSERVACIONES	Se trata de un método muy eficaz para la separación de aceites, caracterizándose por la eliminación de aceites dispersos. Costes altos según dimensiones.

Centrífuga+microfiltración

VENTAJAS	Permite un elevado rendimiento de las membranas por reducción del peligro de colmatación.
DESVENTAJAS	Los propios de la centrifugación y la microfiltración.
OBSERVACIONES	Técnica mixta que permite alcanzar resultados óptimos de separación de grasas y aceites. Costes altos.

Evapoincineración

VENTAJAS	Única alternativa para la depuración de desengrases (1).
DESVENTAJAS	Requiere su gestión externa para tratamiento en centro colectivo. La evaporación puede ser asumida por la empresa.
OBSERVACIONES	Técnica no empleada en España, aunque obtiene buenos resultados.

(1) Un desengrase presenta muchos problemas para ser depurado por vía físico-química. Los aceites, grasas y tensoactivos inhiben y perjudican la floculación/precipitación de otros tóxicos, fundamentalmente metales pesados. El problema en España es la contestación social hacia la incineración de residuos industriales y su consecuente inviabilidad. Ello hace que se traten por vía físico-química, es decir, de forma no adecuada ya que consecuentemente obliga a sobredimensionar la depuradora para dosificar y diluir el problema y así ajustar la concentración admisible de vertido. La etapa previa de evaporación es necesaria porque un desengrase agotado puede situarse en una DQO de 10.000mg/LO₂, y ello supone un poder calorífico inferior (Pci) demasiado bajo para su incineración directa. La etapa de evaporación permite concentrar, aumentando el Pci, convirtiendo el residuo en incinerable, además de recuperar agua de muy buena calidad.

6.2 Etapa: Decapado

Diálisis de difusión ácida

VENTAJAS	Dependiendo de la instalación permite recuperar un 70-90% del ácido del baño de decapado, alargando la vida del mismo.
DESVENTAJAS	Alto coste.
OBSERVACIONES	Se trata de una técnica con un gran futuro. Costes no asumibles de momento por el sector.

Retardo iónico (intercambio iónico)

VENTAJAS	Recuperación del ácido del baño de decapado.
DESVENTAJAS	Rendimiento inferior a la diálisis. Requiere paradas de regeneración y por ello dificulta su instalación.
OBSERVACIONES	Suele ser una técnica muy empleada en el sector de anodizado, para el baño de anodizado sulfúrico. Costes medio-altos.

Gestión interna

VENTAJAS	Debe ser la última opción a considerar.
DESVENTAJAS	-
OBSERVACIONES	El baño de decapado agotado se trata vía gestor autorizado, que neutraliza su contenido. Los costes dependen de la cantidad a tratar y del gestor en particular.

6.3 Etapa: Enjuagues

Reciclado de aguas mediante intercambio iónico

VENTAJAS	Disminución del consumo de agua. Mejora la calidad del agua de lavado. Reducción del volumen de efluentes a depurar. Reducción del espacio para la instalación de la depuradora.
DESVENTAJAS	No válido para aguas de desengrase.
OBSERVACIONES	Costes no excesivamente elevados.

Disposición y número adecuado de cubas

VENTAJAS	Reduce el consumo de agua.
DESVENTAJAS	Requiere amplios espacios.
OBSERVACIONES	Técnicas para minimizar el consumo de agua. Costes muy bajos.

6.4 Etapa: Recubrimiento electrolítico

Ósmosis inversa

VENTAJAS	Recuperación del baño.
DESVENTAJAS	Membranas sensibles al medio.
OBSERVACIONES	Requiere pretratamientos. La vida media de las membranas es relativamente baja. Altos costes.

Electrólisis

VENTAJAS	Técnica que permite recuperar los metales del baño.
DESVENTAJAS	Los restantes componentes del residuo (no metálicos) requieren tratamiento adicional en depuradora.
OBSERVACIONES	Puede ser adaptada para electrofloculación y para oxidación anódica de orgánicos. Los costes dependen de las características de la instalación.

Intercambio iónico

VENTAJAS	Permite la recuperación de metales no ferrosos y preciosos principalmente de las aguas de enjuague de los baños.
DESVENTAJAS	Regeneración de las resinas.
OBSERVACIONES	Requiere pretratamientos para la eliminación de la materia orgánica. Costes no muy altos.

Electrodialisis

VENTAJAS	Se recuperan mediante esta técnica los componentes del baño para su posterior incorporación en el mismo.
DESVENTAJAS	Es una técnica de reconcentración y requiere partir de una concentración previa para obtener un rendimiento forádico adecuado.
OBSERVACIONES	Membranas costosas y sensibles a medios oxidantes (ácido crómico). Costes altos.

★ 7. TÉCNICAS DISPONIBLES PARA EL CONTROL DE EMISIONES

En este capítulo se presenta la evaluación técnico-económica de las técnicas disponibles para controlar y minimizar la contaminación generada por las empresas del sector de galvanotecnia en su actividad de tratamiento de superficies.

7.1 Minimización del consumo de agua

TÉCNICA	ETAPA	ESPECIFICACIONES TÉCNICAS	COSTE		OBSERVACIONES
			INV.	OPER.	
Lavado simple (inmersión)	Lavado	Consumo de agua:alto Calidad de lavado:media Devolución de electrolito:nula	Bajos	Alto	Difícil recirculación de arrastres.Necesidad de poco espacio.
Lavado cascada (inmersión)		Consumo de agua: medio Calidad de lavado:media Devolución de electrolito:limitado	Bajo		El agua se reutiliza repetidas veces
Lavado estanco (inmersión)		Consumo de agua:bajo Calidad de lavado:baja Devolución de electrolito:alto	Bajo		Operaciones de vaciado y/o deposición generalmente manuales.
Lavado estanco+cascada (inmersión)		Consumo de agua:medio-alto Calidad de lavado:media Devolución de electrolito:media	Bajo		Necesidad elevada de espacio
Lavado simple+aspersión (inmersión)		Consumo de agua:medio-alto Calidad de lavado:alta	Medio		Difícil recirculación de arrastres.Necesidad de poco espacio
Lavado en ciclo cerrado o lavado desionizado		Consumo de agua:medio Calidad de lavado:alta	Alto		La carga contaminante (no puede ser muy elevada) es tratada por intercambio iónico
Lavado aspersión (duchas)		Consumo de agua:bajo Calidad de lavado:media	Medio	Alto	Difícil recirculación de arrastres.Necesidad de poco espacio
Lavado cascada+ciclo cerrado		Consumo de agua:medio Calidad de lavado:alta Devolución de electrolito:media	Medio		Flexibilidad del sistema entre las fluctuaciones del volumen de arrastre

7.2 Alargamiento de la vida de los baños, recirculado de aguas y tratamiento final del vertido

TÉCNICA	ETAPA	CARACTERÍSTICAS	COSTE	
			INV.	OPER.
Microfiltración	Lavado	Técnica de membranas por diferencia de presión.Vida casi ilimitada del baño. Eliminación de SS,aceites y grasas.	Bajo	
Desaceitador de discos		Consume E.Eléctrica.Buena eficacia en la separación de grasas y aceites.Requiere sistemas auxiliares de barrido superficial.	Bajo	
Desaceitador de bandas		Consume E.Eléctrica.Buena eficacia en la separación de grasas y aceites en baños con fluctuaciones de nivel.Requiere sistemas auxiliares de barrido superficial.	Bajo	
Centrifuga		Muy eficaz para la eliminación de aceites,no rompe emulsiones.	Alto	Medio
Centrifuga + filtración		Técnica complementaria a la anteriormente descrita.	Alto	Medio
Ultrafiltración		Consume E.Eléctrica.Membranas cerámicas. Vertido cero en el caso del lavado del desengrase,pero elimina tensioactivos.	Medio	
Destilación		Eficacia elevada en la recuperación de disolventes empleados como desengrasantes.	Medio	Bajo
Evapoincineración		Aunque esta técnica no se emplea en España, se han obtenido con ella muy buenos resultados.	Alto	Medio
Gestión externa		Se trata de una solución fin de línea, y puede resultar rentable para la empresa respecto a las anteriores.	Bajo	
Extracción L-L		Decapado	Permite separar el ácido del baño de decapado.	Alto
Retardo iónico	Buenos resultados en el caso de decapados con ácido sulfúrico.		Bajos	
Electrodialisis	Decapado Deposition electrolítica	Proceso de membranas de intercambio iónico por diferencia de potencial eléctrico.No es posible alcanzar vertido cero con las aguas del baño de decapado.	Alto	
Dialisis de difusión ácida	Decapado Enjuagues de decapado	Permite recuperar el 70-90% del ácido del baño de decapado.Permite mantener de forma indefinida la vida del baño de decapado siempre que se aporte al baño un 10-20% de ácido. Para las aguas de enjuague un decapado no se obtienen buenos resultados.	Alto	Medio
Intercambio iónico	Enjuague baño de níquel Enjuague baño de cromo	Proceso químico mediante intercambiadores iónicos como resinas,carbones intercambiadores,etc.Muy buenos resultados. Disminución del tratamiento de aguas residuales.	Bajo	Medio
Ósmosis inversa	Enjuagues de decapado Enjuagues de anodizado sulfúrico Enjuagues de sellado en frío	Proceso continuo cuya fuerza impulsora es la diferencia de presión.De los enjuagues puede recuperar sales y reconcentrar acidez o alcalinidad en un rango de pH 2-12.En enjuague de sellado en frío permite la recuperación de sales	Medio	Alto

TÉCNICA	ETAPA	CARACTERÍSTICAS	COSTE	
			INV.	OPER.
Electrólisis	Deposición electrolítica	Técnica de recuperación de metales y la oxidación anódica de orgánicos y tóxicos (cianuros).	Bajos	Medio
Electro-Electrodialisis		Técnica de membranas, por diferencia de potencial eléctrico.	Alto	
Depuración	Vertido final	Para aguas resultantes del tratamiento de superficies: neutralización-floculación-decantación. Permite alcanzar los límites establecidos por la legislación. Solución fin de línea, pero con buenos resultados.	Medio	Alto
Ósmosis inversa + electrólisis	Enjuagues baño cobre ácido	Buenos resultados al combinar las dos técnicas, ya que la ósmosis permite recuperar todas las sales de las aguas de enjuague y la electrólisis el cobre del concentrado.	Alto	
Evaporación al vacío	Enjuagues baño zincado cianurado Enjuague baño níquel	Bajo coste de energía combinando ebullición, condensación y refrigeración inversa. Vertido cero para enjuagues del baño dezincado cianurado	Medio	Bajo
Ósmosis inversa + evaporación al vacío	Enjuagues baño cobre cianurado y níquel	Esta combinación constituye una técnica de vertido cero para las aguas de enjuague del cobre cianurado. Mediante ósmosis inversa se pueden tratar aguas de níquel hasta un límite de reconcentración próximo a una razón de dilución de 5 y para la reconcentración del rechazo obtenido se emplea la evaporación al vacío.	Alto	

(1) Útil para reconcentración de semiconcentrados obtenidos por ósmosis de enjuagues de zinc, pero no directamente ya que con diluidos baja el rendimiento.

7.3 Sustitución de sustancias tóxicas

Las posibles actuaciones para disminuir el uso de sustancias tóxicas son:

- Sustitución de disolventes halogenados en la etapa de desengrase por otros disolventes o soluciones mixtas de compuestos solubles en agua (alcoholes, aminas) o insolubles (ésteres, éteres) menos perjudiciales. De esta forma se reducen las emisiones de COV's.
- Control operacional: uso de inhibidores de decapado, estudio de las concentraciones de los compuestos en el baño para ver cómo repercute la disminución de algunos compuestos tóxicos en la calidad final del producto.
- Minimizar la presencia de disolventes orgánicos en pinturas, para disminuir las emisiones de COV's.
- Sustitución del cromo hexavalente por cromo trivalente, menos perjudicial desde el punto de vista medioambiental.

7.4 Minimización de emisiones atmosféricas

Las emisiones de compuestos clorados se puede minimizar mediante cambios en el diseño de los equipos de desengrase, o bien a través de buenas prácticas medioambientales. Una de las técnicas empleadas en las operaciones de desengrase con disolventes clorados es la recuperación del disolvente por destilación. El destilador sirve para recuperar el solvente separándolo de las fracciones ricas en aceite. La separación de agua procedente de la condensación de la humedad atmosférica y en piezas, se realiza mediante un sistema complementario de enfriamiento y un vaso florentino que devuelve el solvente casi exento de agua.

De igual manera, pueden reducirse las emisiones de compuestos de cromo mediante cambios en el proceso y equipos de tratamiento de las emisiones como des-vesiculadores.

7.5 Control del consumo eléctrico

La industria de tratamiento de superficies se caracteriza por un gran consumo de energía eléctrica, principalmente en la etapa de deposición electrolítica.

Una mayor eficiencia energética se consigue manteniendo las variables del baño en niveles adecuados controlando parámetros como la temperatura, densidad de corriente, concentración de los iones metálicos, pH, conductividad del agua, concentración de aditivos, tipo y concentración de los aniones, etc.



8. MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES

Es objeto del presente apartado definir para las etapas más relevantes del proceso, las mejores técnicas disponibles desde la óptica medioambiental.

Existe un gran número de técnicas (dirigidas a la minimización de vertidos, residuos, consumo de agua, etc.) que dan resultados medioambientales satisfactorios desde el punto de vista técnico, aunque muchas de ellas implican grandes inversiones y elevados costes de explotación que repercuten en gran medida en la actividad económica del sector.

ETAPA	Problema M.A	MTD'S
Desengrase	Emisiones de COV's	Sustitución de disolventes halogenados.
	Baños agotados	Alargamiento de la vida de los baños mediante técnicas de microfiltración, ultrafiltración, desaceitadores e intercambio iónico.
Decapado	Baños agotados	Alargamiento de la vida de los baños mediante técnicas de ósmosis inversa, microfiltración y ultrafiltración.
Recubrimiento electrolítico	Cromo (VI)	Sustitución por cromo trivalente en el cromado.
	Consumo de Energía eléctrica	Medidas de control del baño.
Enjuagues	Baños agotados	Alargamiento de la vida de los baños mediante técnicas de intercambio iónico.
	Consumo de agua	Lavado estanco. Lavado en cascada. Lavado aspersion en cascada.
Proceso	Arrastres	Control de la solución (viscosidad y adición de humectantes). Buena colocación y orientación de las piezas. Velocidad de salida de las piezas y drenaje adecuado.

★ 9. TÉCNICAS EMERGENTES

Se recogen a continuación los procesos, técnicas, tecnologías y alternativas que bien por su poca implantación, bien por estar en fase piloto o a escala laboratorio, se deben considerar como técnicas emergentes dentro del sector.

9.1 Diálisis de difusión ácida

Esta técnica ha sido probada mediante un piloto industrial que permite realizar verificaciones industriales. Se han obtenido buenos resultados en el tratamiento de baños de decapado ácido y de anodizado sulfúrico, permitiendo recuperaciones importantes del ácido contenido en el baño. Actualmente su coste es elevado.

9.2 Electro-Electrodiálisis

Técnica que permite aumentar la vida de los baños de cromo.

9.3 Electrocoagulación/floculación electrolítica

Técnica que consiste en provocar la precipitación de los metales de las aguas de proceso sin necesidad de emplear agentes químicos, simplemente mediante el paso de corriente.

9.4 Oxidación anódica

Técnica que permite la combustión electrolítica (no térmica) de orgánicos refractarios o tóxicos con una DQO Media-Elevada (100-50.000). Actualmente se encuentran aplicaciones en la oxidación de cianuros, aunque su expansión aún está por venir con el desarrollo de nuevos ánodos catalíticos.

★ 10. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

10.1 Problemática medioambiental

Los principales problemas medioambientales a los que se enfrenta la industria de tratamiento de superficies son los altos consumos de agua y electricidad y la generación de altos volúmenes de efluentes y lodos procedentes de la depuración de las aguas residuales del proceso.

Tras las diferentes consultas realizadas a las empresas del sector de galvanotecnia (asociaciones, centros tecnológicos y empresas suministradoras de equipos), se han estimado las posibles técnicas aplicables (claramente asociadas a las características especiales de cada proceso) y su valoración económica, las cuales quedan reflejadas en la siguiente tabla:

TÉCNICA	APLICACIÓN	COSTE (MPts)	EXPERIENCIA ANTERIOR
Purificación electrolítica (Su variante de oxidación anódica es muy prometedora)	Baños galvanicos	1-15	Se utiliza en algunas empresas, sobre todo para la recuperación de metales preciosos
Reciclado de aguas mediante intercambio iónico	Aguas de enjuague	3-50	Técnica comúnmente utilizada
Recuperación productos químicos Evaporación al vacío	Baño de desengrase, decapado, baños galvanicos	10-60	Por sus ventajas de ahorro en el consumo de materias primas, es empleada por algunas empresas
Depuración físico-química	Tratamiento de aguas residuales	5-30	Amplia aplicación

Existe un gran número de técnicas que dan resultados positivos desde el punto de vista medioambiental y que han sido descritas en los dos capítulos anteriores, sin embargo su valoración económica no justifica su implantación, ya que el coste no puede ser asumido por la empresa.

10.2 Recomendaciones y actuaciones previstas

Se considera imprescindible la coordinación entre todas las autoridades ambientales en lo que a la tramitación, actualización y revisión de permisos se refiere, de tal forma que en lo posible se dependa de una única autoridad que sea la que diseñe un único procedimiento administrativo para tales fines.

También se demanda la existencia de unos procedimientos de control e inspección con una mínima homogeneidad de criterios, que sean de obligado cumplimiento y aplicación en todo el territorio nacional, para evitar los posibles favoritismos entre unas y otras regiones lo cual perjudicaría seriamente al sector desde el punto de vista competitivo. Para ello se considera que debería de existir una legislación específica básica estatal que recogiera dicho criterios.

Respecto a los trabajos a nivel europeo para la determinación de las MTD's, el epígrafe 2.6 pertenece al Grupo de Trabajo técnico número 5a y, según el último calendario, tiene previsto comenzar su labor en el año 2001.

Colaboran:



Ejecución Técnica:

