



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Mecánica

**Minimización de residuos peligrosos en el
tratamiento de superficies metálicas.**

Autor:

Ortega Barba, Pablo

Tutor:

**Rodríguez García, Félix
Química Analítica**

Valladolid, marzo, 2016

RESUMEN

Los tratamientos superficiales metálicos son procesos fundamentales en muchos sectores industriales, aportan diferentes propiedades a las piezas tratadas, pero producen residuos que son peligrosos para la salud y el medio ambiente.

Cada vez existen más restricciones legales respecto a la generación de residuos peligrosos, por lo que es importante buscar soluciones para minimizarlos. Existen tratamientos emergentes basados en las nuevas tecnologías para sustituir a las técnicas convencionales, aunque muchos son muy caros y algunos todavía se encuentran en fase de estudio. Se puede conseguir la minimización de los residuos generados mediante la sustitución de materias primas, técnicas y procesos y/o la mejora de la eficiencia mediante el uso de buenas prácticas medioambientales.

Es necesario estudiar cada caso para elegir el tratamiento más adecuado para cada material y aplicación. Siempre que se cumplan los estándares de calidad requeridos hay que elegir aquellos tratamientos que provoquen menos impacto ambiental.

Palabras clave: Minimización de residuos, tratamientos superficiales metálicos, impacto ambiental, recubrimientos, generación de residuos.

ABSTRACT

Metal surface treatments are fundamental process in many of the industrial services. They provide different properties to the treated pieces but produce wastes that are hazardous to the human health and the environment.

Given the legal restrictions, bigger every time, with the generation of hazardous wasted, it's important to look for options to minimize them. There are emerging treatments based on the new technologies used to substitute the conventional treatments, although a lot of them are expensive and they are still under study. It can be achieved the minimization of the generated hazardous wasted on the conventional treatments with the substitution of unprocessed material, techniques and/or improvement of the efficiency with the use of environmental good techniques.

Research is needed to choose the most appropriate treatment for each material and application. Provided that the required quality standards are met have to choose those treatments that cause less environmental impact.

Keywords: Waste minimization, metal surface treatments, environmental impact, coatings, waste generation.



Universidad de Valladolid

ÍNDICE:

1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS	7
1.1 INTRODUCCIÓN	7
1.2 OBJETIVOS.....	9
2 LEGISLACIÓN.....	11
2.1 LEGISLACIÓN ESTATAL	11
2.2 LEGISLACIÓN AUTONÓMICA.....	13
3 TRATAMIENTOS DE SUPERFICIES METÁLICAS.....	14
3.1 PREPARACIÓN PREVIA DE LA SUPERFICIE.....	15
3.1.1 Pretratamientos mecánicos:.....	15
3.1.2 Pretratamientos químicos:.....	16
3.2 TRATAMIENTOS ELECTROLÍTICOS	19
3.2.1 Cadmiado	19
3.2.2 Cincado.....	20
3.2.3 Niquelado	22
3.2.4 Cromado	24
3.2.5 Cobreado	26
3.2.6 Estañado	28
3.2.7 Latonado y acabado en bronce	29
3.2.8 Metales preciosos.....	30
3.2.9 Anodizado de aluminio	34
3.3 TRATAMIENTOS QUÍMICOS.....	36
3.3.1 Cobreado	36
3.3.2 Niquelado	37
3.3.3 Pavonado.....	38
3.3.4 Fosfatado.....	38
3.4 OTROS TRATAMIENTOS	41
3.4.1 Sellado.....	41
3.4.2 Pasivado	41
3.4.3 Lacado electrolítico.....	43
3.4.4 Lavado y secado	43



3.4.5 Desmetalizado	45
4 TRATAMIENTOS EMERGENTES	47
4.1 PVD	47
4.1.1 PVD por evaporación	48
4.1.2 PVD ion plating.....	48
4.1.3 Sputtering.....	49
4.2 TRATAMIENTOS SOL-GEL	51
4.3 TECNOLOGÍA LÁSER.....	53
4.3.1 Cladding.....	53
4.3.2 Alloying.....	55
4.3.3 Endurecimiento o temple	55
4.3.4 Fusión superficial.....	56
4.4 TRATAMIENTOS POR PLASMA.....	57
5 MINIMIZACIÓN DE RESIDUOS	59
5.1 INTRODUCCIÓN Y MTD	59
5.2 SUSTITUCIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y PROCESOS	60
5.2.1 Cianuros	60
5.2.2 Cromo hexavalente	62
5.2.3 EDTA	64
5.2.4 PFOS	64
5.3 MTD EN TRATAMIENTOS DE SUPERFICIE METALICAS	65
5.3.1 MTD en tratamientos electrolíticos	65
5.3.2 MTD en tratamientos químicos.....	70
5.4 GESTIÓN Y TRATAMIENTOS DE LOS CONTAMINANTES.....	72
5.4.1 Tratamientos aguas residuales	72
5.4.2 Tratamiento de las emisiones a la atmósfera	74
5.4.3 Reducción del ruido.....	76
5.3.4 Eficiencia en el uso de materiales.....	76
5.5 GUÍA DE BUENAS PRACTICAS AMBIENTALES	78
5.1 Sensibilización y formación de los operarios	78
5.2 Gestión de materias primas	79
5.3 Mantenimiento preventivo	81

5.4 Protección de las piezas	83
5.5 Mantener las condiciones de trabajo de los baños.....	85
5.6 Calidad del agua de alimentación	85
5.7 Segregación y recuperación de residuos	86
5.8 Gestión de los residuos peligrosos	87
6 CONCLUSIONES	89
7 BIBLIOGRAFÍA.....	91
8 ANEXOS.....	93
8.1 Anexos I: Códigos LER	93
8.2 Anexos II	95
8.2.1 Técnicas de recuperación del arrastre.....	95
8.2.2 Regeneración y reutilización de las aguas de enjuague.....	104
8.3 Anexos III: Valores de emisión	110
8.4 Anexos IV: Riesgos higiénicos tratamientos electrolíticos.	113



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. : Distribución por sectores de las empresas de CyL [4].....	8
Figura 3.1: Esquema general tratamientos superficies metálicas [1].....	14
Figura 3.2: Esquema proceso electrolítico [1].....	19
Figura 4.1: Esquema de componentes en un sistema de deposición planar tipo diodo [3].....	49
Figura 4.2: Sistema coaxial y sistema lateral [3].....	55
Figura 4.3: Sistema de proyección por plasma [3].....	57
Figura 5.1: Algunos de los riesgos de los residuos [4].....	88
Figura A.1: Riesgos higiénicos de los tratamientos electrolíticos [14].....	113

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 : Valores de pH óptimos para la precipitación [1].....	74
Tabla A.1: Tabla de con algunos de los residuos LER [3].....	95
Tabla A.2: Intervalos de valores emisión asociados [1].....	110
Tabla A.3: Intervalo de valores emisión asociados al anodizado [1].....	112

1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS

1.1 INTRODUCCIÓN

Los tratamientos superficiales en las piezas metálicas son procesos fundamentales en el sector industrial. Los tratamientos superficiales metálicos abarcan muchos tipos de tratamientos diferentes, empleados en multitud de subsectores industriales, desde fabricación de maquinaria, automoción, aeronáutica o la construcción. Los tratamientos están formados por varios procesos para lograr las características deseadas en cada pieza, desde la preparación de las superficies para ser tratadas con procesos como el pulido, desengrase, lavado o decapado, al proceso de recubrimiento ya sea electrolítico, químico o con nuevas tecnologías y post-procesos como el pasivado, el sellado o el lacado.

Los tratamientos superficiales se aplican sobre las piezas para aumentar su resistencia a la corrosión y al desgaste, mejorar sus propiedades físicas y químicas y/o con fines estéticos o decorativos. El problema a la hora de aplicar estos tratamientos es adaptarse a las nuevas normativas, cada vez más restrictivas con los residuos generados que tienen efectos negativos sobre el medio ambiente y la salud de los seres humanos. Por ello las empresas han tenido que adaptarse para poder seguir siendo competitivas, a la vez que aplican medidas para un desarrollo sostenible. La necesidad de minimizar o eliminar los residuos peligrosos generados por este tipo de tratamientos ha pasado a ser el principal objetivo del sector de los tratamientos superficiales metálicos, teniendo en cuenta que hay que mantener los estándares de calidad requeridos por los clientes. La necesidad de reducir los peligros sanitarios y medioambientales derivados de estos tratamientos ha provocado un aumento de las investigaciones para mejorar las técnicas de los procesos convencionales o para desarrollar nuevos tratamientos que consigan reducir su impacto negativo. El objetivo de las nuevas técnicas y tratamiento es disminuir los elevados consumos de materias primas, energía y agua, reducir las emisiones al aire, la contaminación del agua y disminuir la producción de productos peligrosos.

Por lo general cuanto más grandes son las plantillas de trabajadores de las empresas dedicadas al sector de los tratamientos de las superficies metálicas, mejor gestionan los residuos generados. Por ello es necesario "educar" a las pequeñas empresas, que representan una parte importante de los residuos generados, a reducir y a gestionar correctamente sus residuos.

En Castilla y León en el año 2010 existían 58 pymes dedicadas al sector de los tratamientos superficiales, de las cuales casi la mitad eran pequeñas empresas. En la figura 1.1 se puede observar que casi 2 de cada 3 empresas se dedican al sector de la metalurgia y el 13% a la construcción, por lo que la mayoría de las empresas de la comunidad trabajan con superficies metálicas.

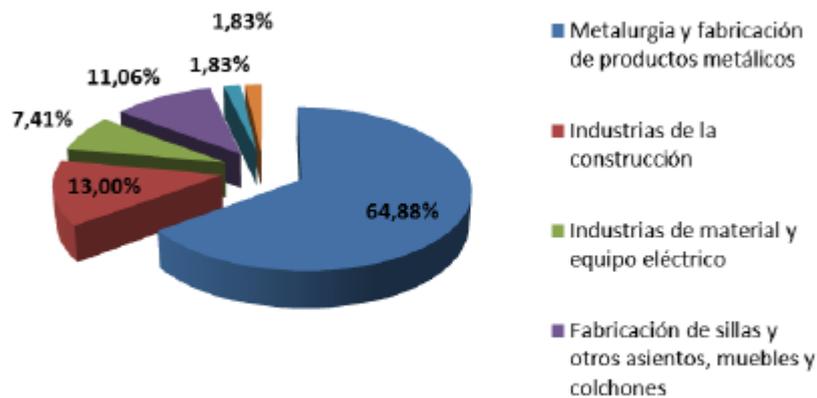


Figura 1.1. : Distribución por sectores de las empresas de CyL. [4]

En la guía de minimización de la Junta de Castilla y León [4], se indica que entre los años 2006 y 2010 en CyL se han generado más de 26000 toneladas de residuos peligrosos que proceden directamente de estos tratamientos. En los últimos años el sector ha incrementado su producción, por lo que se han generado aún más toneladas de residuos peligrosos. En este mismo estudio se reflejaba que en esas mismas fechas tan sólo el 55,2% de las empresas de la comunidad realizaban las gestiones adecuadas con los residuos peligrosos. Aunque los datos han mejorado, la necesidad de mejorar la gestión de los residuos de las empresas del sector sigue siendo el principal objetivo de la Junta de Castilla y León.

1.2 OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es la minimización de los residuos peligrosos generados en los tratamientos de las superficies metálicas. Para ello se fijan las siguientes metas:

- Identificar la legislación que limita las emisiones y los residuos peligrosos.
- Definir los procesos y tratamientos superficiales en las piezas metálicas más utilizados, indicando sus características, objetivos principales y el impacto ambiental que producen.
- Identificar los tratamientos emergentes más importantes que se utilizan como alternativa a los tratamientos convencionales y logren el objetivo de reducir las emisiones.
- Buscar posibles soluciones para la minimización de residuos peligrosos en los tratamientos convencionales. Identificar los cambios más importantes que se pueden llevar a cabo para reducir los residuos y las emisiones.



Universidad de Valladolid

2 LEGISLACIÓN

La generación de residuos peligrosos está limitada por la legislación de cada país. Hay una legislación común para todos los países miembros de la Unión Europea fijada en la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo sobre los residuos. En España además de la legislación común para todas las comunidades, cada comunidad tiene su propias leyes.

2.1 LEGISLACIÓN ESTATAL

La legislación española es cada vez más restrictiva con la generación de residuos peligrosos tanto para el hombre como para el medio ambiente. Además de la legislación general, incorpora leyes particulares para los sectores del agua, la atmósfera, los residuos y el suelo. La generación de ruido se limita con la Ley 34/2007 del 17 de noviembre. Las principales leyes a nivel estatal son:

- Ley 16/2002 del 1 de julio. Ley para la prevención y el control integrado de la contaminación (IPPC).
- Real decreto 509/2007 del 20 de abril. En él se aprueba el Reglamento para el desarrollo y ejecución de la Ley 16/2002.

Atmósfera:

- Decreto 833/1975 del 6 de febrero. Se desarrolla la Ley 38/1972 de protección del ambiente atmosférico. Con el Real Decreto 717/1987 del 27 de mayo se modifica y se establece nueva normativa para la calidad del aire en lo referente a las emisiones de dióxido de nitrógeno y plomo.
- Real Decreto 1073/2002 del 18 de octubre. Se fija la evaluación y control de la calidad del aire con los siguientes elementos: partículas, óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, plomo, monóxido de carbono y benceno.
- Real Decreto 117/2003 del 91 de Enero. Se limitan las emisiones de compuestos orgánicos volátiles procedentes del uso de disolventes.
- Ley 34/2007 del 15 de noviembre. Se establece la calidad del aire y la protección de la atmósfera.



Residuos:

- Real Decreto 833/1988 del 20 de julio. Se aprueba el reglamento para la ejecución de la Ley Básica de Residuos Tóxicos y peligrosos 20/1986. Con el Real Decreto 950/1997 del 20 de junio, se modifica el reglamento para la ejecución de la Ley 20/1986.
- Orden del 13 de junio de 1990 en la que se regula la gestión de aceites usados.
- Ley 11/1997 del 24 de abril. Ley de Envases y Residuos de Envases. Con el Real Decreto 782/1998 se aprueba su desarrollo y ejecución.
- Ley 10/1998 del 21 abril. Ley de residuos, modificada por la Ley 22/2011 del 28 de julio, de residuos y suelos contaminados.
- Orden MAM/304/2002 del 8 de febrero. Se publican las operaciones de eliminación y valorización de residuos y la lista de residuos europea.
- Real Decreto 1383/2002 del 20 de diciembre. Se limita el uso del cromo hexavalente.

Aguas

- Real Decreto 849/1986 del 11 de abril. Es el Reglamento de Dominio Público Hidráulico o RDPH. Con el Real Decreto 1315/1992 del 30 de octubre sufre una modificación parcial y se publica la Ley de Aguas. En el Real Decreto 995/2000 se fijan los objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes y se vuelve a modificar el RDPH. Con el Real Decreto Legislativo 1/2001 del 20 de julio se aprueba la Ley de aguas. El Real Decreto 849/1986 se vuelve a modificar con el Real Decreto 9/2008 del 11 de enero.
- Real Decreto 606/2003 del 23 de mayo. Se modifica el RDPH y se desarrollan los títulos preliminares de la Ley 29/1985 del 2 de agosto de Aguas.
- Orden MAM/1873/2004 del 2 de junio. Se aprueba los modelos oficiales para la declaración de vertido, además se desarrollan los aspectos para la autorización de vertido y liquidación del canon de control de vertidos regulados del Real Decreto 606/2003.

Suelos:

- Real Decreto 9/2005 del 14 de enero, donde se determina la relación de las actividades potencialmente contaminantes del suelo. Se fijan los criterios para la declaración de suelo contaminado.

2.2 LEGISLACIÓN AUTONÓMICA

En Castilla y León no hay legislación propia para las emisiones de agua. Para la legislación del ruido se emitió la Ley 5/2009 del 4 de Junio. Las emisiones a la atmosfera se regulan por la Estrategia de Control de la Calidad del Aire de Castilla y León. La legislación más destacable es:

- Decreto 159/1994 del 14 de julio. Se aprueba el Reglamento para la aplicación de la Ley de Actividades Clasificadas. Se modifica parcialmente con los decretos: 66/1998 el 26 de marzo y 146/2001 del 17 de mayo.
- Ley 11/2003 del 8 de abril. Se expone la prevención ambiental aplicable en Castilla y León.
- Orden MAM/1673/2004 del 26 de octubre. Esta Orden establece el personal encargado de la inspección de las instalaciones y actividades sometidas al régimen de autorización ambiental, licencia ambiental y comunicación.

Residuos:

- Orden del 19 de mayo de 1992. Se establece el sistema de concesión de autorizaciones para realizar operaciones de recogida, transporte y almacenamiento de los aceites usados.
- Decreto 180/1994 del 4 de agosto. Se crea el Registro de Pequeños Productores de Residuos Tóxicos y Peligrosos.
- Orden del 19 de mayo de 1997. Se regulan los documentos de seguimiento y control que se deben emplear en la recogida de residuos peligrosos de los productores pequeños.

3 TRATAMIENTOS DE SUPERFICIES METÁLICAS

Los tratamientos de superficies metálicas son diferentes técnicas que se aplican en la industria metalúrgica para añadir o modificar propiedades a las superficies de las piezas a tratar. Estos procesos de modificación de las superficies metálicas se pueden realizar mediante deposición de capas de metal o por conversión de la superficie. Se basan en una reacción de oxidación-reducción, diferenciando los procesos electrolíticos, que requieren de una fuente externa de corriente eléctrica, de los químicos, que no la precisan. Con estos tratamientos se busca modificar las superficies de las piezas metálicas, ya sea por fines decorativos, protectores o funcionales. Para determinar el tratamiento a aplicar hay que tener en cuenta el proceso de fabricación y el uso definitivo al que será sometida la pieza final. El tamaño y complejidad de las instalaciones viene determinado por el tratamiento a realizar, el tipo, tamaño y cantidad de piezas a tratar, la calidad requerida y el tipo de manipulación y almacenamiento de las piezas. Estos tratamientos producen residuos que pueden ser peligrosos para los seres humanos debido a su toxicidad y contaminantes para el medio ambiente. A continuación se describen los principales tratamientos realizados en la industria y los aspectos ambientales más destacados para cada tratamiento [1][2]. Cada tratamiento descrito a continuación tiene su proceso particular, pero todos ellos tienen el siguiente esquema en común que se muestra en la figura 3.1 :

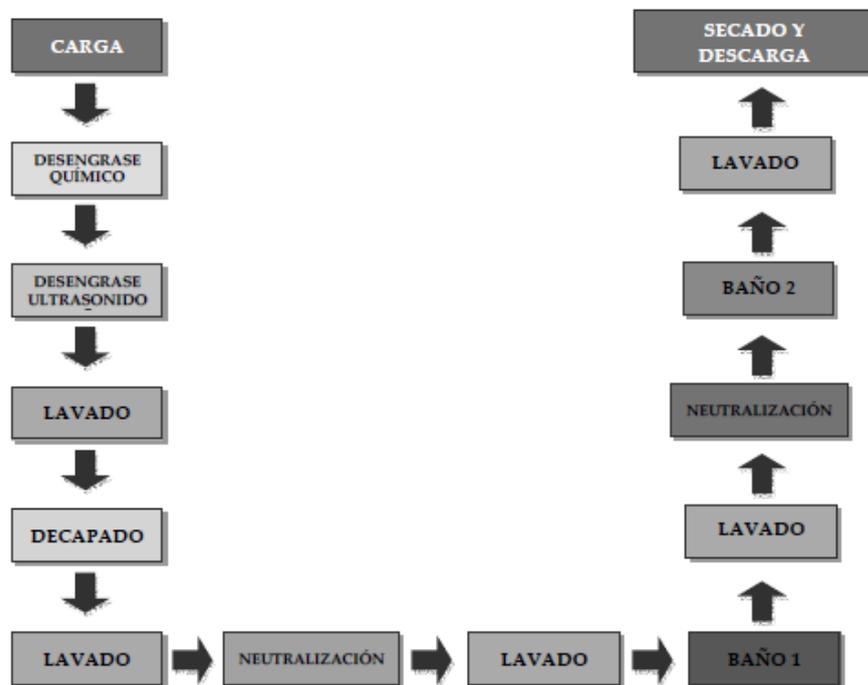


Figura 3.1: Esquema general tratamientos superficies metálicas. [1]

3.1 PREPARACIÓN PREVIA DE LA SUPERFICIE

Antes de proceder a la modificación de la superficie metálica hay que someter a las diferentes piezas a un tratamiento previo que prepare las piezas metálicas para su posterior recubrimiento. La principal función de estos tratamientos previos es eliminar los restos de aceites, taladrinas, grasas, sustancias refrigerantes y lubricantes que puedan tener las piezas, además eliminar los restos de óxidos o calaminas. Estas sustancias se suelen añadir a las piezas a tratar en su almacenaje, previo al tratamiento, como protección anticorrosiva. También pueden proceder de su proceso de fabricación por métodos mecánicos. Estos pretatamientos son muy importantes ya que lograr que el tratamiento metálico sea correcto depende en gran medida del éxito de ellos. Se distinguen dos tipos de pretatamientos:

3.1.1 Pretratamientos mecánicos:

Se basan en técnicas de limpieza de las superficies metálicas por medio de procesos mecánicos.

3.1.1.1 Decapado mecánico:

Con esta operación se realiza de una vez el desengrase y decapado. Se puede realizar por varios métodos diferentes: con equipos de vibración, por la proyección a gran velocidad de aire comprimido de un material abrasivo sólido (arenas de sílice, o granalla de acero) o por cintas abrasivas que pueden ser, muelas, discos de fieltro impregnados con abrasivos, cepillos, discos de telas duras, etc. Se eliminan las capas de impurezas que se encuentran adheridas a la superficie a tratar. La elección del material abrasivo depende del aspecto de acabado deseado, del material base de la pieza y/o del rendimiento del producto. Después del decapado las superficies tienden oxidarse, por lo que se suelen someter a un pasivado posterior. El pasivado se realiza mediante la inmersión en una solución diluida en caliente de un ácido crómico y fosfórico, o en un fluxado, que consiste en recubrir las piezas con un fundente de cloruro amónico o cloruro de cinc.

El decapado mecánico produce residuos provenientes del material abrasivo utilizado pero no produce aguas residuales. Emite a la atmósfera partículas y produce residuos de ruido y vibraciones provenientes de los compresores el aire a presión o las muelas abrasivas.



3.1.1.2 Pulido mecánico:

El pulido es necesario cuando los pretatamientos aplicados no consiguen el grado de calidad adecuado para el tratamiento posterior. Se obtienen superficies pulidas, brillantes, lisas y uniformes. Para el proceso de pulido mecánico se utilizan poleas giratorias de fieltro o cuero revestidas de abrasivos como el esmeril o el corindón.

El pulido mecánico produce residuos provenientes del polvo de pulido pero no produce aguas residuales. Emite a la atmósfera partículas y produce residuos de ruido y vibraciones debido a las poleas giratorias.

3.1.2 Pretratamientos químicos:

Se basan en técnicas de limpieza de las superficies metálicas por medio de procesos químicos.

3.1.2.1 Desengrase químico:

El objetivo del desengrase es eliminar todas las impurezas orgánicas que estén adheridas a la superficie de la pieza a tratar. Este tipo de impurezas pueden ser aceites de corte, pinturas, lubricantes, etc.

a) Desengrase químico con disolventes:

Este tipo de desengrase se utiliza para eliminar grasas, pinturas y barnices. Cuando se realiza el proceso en frío se hace por inmersión, siendo el disolvente el que realiza el proceso de desengrasar. Al realizarlo en vapor se evaporan los disolventes provenientes del baño, produciendo vapores que contactan con la superficie que actúan de desengrasantes. Los productos más utilizados son el tricloroetileno y el percloroetileno, pero los disolventes halogenados están siendo sustituidos progresivamente por soluciones acuosas, formadas por detergentes inorgánicos y sustancias orgánicas biodegradables. Cuando es necesario utilizar disolventes halogenados se debe hacer en instalaciones cerradas herméticamente y con un sistema de extracción de vapores.

No producen ni aguas residuales ni ruidos ni vibraciones significativos, pero si residuos debido a disolventes contaminados con aceites. Emiten a la atmósfera compuestos orgánicos volátiles (COVs).

b) Desengrase químico con detergentes:

Se utilizan para eliminar todos los tipos de grasa gracias a la composición alcalina de los detergentes y a los compuestos tensioactivos que ayudan a disminuir la tensión superficial del aceite. Se puede realizar por varias técnicas:

- Desengrase químico: Se utiliza un mecanismo de agitación del medio, como puede ser el aire, que mejora el efecto mecánico de limpieza en un medio químico con emulsionantes.
- Desengrase electrolítico: Se somete a las piezas, que actúan como cátodos, a la acción de una solución alcalina. Las grasas se eliminan gracias a la acción de la solución alcalina, aumentando el desprendimiento de la grasa por el hidrogenado que se origina en la electrolisis. Los óxidos metálicos se eliminan por la reducción del hidrogeno.
- Desengrase por ultrasonidos: Se añade al medio químico un mecanismo que genera ultrasonidos que impactan en la superficie mejorando la limpieza.

Los desengrases con detergentes provocan aguas residuales debido a un pH alcalino y a la materia orgánica utilizada. Generan residuos debido a los baños agotados y contaminados por aceite. Hay ruido y vibraciones cuando se utiliza con ultrasonidos y emiten a la atmósfera vapor de agua.

3.1.2.2 Pulido químico:

Como ocurre con el pulido mecánico, se utiliza cuando no se ha conseguido el grado de calidad requerido para el tratamiento posterior, obteniendo superficies pulidas, brillantes, lisas y uniformes. Para proceder al pulido químico se lleva a cabo un proceso electrolítico. Se disuelven las protuberancias de la superficie a tratar, que se comportan como el ánodo. Los electrolitos pueden ser ácidos, ya sea ácido ortofosfórico o perclórico, o básicos, el hidróxido sódico. Antes de tratar las piezas, después del pulido, es necesario realizar un baño de aclarado para eliminar los restos de disolución y



de óxidos. En algunas ocasiones se sumergen las piezas en un baño de activado en ácido diluido para eliminar capas de óxidos velos o manchas.

Este tipo de pulidos producen aguas residuales debidos a aniones procedentes de cloruros y pH acido o básico en función del baño. Los residuos provienen de baños agotados y emiten a la atmósfera vapor de agua. No producen ruido ni vibraciones significativas.

3.2 TRATAMIENTOS ELECTROLÍTICOS

Los tratamientos electrolíticos modifican la superficie de las piezas metálicas por conversión química o por deposición de un metal, para añadir propiedades en la superficies de las piezas a tratar, como pueden ser las anticorrosivas o decorativas. Todos los tratamientos electrolíticos requieren de una solución electrolítica, una corriente eléctrica y electrodos conductores, siguiendo el esquema de la figura 3.2 . El proceso consiste en sumergir la pieza a tratar, que actúa como cátodo en la cubeta electrolítica, en un electrolito en el que se encuentran los iones del metal a depositar en la superficie. El ánodo se forma con piezas de alta pureza del metal de deposición para poder mantener constante en el electrolito la concentración de iones metálicos. Excepto el cromado, son reacciones de oxidación-reducción. En la solución electrolítica se adicionan compuestos orgánicos que hacen la función de niveladores de pH o de abrillantadores. Los riegos higiénicos derivados de estos tratamientos se adjuntas en los anexos IV.

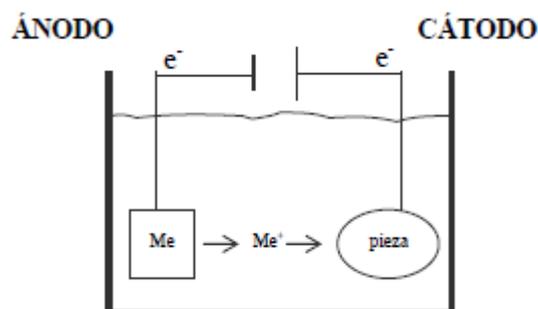


Figura 3.2: Esquema proceso electrolítico. [1]

3.2.1 Cadmiado

El proceso de adición de cadmio por electrodeposición se utiliza para proteger contra la corrosión piezas o láminas de hierro, aleaciones de acero, aluminio o titanio. Es más resistente que el cincado y se suele aplicar para recubrir piezas formadas por dos metales y a veces sobre recubrimientos de cinc, pero debido a su alto coste se aplica en espesores muy finos y se ha restringido su uso en ciertas aplicaciones por su toxicidad. El baño más utilizado, gracias a su eficiencia en la deposición y por el brillo que se consigue, es en una base de cianuro, siendo su composición:



- Hidróxido sódico 20g/l
- Cianuro de sodio 120 g/l
- Cadmio 20-30g/l
- Temperatura de 25-35°C

Otras bases utilizadas son en sulfato, en fluoroborato y en cloruro.

Principales aspectos ambientales:

- Aguas residuales: Formadas por metales pesados debido al cadmio, con aniones que pueden provenir de sulfatos, cloruros, boro, cianuros y fluoboratos, según la base utilizada, y complejantes.
- Residuos: No.
- Emisiones a la atmósfera, ruido y vibraciones: No son significativos.

3.2.2 Cincado

El cincado de una pieza metálica se puede llevar a cabo por medio de diferentes operaciones y se utiliza para proteger frente a la corrosión y la oxidación, mejorando su aspecto visual. Al recubrir una superficie metálica con cinc se necesita un post-tratamiento para asegurar la protección de la pieza. Se realiza un tratamiento de pasivado de las piezas, normalmente con cromo hexavalente o trivalente. En el sector de la automoción se utilizan aleaciones de cinc debido a la gran resistencia a la corrosión que consiguen. Las más utilizadas son: Cn-Fe con menos de un 1% de hierro, Cn-Co con menos de un 3% de cromo y Cn-Ni con menos de un 15% de níquel.

3.2.1.1 Cinc ácido

El cinc ácido es utilizado cuando las piezas requieren un tratamiento anticorrosivo con una baja distribución del metal, además de un acabado brillante. La composición del baño adecuada es:

- Cloruro de cinc 60-100g/l
- Cloruro de potasio 130-180 g/l
- Ácido bórico 15-30g/l
- Condiciones de trabajo: Temperatura 21-35°C, pH 4.8-5.5, tensión 1-12V, densidad corriente 1-4 A/dm²

Principales aspectos ambientales:

- Aguas residuales: Metales pesados por el uso de cinc y hierro, con aniones de cloruros y boro y pH ácido.
- Residuos: Lodos de filtración procedentes del baño.
- Emisiones a la atmósfera: Vapores ácidos
- Ruido y vibraciones: No son significativos.

3.2.1.2 Cinc alcalino

El cinc alcalino se utiliza para piezas que requieren una protección contra la corrosión con mejor distribución del metal que en el caso del cinc ácido. Requiere una etapa pre-tratamiento de mayor calidad. La formulación del baño adecuada es:

- Óxido de cinc 5-15 g/l
- Hidróxido de sodio o potasio 100-150 g/l
- Condiciones de trabajo: Temperatura 20-35°C, tensión 2-15V, densidad corriente 1-4 A/dm²

Principales aspectos ambientales:

- Aguas residuales: Metales pesados por el uso de cinc y hierro y pH alcalino.
- Residuos: Lodos de filtración procedentes del baño.
- Emisiones a la atmósfera: Vapores alcalinos.
- Ruido y vibraciones: No son significativos.

3.2.1.3 Cinc cianurado

El cinc cianurado, pese a necesitar un desengrase poco exigente, es cada vez menos utilizado debido a la toxicidad del cianuro. Aunque requieren mayor control, se utilizan los dos tipos de cincado alternativos, por sus buenos resultados y por la cuestión medioambiental. La composición del baño del cinc cianurado es:

- Óxido de cinc 10-43 g/l
- Hidróxido de sodio 50-75 g/l
- Cianuro de sodio 5-100 g/l



- Condiciones de trabajo: Temperatura 20-30°C, tensión 2-15V, densidad corriente 2-6 A/dm²

Principales aspectos ambientales:

- Aguas residuales: Metales pesados por el uso de cinc y hierro, formación de aniones cianuros y pH alcalino.
- Residuos: Lodos de filtración procedentes del baño.
- Emisiones a la atmósfera: Vapores alcalinos cianurados.
- Ruido y vibraciones: No son significativos.

3.2.1.4 Pasivado post-cincado

Se realiza un proceso de pasivado después del cincado para aumentar la resistencia a la corrosión debido a que al no ser el cinc un metal noble se oxida progresivamente. Se utiliza la pasivación azul para resistencias bajas a la corrosión, la pasivación negra para las medianas y la verde y amarilla para alta resistencia a la corrosión. Solo el pasivado azul utiliza cromo trivalente, menos tóxico, siendo el hexavalente el utilizado por el resto de pasivados.

Principales aspectos ambientales:

- Aguas residuales: Cromo hexavalente o trivalente en función del pasivado utilizado.
- Residuos: No.
- Emisiones a la atmósfera: Ácido crómico.
- Ruido y vibraciones: No son significativos.

3.2.3 Niquelado

La adición de níquel a la superficie metálica de la pieza mejora las propiedades anticorrosivas, además de utilizarse por cuestiones decorativas, pero normalmente el niquelado es una operación previa a la operación de acabado final. La subcapa de níquel previa al tratamiento metálico favorece la

resistencia a la corrosión y mejora la electrodeposición de la operación posterior, dando un mejor resultado final. Esta subcapa de níquel se utiliza cuando se trabaja con el aluminio y sus aleaciones, el cinc y sus aleaciones y con el hierro, latón y el cobre. Las operaciones posteriores a la subcapa de níquel son el cromado, plateado, latonado, dorado y estañado.

El baño de níquel más común es el de Níquel Watts. No utiliza aditivos, salvo cuando se utilizan humectantes para reducir la generación de burbujas de aire en la superficie, o se utilizan aditivos orgánicos para modificar la estructura del níquel para dar la apariencia final deseada. Cuando se requiere la deposición del níquel en una cavidad de gran tamaño inaccesible se elimina el cloruro de níquel. Otros tipos de baños son el Níquel Wood que utiliza ácido clorhídrico, el níquel con fluoroborato, el níquel-hierro muy utilizado en la industria electrónica y el cinc-níquel ya que incrementa hasta 10 veces la resistencia a la corrosión del cinc puro. Se utiliza en su base ácida y en la alcalina explicadas anteriormente. La formulación del baño del Níquel Watts es:

- Sulfato de níquel 90-375 g/l
- Cloruro de níquel 100-200 g/l
- Ácido bórico 30-45 g/l
- Condiciones de trabajo: Temperatura 50-65°C, tensión 1-15V, pH 3.5,4.5, densidad corriente 1-8 A/dm²

La adicción de níquel se puede realizar también por electroconformado, este proceso se utiliza en la fabricación de DVD's, cilindros de impresión y hologramas. El electroconformado es la producción o reproducción de piezas por electrodeposición sobre un modelo que se separa posteriormente. Como en el caso del Níquel Watts solo utilizan aditivos humectantes y orgánicas para mejorar la deposición.

Principales aspectos ambientales:

- Aguas residuales: Metales pesados por la adicción de níquel y según el proceso puede tener cinc, hierro, cobalto, etc. Tiene un pH ácido y aniones de cloruros, sulfatos y boro.
- Residuos: Lodos de filtración procedentes del baño.
- Emisiones a la atmósfera: Emisiones ácidas.
- Ruido y vibraciones: No son significativos.



3.2.4 Cromado

El baño de cromo se puede realizar con el cromo trivalente y el hexavalente, este último es el más tóxico pero permite mejores características de acabado. Se realiza sobre todo en piezas de acero, acero niquelado y cinc niquelado. El cromado destaca por su buen aspecto final, siendo utilizado muchas veces en piezas decorativas, destacando también la dureza y alta resistencia a la corrosión que proporciona a las piezas metálicas. Se utiliza en algunos pasivados y decapados ácidos. Cuando se ha depositado el cromo en la superficie de la pieza se reduce a su forma metálica para que pierda su toxicidad.

3..2.4.1 Cromo decorativo

El cromo decorativo destaca por el acabado brillante que da a las superficies de las piezas tratadas. Antes del baño de cromo se realiza un niquelado. Los acabados varían mucho dependiendo del uso del cromo trivalente o hexavalente. El cromo hexavalente da más protección contra la corrosión y dureza a las piezas. Un acabado con cromo trivalente da un color final a las piezas muy diferente y no es aceptado como acabado decorativo, pero el cromo hexavalente es altamente tóxico, incluso cancerígeno, por lo que se recomienda no utilizar salvo cuando sea imprescindible.

La formulación del cromo hexavalente decorativo tiene una relación 100 a 1 :

- Ácido crómico 80-400 g/l
- Ácido sulfúrico 0.8-4 g/l
- Condiciones de trabajo: Temperatura 40-50°C, ánodos insolubles 93%Pb y 7%Sn, densidad corriente 5-55 A/dm²

El cromo trivalente decorativo sigue la siguiente formulación

- Cromo trivalente/ sulfato cloruro 20g/l
- Condiciones de trabajo: Temperatura 25-30°C, ánodos insolubles de grafito, densidad corriente 7.5-20 A/dm², pH 2.5-3.5

3.2.4.2 Cromo negro

Cuando se recubren piezas negras se utiliza el cromo negro, que es una excepción del cromo decorativo. En este caso se necesita el uso de catalizadores, que junto a la temperatura de trabajo, determinan las propiedades físicas, químicas y mecánicas finales de las piezas. El catalizador utilizado determina la eficiencia del electrolito. La formulación del cromo negro se hace con cromo hexavalente siendo:

- Ácido crómico 350-520g/l
- Eficiencia del catalizador: Iones de sulfato 15-50%, catalizador libre de fluoruros 25-27%

3.2.4.3 Cromo duro

El cromo duro lleva cromo hexavalente y se utiliza en piezas que necesitan una gran resistencia mecánica como los amortiguadores o los cilindros hidráulicos. La formulación del cromo duro es:

- Ácido crómico 180-350g/l
- Un catalizador: iones de sulfato desde 1.8 a 6 g/l o iones de sulfato con iones de fluoruro con menos del 2% del ácido crómico o catalizador libre de fluoruro con menos del 2% del ácido crómico

Principales aspectos ambientales de los tipos de cromado son:

- Aguas residuales: Metales pesados por el cromo hexavalente y el cromo trivalente. Tiene un pH ácido y aniones de nitratos, sulfatos, fluoruros, etc.
- Residuos: No.
- Emisiones a la atmósfera: Uso de aerosoles.
- Ruido y vibraciones: No son significativos.



3.2.5 Cobreado

El cobreado electrolítico se utiliza para añadir un recubrimiento de cobre de espesor variable a materiales como el acero, el hierro o el latón. Los recubrimientos de cobre son muy utilizados para mejorar las propiedades del metal debido a su alta ductilidad, maleabilidad y su buena conducción de la electricidad. Los baños suelen llevar compuestos orgánicos para dar brillo a la pieza o para refinar el grano. El cobre se deposita por medio de cuatro tipos de baños:

3.2.5.1 Cobre cianurado

Este tipo de baño, a pesar de la toxicidad del cianuro, se sigue utilizando porque en muchos casos es insustituible. Para evitar cementaciones espontáneas del cobre y una pobre adhesión del metal a la pieza se deben realizar a bajas temperaturas. La formulación del baño depende del grosor de la capa deseado, para capas de 2-3 μm :

- Cianuro de cobre 15-42 g/l
- Cianuro de sodio 25-42 g/l
- Carbonato sódico 15g/l
- Hidróxido sódico para control del pH
- Condiciones de trabajo: Temperatura 30-65°C, pH 10-12.6, densidad corriente 1-1.5 A/dm², ánodos de cobre electrolítico y acero

Cuando se lleva a cabo el baño de cobre por medio de tambor se depositan capas de 6-8 μm con la siguiente formulación:

- Cianuro de cobre 25-50 g/l
- Cianuro de potasio 50-100 g/l
- Hidróxido potásico 7.5-15g/l

Cuando se opta por un baño basado en cianuro de cobre (40-60g/l), con cianuro de sodio o potasio con tartrato de sodio y potasio, si la concentración supera los 90g/l se reduce drásticamente su rendimiento.

Principales aspectos ambientales del cobreado cianurado:

- Aguas residuales: Metales pesados: cobre. Tiene un pH alcalino y aniones de cianuros y carbonatos.
- Residuos: Lodos de filtración procedentes del baño.

- Emisiones a la atmósfera: Emisiones alcalinas.
- Ruido y vibraciones: No son significativos.

3.2.5.2 Cobre alcalino exento de cianuros

Este tipo de baños de cobre alcalinos exentos de cianuros se utilizan como una subcapa previa a la capa final de níquel brillante o de cromo. La composición del baño es:

- Pirofosfato de cobre 345 g/l
- Hidróxido potásico 18 g/l
- Amonio 1ml/l
- Condiciones de trabajo: Temperatura 43-60°C, pH 8.2-9.2, densidad corriente 1-7.5 A/dm², ánodos de cobre electrolítico

Principales aspectos ambientales:

- Aguas residuales: Metales pesados: cobre carbonatado y amonio. Tiene un pH alcalino y aniones de cianuros y carbonatos.
- Residuos: Lodos de filtración procedentes del baño.
- Emisiones a la atmósfera: Vapor de agua.
- Ruido y vibraciones: No son significativos.

3.2.5.3 Cobre ácido

Este tipo de baños es el más utilizado en la actualidad debido a su bajo coste de preparación, su capacidad de homogenización en el nivel de espesor y porque los rendimientos anódicos y catódicos llegan al 100% en muchos casos. El color del acabado suele ser mate, necesitando un trabajo de afino si se necesita una superficie brillante. Necesitan una preparación previa de la pieza mayor que las soluciones de cianuro. La composición del baño es:

- Sulfato de cobre 180-250 g/l
- Ácido sulfúrico 60-90 g/l
- Cloruros 60-120 mg/l
- Condiciones de trabajo: Temperatura 25-30°C, densidad corriente 2-10 A/dm², ánodos de cobre fosforoso

Cuando se fabrican circuitos impresos se utiliza ácido fluobórico en sustitución del ácido sulfúrico y fluroboratos de cobre en lugar de los cloruros



y sulfatos. Este proceso puede dar cualquier grosor a las piezas que tengan una base de cobre.

Principales aspectos ambientales:

- Aguas residuales: Metales pesados: cobre. Tiene aniones de sulfatos, y fluoruros y boro en el caso de los circuitos impresos.
- Residuos: Lodos de filtración procedentes del baño.
- Emisiones a la atmósfera: Vapor de agua sólo con el baño con ácido fluobórico.
- Ruido y vibraciones: No son significativos.

3.2.5.4 Cobreado con pirofosfato

El cobreado con pirofosfato es el baño menos utilizado y suele dar un acabado brillante a las piezas a recubrir como los aluminios y aleaciones de aluminio. La composición del baño es:

- Pirofosfato de cobre 110 g/l
- Pirofosfato de potasio 400 g/l
- Ácido cítrico 10 g/l
- Amonio 3g/l

Principales aspectos ambientales:

- Aguas residuales: Metales pesados: cobre. Tiene aniones de fosfato.
- Residuos: Lodos de filtración procedentes del baño.
- Emisiones a la atmósfera, ruido y vibraciones: No son significativos.

3.2.6 Estañado

El recubrimiento de piezas metálicas en un baño de estaño es muy utilizado en la industria por las múltiples aplicaciones que tiene debido a las propiedades del estaño. Se utiliza debido a su alta resistencia a la corrosión y al deslustrado, es soldable, dúctil, de fácil recubrimiento y el recubrimiento no es tóxico. Su principal aplicación es en la industria de la alimentación, utilizándose en envases de bebidas y alimentación, aerosoles o utensilios de

cocina. Se utiliza también en circuitos impresos, chasis o componentes electrónicos. Se puede utilizar como electrolito el sulfato de estaño, el fluoborato de estaño o el estannato de sodio o potasio, siendo la formulación del baño más simple:

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

Después del recubrimiento las piezas tienen que pasar inmediatamente a un aclarado para no perjudicar la calidad del estañado debido a que se puede secar la disolución. Los tanques de recubrimiento tienen que ser limpiados varias veces al año con agua y detergentes para no perjudicar la eficiencia del baño electrolítico.

Principales aspectos ambientales del estañado:

- Aguas residuales: Metales pesados: estaño. Tiene aniones de sulfatos y fluoboratos.
- Residuos: Lodos procedentes del filtrado de los baños.
- Emisiones a la atmósfera: Aerosoles.
- Ruido y vibraciones: No son significativos.

3.2.7 Latonado y acabado en bronce

El acabado en latón se utiliza como acabado decorativo en las piezas metálicas y para aplicaciones estructurales. Se suele aplicar otros tratamientos superficiales de metalizado como el niquelado. Es tóxico debido a la utilización de cianuros. Su composición es:

- Cianuro de cobre 8-15 g/l
- Cianuro de cinc 5-30 g/l
- Cianuro de sodio 70-90 g/l
- Condiciones de trabajo: pH 10

Los acabados en bronce también se utilizan como acabados decorativos, pudiendo ser en bronce blanco o en bronce amarillo. El mayor uso del acabado de bronce es ser el sustituto del níquel en piezas de joyería y



bisutería. Con el uso del bronce se previenen las alergias al níquel. Se puede utilizar plomo en concentraciones bajas para aportar más brillo, pero su uso ha sido prohibido en ciertos productos, además se debe reducir el uso de cianuros por su toxicidad. La formulación del baño de bronce es:

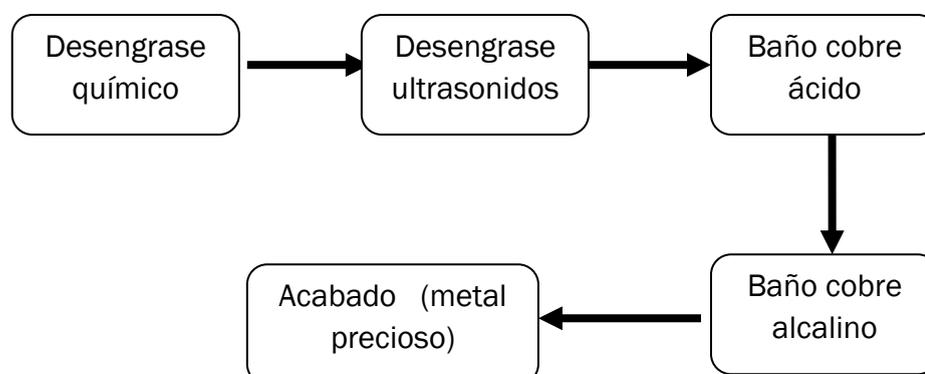
- Estannato potásico 5-20 g/l
- Cianuro de cobre 30-45 g/l
- Cianuro de cinc 6-10 g/l
- Cianuro de potasio 90-120 g/l
- Condiciones de trabajo: Temperatura 30-50°C, pH 9.5-11.5, densidad corriente 0,5-5 A/dm², ánodos de cobre-cinc con 60-80% Cu.

Principales aspectos ambientales del latonado y el acabado en bronce:

- Aguas residuales: Metales pesados: cobre, estaño cinc y cianuro. Tiene aniones cianuro y pH alcalino.
- Residuos: Lodos procedentes del filtrado de los baños.
- Emisiones a la atmósfera: Vapores.
- Ruido y vibraciones: No son significativos.

3.2.8 Metales preciosos

Los recubrimientos de metales preciosos se aplican normalmente sobre aceros inoxidables, peltre con aleación de estaño entre el 90 y 100% y latón con 80% de cobre y 20% de cinc. El esquema para estos tratamientos superficiales es el siguiente:



La limpieza de las piezas antes del tratamiento superficial es importante para no perder eficiencia. El baño de cobre alcalino, mejor exento de cianurado ya que no es tóxico, proporciona una mayor adherencia final, mientras el baño de cobre ácido se utiliza para conseguir brillo en la pieza a tratar. El acabado final se puede realizar con diferentes metales preciosos.

3.2.8.1 Oro

El baño de oro sobre piezas metálicas se utiliza no solo en joyería, sino también en aplicaciones como la fabricación de conectores o circuitos impresos. En algunas ocasiones se utiliza agentes tamponadores para mantener el pH y otros metales para aumentar el brillo de la pieza, aumentar la resistencia o aportar color a la pieza. Estos metales suelen ser hierro, indio o cobalto. La formulación del baño de oro es:

- Cianuro doble de oro y potasio 0.5-2 g/l
- Fosfato disódico 10-20 g/l
- Abrillantantes 1-5 g/l
- Condiciones de trabajo: Temperatura 50-70°C, pH 11-12, densidad corriente 1 A/dm², ánodos de titanio platinizado o acero inoxidable 18/8/2

Puede incorporar un prebaño de oro para mejorar la adhesión del baño final de oro. Este prebaño utiliza cianuro doble de oro y potasio entre 1-2 g/l y un pH de 1.

Principales aspectos ambientales del baño de oro:

- Aguas residuales: Metales pesados: oro. Tiene aniones de cianuro y fosfatos.
- Residuos: Filtros de baño y lodos de filtración procedentes del baño.
- Emisiones a la atmósfera: Vapores cianurados.
- Ruido y vibraciones: No son significativos.

3.2.8.2 Plata

Los recubrimientos de plata se utilizan sobre todo en cubertería, decoración y joyería, además dada su excelente conductividad eléctrica son importantes en la fabricación de circuitos eléctricos. Se utiliza el recubrimiento de plata-paladio en sustitución del oro, pero este proceso es más tóxico. La composición del plateado es:



- Cianuro doble de plata y potasio 30-65 g/l
- Cianuro potásico 100-160 g/l
- Carbonato de potasio 15-20 g/l
- Condiciones de trabajo: Temperatura 28-30°C, densidad corriente 1 A/dm²

Como en el caso del recubrimiento de oro, se utiliza un prebaño de plata para mejorar la adhesión del baño posterior. Utilizan una base de cianuro doble de plata y potasio con menor concentración que la del baño final.

Principales aspectos ambientales del baño de plata:

- Aguas residuales: Metales pesados: plata. Tiene aniones de cianuro y carbonatos.
- Residuos: Filtros de baño y lodos de filtración procedentes del baño.
- Emisiones a la atmósfera, ruido y vibraciones: No significativos.

3.2.8.3 Paladio

Para el recubrimiento de paladio se emplea una aleación de paladio-níquel con el 75-80% de paladio. El recubrimiento con esta aleación se utiliza para aportar dureza, resistencia a la corrosión y ductilidad. La formulación del baño de paladio es:

- Dicloro tetraamina de paladio 4-20 g/l
- Sales amónicas
- Condiciones de trabajo: Temperatura 30-55°C, pH 7.5-8.5, densidad corriente 0.5-5 A/dm²

Principales aspectos ambientales del recubrimiento electrolítico con paladio:

- Aguas residuales: Metales pesados: paladio y níquel. Incorporan sales amónicas.
- Residuos: Filtros de baño y lodos de filtración procedentes del baño.
- Emisiones a la atmósfera: Vapores amoniacales.
- Ruido y vibraciones: No significativos.

3.2.8.4 Platino

El baño de platino electrolítico se utiliza sobre todo por motivos decorativos, pero tiene importancia también en los equipos de la industria química y en la fabricación de aparatos eléctricos. Las principales características del baño de platino son:

- Sulfato de dinitroplatino 5 g/l
- Condiciones de trabajo: Temperatura 40°C, pH 2, densidad corriente 0.1-1 A/dm², ánodos insolubles de titanio de platinizado o de platino

Principales aspectos ambientales del recubrimiento electrolítico con platino:

- Aguas residuales: Metales pesados: platino. Tiene aniones de cloruros, nitratos, sulfatos, fosfatos y amonio.
- Residuos: No
- Emisiones a la atmósfera, ruido y vibraciones: No significativos.

3.2.8.5 Rodio

La adición de capas muy finas de rodio se usa sobre la plata para aportar a la pieza un color blanco y además prevenir que aparezcan las manchas típicas de la plata. El recubrimiento de rodio se usa en la fabricación de conductores o reflectores dado su dureza y su resistencia a la corrosión. Se suele añadir selenio y sulfitos en el baño de rodio para evitar que se formen grietas en las piezas a tratar. La composición del baño de rodio es:

- Sulfato o fosfato de rodio 2.5-20 g/l
- Ácido sulfúrico 15-55 g/l
- Condiciones de trabajo: Temperatura 40°C, densidad corriente 0.5-2 A/dm²

Principales aspectos ambientales de la adición del rodio:

- Aguas residuales: Metales pesados: rodio. Tiene aniones de sulfatos y fosfatos.
- Residuos: Filtros de baño y lodos de filtración procedentes del baño.
- Emisiones a la atmósfera: Vapores ácidos.
- Ruido y vibraciones: No significativos.



3.2.9 Anodizado de aluminio

El anodizado es un proceso electroquímico en el que se produce una oxidación de la superficie del metal tratado. El anodizado del aluminio y sus aleaciones se utilizan para formar en las superficies de las piezas tratadas óxido de aluminio (alúmina). En este proceso electroquímico la superficie actúa como ánodo, diferenciándose así del resto de procesos vistos, produciéndose su oxidación. Se puede dar color a la capa de alúmina formada en la superficie con colorantes tanto orgánicos como inorgánicos metálicos. La coloración se realiza durante o después del proceso de anodizado y se puede hacer por inmersión, de forma electrolítica, por interferencia o por coloración integral. Se tiene que hacer un proceso de sellado final para poder retener la coloración aplicada en la superficie y aumentar la resistencia a la corrosión de la pieza ya sea en caliente a media temperatura o en frío.

El anodizado se puede aplicar utilizando diferentes ácidos, siendo el ácido sulfúrico el más empleado. Cuando se hace un anodizado duro con una capa de 25 a 150 μm no se necesita dar un sellado a la superficie, ya que sólo es necesario impregnarla con lubricantes. En el resto se hace un sellado para aumentar la resistencia a la corrosión y cerrar los poros formados en el proceso. Las propiedades del baño con ácido sulfúrico son:

- Aluminio 5-15 g/l
- Concentración de ácido sulfúrico $< 200\text{g/l} \pm 10$
- Cloruros $< 100\text{ g/l}$
- Condiciones de trabajo: Temperatura $< 21^\circ\text{C}$ para 5.1 μm y $< 20^\circ\text{C}$ para 15, 20 y 25 μm . Densidad corriente 1.2-2 A/dm^2 para 5.1 μm , 1.4-2 A/dm^2 para 15 μm y 1.5-2 A/dm^2 para 20 y 25 μm

Otros ácido utilizado en el anodizado del aluminio es el ácido fosfórico, que se utiliza como tratamiento previo para otros recubrimientos y se utiliza sobre todo en la industria aeronáutica.. Con este ácido se aumenta la resistencia a la oxidación, se aporta porosidad a la superficie y se incrementa la dureza. Otros ácidos utilizados son el oxálico y el crómico, aunque este se utiliza cada vez menos y se ha dejado su uso para aplicaciones en las que no se puede sustituir.

Principales aspectos ambientales del anodizado del aluminio:

- Aguas residuales: Metales pesados: aluminio, níquel y cromo hexavalente cuando se utiliza el ácido crómico. Tiene aniones de silicatos, fluoruros, sulfatos y fosfatos. DQO del proceso de coloración.

- Residuos: Lodos de filtración procedentes del baño
- Emisiones a la atmósfera: Vapor de agua por el proceso de sellado y aerosoles cuando se utiliza ácido crómico
- Ruido y vibraciones: No significativos. Elevado consumo energético.



3.3 TRATAMIENTOS QUÍMICOS

Los tratamientos químicos en las superficies metálicas se fundamentan en la presencia de metales autocatalíticos para que se pueda producir la reacción. La pieza metálica se introduce en una solución de sales de un metal más noble, depositándose este metal sobre la pieza, formándose sobre la superficie de la pieza una capa de óxido metálico.

Los tratamientos químicos autocatalíticos generan más residuos que el resto de técnicas de tratamientos de superficies metálicas, pero en función de la instalación variará la eficiencia de las mismas.

Las ventajas de los procesos de tratamientos químicos son:

- La porosidad en el acabado es menor que en los procesos electrolíticos con el mismo metal.
- Se pueden aportar propiedades físicas y químicas especiales al recubrimiento ya que es una aleación del metal y del compuesto formado con el agente reductor.
- La deposición es uniforme en toda la superficie de la pieza, por compleja que sea, siempre que se mantenga la agitación necesaria para asegurar el contacto en la totalidad de la superficie de la pieza.
- Se simplifica el diseño de los bastidores
- No necesitan de corriente eléctrica.

3.3.1 Cobreado

El recubrimiento por cobreado autocatalítico destaca por el recubrimiento uniforme de las capas en la superficie de las piezas a tratar y la ductilidad que aporta con bajo estrés interno. Este tipo de proceso se aplica sobre todo en la fabricación de circuitos impresos. La solución del cobreado autocatalítico está formada por:

- Cobre 2-5 g/l
- Agentes quelantes EDTA 10-15g/l
- Hidróxido sódico 15-20 g/l
- Tartratos 5-10 g/l
- Agente reductor formaldehido 3-50 g/l

Principales aspectos ambientales del cobreado químico:

- Aguas residuales: Metales pesados: cobre y complejos de metal-quelante. Tiene aniones de tartratos. Compuestos orgánicos de formaldehído.
- Residuos: Baño agotado.
- Emisiones a la atmósfera: Vapores de formaldehído.
- Ruido y vibraciones: No son significativos.

3.3.2 Niquelado

El tratamiento de niquelado químico es un proceso autocatalítico que se utiliza para añadir una capa de níquel-boro o níquel fosforo en las piezas metálicas. El proceso de niquelado químico destaca por la uniformidad del grosor de la capa depositada, además de por su buena adherencia, independientemente del tamaño o la geometría de la pieza, permitiendo un control elevado del grosor del recubrimiento. Aporta a las piezas una gran resistencia frente a la corrosión, a la abrasión y al desgaste, teniendo una dureza de acabo alta. Añade otras propiedades más específicas como lubricidad, propiedades magnéticas o facilidad para una soldadura posterior. Las soluciones del níquel químico se componen por:

- Sulfato y cloruro de níquel 20-30 g/l
- Agentes quelantes, ácidos orgánicos carboxílicos 10-50g/l
- Agente reductor, hipofosfito de sodio 20-40 g/l
- Abrillantantes 1-5 mg/l

El coste del proceso es alto debido a los tratamientos que se tienen que hacer de los residuos generados. El tratamiento de niquelado químico es muy utilizado en la industria, destacado su uso en la industria química, petroquímica, electrónica y del automóvil.

Principales aspectos ambientales del niquelado químico:

- Aguas residuales: Metales pesados: níquel y complejos metal-quelantes.
- Residuos: Baño agotado.



- Emisiones a la atmósfera: Aerosoles
- Ruido y vibraciones: No son significativos.

3.3.3 Pavonado

El proceso de pavonado se basa en la protección de las piezas de hierro y acero mediante la oxidación de la superficie. Controlando en todo momento el proceso, se forma una capa de óxido férrico, que por su compacidad protege a la pieza de agentes externos y aumenta la resistencia al desgaste por fricción. Para conseguir la oxidación se necesita una reacción química en la que las condiciones son:

- Mezcla de nitratos de sodio y potasio, sosa caústica y dióxido de manganeso 900g/l
- Condiciones de trabajo: Temperatura 145°C

Principales aspectos ambientales del pavonado:

- Aguas residuales: Metal base, el hierro. Tiene aniones de nitratos, nitritos y manganatos, tiene un pH alcalino.
- Residuos: Baño contaminado o agotado.
- Emisiones a la atmósfera: Vapor alcalino.
- Ruido y vibraciones: No son significativos.

3.3.4 Fosfatado

El fosfatado consiste en formar capas de fosfatos metálicos, ya sean amorfos o cristalinos, sobre la superficie de las piezas metálicas. El fosfatado aporta a las piezas metálicas una alta resistencia a la corrosión, mejora la lubricación para un posterior conformado o embutición y mejora la capacidad de anclaje de tratamientos posteriores como la pintura. El proceso de fosfatación suele ir seguido de otro tratamiento en la superficie de las piezas metálicas por lo que

se le puede considerar un pre-tratamiento. Se utiliza principalmente en los aceros, y en piezas de hierro, cinc y aluminio. El enjuague final de las piezas se tiene que realizar con agua desmineralizada de calidad.

El proceso de fosfatación de las piezas metálicas se puede llevar a cabo mediante inmersión por medio de spray o por aspersión. La elección de un método u otro dependerá del tamaño, la forma de la pieza y el número de piezas a tratar. Si se desea mejorar la protección anticorrosiva se utiliza un pasivado químico mediante la utilización de cromo hexavalente y/o trivalente y de circonio hexavalente. Este proceso de pasivado aumenta los residuos generados por el tratamiento. Los fosfatos utilizados son de magnesio, tricatónico, hierro y cinc, siendo estos dos últimos lo más utilizados, cuyo proceso se explica a continuación.

3.3.4.1 Fosfatado al hierro

Este proceso se basa en la deposición de un recubrimiento amorfo, en el que el componente principal es el fosfato de hierro, sobre la superficie de las piezas metálicas. Las características principales del fosfatado de hierro es la mejora del anclaje de la pieza para tratamientos posteriores y el aumento de la resistencia contra la corrosión del metal base. Se puede realizar por aspersión o por inmersión.

El proceso de fosfatación amorfa al hierro se utiliza cuando las consideraciones de coste son superiores a la protección anticorrosiva. Se utilizan acelerantes inorgánicos, orgánicos o generados por el oxígeno del aire para conseguir las condiciones oxidantes necesarias para que se forme la capa fosfática sobre la pieza. Las condiciones de trabajo necesarias son: un pH de 4-6, temperatura entre 40 y 60°C y un tiempo de aplicación entre 1 y 3 minutos en función de la aplicación del proceso elegido y la pieza.

3.3.4.2 Fosfatado al cinc

El fosfatado al cinc, al contrario que el de hierro, se basa en un recubrimiento cristalino depositado sobre las superficies metálicas. El componente principal es el fosfato de cinc y su principal característica es la alta protección contra la corrosión que aporta al metal base. Se utiliza como capa base para recubrimientos posteriores o como capa base lubricante.



La fosfatación cristalina al cinc se puede realizar por aspersión o por inmersión, siendo sus constituyentes principales el ácido fosfórico, el fosfato ácido de cinc y los oxidantes. Las condiciones de trabajo para la fosfatación al cinc son: una temperatura entre 30 y 60°C, un pH entre 2 y 3.5 y un tiempo de aplicación entre 1 y 5 minutos en función de la aplicación del proceso elegido y de la pieza.

Los principales aspectos ambientales del proceso de fosfatado son:

- Aguas residuales: Metal base: hierro o cinc en función del proceso de fosfatado y aluminio. Tiene aniones de fosfatos, aditivos y agentes oxidantes. Tiene un pH ácido.
- Residuos: Baño agotado y lodos de fosfatación.
- Emisiones a la atmósfera: Vapor de agua.
- Ruido y vibraciones: No son significativos.

3.4 OTROS TRATAMIENTOS

Después de los tratamientos superficiales, se somete a las piezas metálicas a otros procesos, ya sean para mejorar las prestaciones del baño o para conseguir un acabado determinado.

3.4.1 Sellado

El sellado es un post-tratamiento que se utiliza para conseguir un aumento de volumen de la capa protectora y cerrar los poros que se puedan tener abiertos en la superficie metálica después de algunos tratamientos. El sellado se utiliza también para mejorar las propiedades anticorrosivas del pasivado crómico. El proceso de sellado más habitual contiene:

- Silicatos 20-40 g/l
- Sustancias orgánicas 10-20g/l con resinas acrílicas modificadas
- Fluoruro de níquel 20-30 g/l (si no se utiliza silicatos)
- Condiciones de trabajo: Temperatura 20-60°C, pH 9.5-10.5

Los principales aspectos ambientales del sellado son:

- Aguas residuales: Metal: níquel en el caso de utilizar fluoruro de níquel. Contiene aniones de silicatos y sustancias orgánicas.
- Residuos: No
- Emisiones a la atmósfera: Vapor de agua, no en todo los procesos.
- Ruido y vibraciones: No son significativos.

3.4.2 Pasivado

El pasivado es un post-tratamiento que se utiliza para aumentar la resistencia a la corrosión de las superficies recubiertas con el tratamiento anterior.

El pasivado más utilizado es el pasivado crómico. Dentro de los pasivados crómicos se diferencian 4 tipos de procesos. La elección de un baño u otro se hará en función de su composición, temperatura y pH. Los pasivados crómicos trabajan con una base ácida crómica hexavalente, menos el



pasivado azul que trabaja con cromo trivalente. Los componentes de los pasivados son:

a) Pasivado negro:

- Cromo hexavalente 10-12 g/l
- Nitrato de plata 1-2 g/l
- Ácido acético 10g/l

b) Pasivado verde:

- Cromo hexavalente 20-25 g/l
- Fosfatos 30-35 g/l

c) Pasivado amarillo :

- Cromo hexavalente 3-5 g/l
- Fosfatos 30-35 g/l

d) Pasivado azul :

- Cromo trivalente 3-5 g/l
- Fluoruros 30-35 g/l

Los pasivados crómicos más utilizados son los amarillos y azules. El uso de los pasivados es muy útil en las piezas cincadas ya que aunque las piezas están bien protegidas con el baño de cinc, con el paso del tiempo el cinc se oxida por ser un metal poco noble y necesitan una protección mayor.

El proceso de pasivación se utiliza en piezas con un revestimiento de latón o níquel debido a que suelen ser de espesores pequeños y en el caso del níquel porosos.

Los principales aspectos ambientales de la pasivación son:

- Aguas residuales: Metal base: cromo hexavalente o trivalente en función del pasivado crómico elegido.
- Residuos: No
- Emisiones a la atmósfera: Emisiones de ácido crómico.
- Ruido y vibraciones: No son significativos.

3.4.3 Lacado electrolítico

El lacado es un post-tratamiento que se realiza cuando se quiere realzar y proteger los acabados decorativos realizados con anterioridad en la superficie metálica. Para el lacado electrolítico se utiliza una base acuosa en la que se introducen las piezas metálicas. Estos lacados se utilizan para dar una resistencia a la corrosión elevada a acabados decorativos de alto valor, como son los acabados en oro, plata y latón. Además se usan para sustituir a los revestimientos electrolíticos de coste elevado o que son de una gran dificultad técnica como son los acabados en oro o bronce. Los lacados electrolíticos están ganando cada vez más presencia en la industria de los tratamientos de superficies metálicas. La formulación del lacado electrolítico es:

- Polímero acrílico, acrílico-uretano concentración del 10 al 15%
- Disolventes orgánicos concentración del 5 al 15%
- Condiciones de trabajo: Temperatura 25-30°C, voltaje entre 30-80V, densidad de corriente 0.05-0.5 A/dm²

Los principales aspectos ambientales del lacado electrolítico son:

- Aguas residuales: Ácidos orgánicos, DBO y TOC.
- Residuos: Baño agotado.
- Emisiones a la atmósfera: COVs.
- Ruido y vibraciones: No son significativos.

3.4.4 Lavado y secado

Después de la realización de los procesos de recubrimiento en las superficies metálicas, las operaciones de lavado y secado son fundamentales para que estos tratamientos sean eficientes.

3.4.4.1 Lavado

El lavado es una operación importante en los tratamientos de superficies metálicas al evitar la contaminación cruzada entre baños de proceso. Se utiliza para parar la acción que el electrolito tiene sobre la superficie que ha tratado.



El parámetro fundamental en las operaciones de lavado es el caudal de agua que se necesita para realizar correctamente la operación. El caudal necesario determina las dimensiones necesarias de los sistemas de gestión y los tratamientos posteriores de las aguas residuales que se han generado. El caudal es función de muchos factores y es habitual que el caudal empleado sea mucho mayor que el mínimo necesario. El factor principal es el arrastre, que además viene condicionado por la rugosidad superficial de las piezas tratadas, la viscosidad del proceso o la forma de la pieza. Para evitar el uso excesivo de caudal se tiene que elegir un sistema de lavado que permita realizar la operación de lavado, con la calidad suficiente que el tratamiento necesita, pero que utilice la mínima cantidad de agua que necesita el proceso. Además minimizando el caudal se reduce también la cantidad de aguas residuales generadas.

3.4.4.2 Secado

Un secado rápido y eficaz de las piezas tratadas evitan que se puedan corroer, además que previenen la formación de manchas en la superficie. Los dos métodos más utilizados son el secado por aire caliente o por agua caliente.

a) Secado por aire caliente:

El secado mediante aire caliente es el más utilizado en las líneas manuales o automáticas a bastidor. Se introducen los bastidores en una cuba que tiene las mismas dimensiones que el resto de cubas utilizadas en el proceso, salvo que sea una planta manual, donde suele ser de mayores dimensiones. En estas cubas, que están colocadas en el final de la línea del proceso, se introduce aire regularmente recirculado, a una temperatura que oscila entre los 60 y 80°C. El proceso no es eficaz térmicamente porque en la parte superior de la cuba se producen filtraciones del aire caliente. En los procesos a tambor se utiliza la centrifugación, cuando lo permite el proceso, logrando que el secado con aire caliente además de efectivo sea térmicamente eficiente.

El aire en las grandes instalaciones se calienta por medio de intercambiadores de vapor o aceite. En las plantas menores se utiliza el calentamiento directo por medio de un quemador de gas.

Los principales aspectos ambientales del secado mediante aire caliente son:

- Aguas residuales y residuos: No
- Emisiones a la atmósfera: Vapor de agua y gases de combustión.
- Ruido y vibraciones: Uso de ventiladores. Elevado consumo energético.

b) Secado por agua caliente

El secado por agua caliente es el método más simple de secado. Este proceso se basa en sumergir durante unos segundos las piezas en agua caliente para después sacarlas y dejar que se sequen en condiciones atmosféricas. La temperatura del agua es un factor fundamental en el secado por agua caliente. En las piezas cincadas y que han sido pasivados no se pueden superar los 60°C, si se supera esta temperatura se deshidrataría el recubrimiento y se perdería la protección que aporta el pasivado contra la corrosión. En las piezas cromadas la temperatura límite es de 90°C.

El secado por agua caliente se utiliza en líneas de tratamientos de poca capacidad, que suelen ser manuales. Se utiliza agua desionizada para evitar que se generen manchas en las superficies metálicas. Este secado tiene una eficiencia energética muy baja.

Los principales aspectos ambientales del secado mediante agua caliente son:

- Aguas residuales y residuos: No.
- Emisiones a la atmósfera: Vapor de agua y gases de combustión.
- Ruido y vibraciones: Elevado consumo energético.

3.4.5 Desmetalizado

El desmetalizado se utiliza cuando se rechazan las piezas que han sido sometidas a un recubrimiento anterior y que no tiene la calidad suficiente, o para eliminar el recubrimiento de los contactos de los bastidores sin atacar al



metal base. El desmetalizado puede ser electrolítico, teniendo una composición similar a los procesos electrolitos o químicos. Los tratamientos químicos al realizarse con acomplejantes fuertes y cianuros tienen una mayor generación de residuos peligrosos. Los dos metales más comunes para estas operaciones son el níquel y el cromo.

3.4.5.1 Desniquelado

El desniquelado se puede hacer por medio de diferentes técnicas: por vía química, vía electrolítica o de un modo mecánico, la menos común. Las condiciones de trabajo de la vía química son:

- Ácido nítrico 600-850 g/l
- Temperatura 25°C

Las condiciones de trabajo de la vía electrolítica son:

- Cianuro, acetato, bromuro o nitrato 20-100 g/l
- Temperatura 25°C

3.4.5.2 Descromado

La eliminación del revestimiento de cromo se hace de forma electrolítica en un medio fuertemente alcalino con complejantes, para ello utiliza con hidróxido sódico. La composición del medio es:

- Hidróxido sódico 500-100g/l
- Complejantes 2-10 g/l
- Condiciones de trabajo: Temperatura 25-30°C

Los principales problemas ambientales causados por el desmetalizado son:

- Aguas residuales: Formadas por metal base y acomplejantes, además de níquel, cromo y cinc.
- Residuos: Baños de desmetalizado contaminados.
- Emisiones a la atmósfera, ruido y vibraciones: No son significativos.

4 TRATAMIENTOS EMERGENTES

Dadas las restricciones cada vez mayores en los residuos generados en los tratamientos de las superficies metálicas, en las últimas décadas han surgido nuevos procesos que disminuyen el impacto ambiental de los procesos convencionales. Se ha aumentado las inversiones dedicadas al estudio de nuevas técnicas. La inversión en I+D de las grandes empresas, trabajando en conjunto con centros de investigación y universidades, han provocado que surjan nuevos métodos de transformación de las superficies metálicas. En los siguientes apartados se describen las técnicas que según la referencia [49]son más importantes debido su constante evolución, a la implantación progresiva en la industria del metal español y sus futuras posibilidades industriales.

4.1 PVD

PVD son las siglas de deposición física de vapor (Physical Vapor Deposition). La técnica del PVD se basa en la generación y deposición de átomos o moléculas sobre una superficie en un medio de alto vacío. Los átomos superficiales son evaporados o pulverizados para ser transportados al sustrato. Las capas generadas pueden formar tanto microestructuras amorfas como cristalinas.

Antes del proceso se tiene que preparar la superficie que va a ser tratada. El primer paso es un desengrase de la pieza por medio de tres baños, el primero frío, el segundo por ultrasonidos y el último en caliente. Finalmente se sumergen las piezas en diferentes detergentes, siendo las cubetas ácidas o básicas , según el material de la pieza a tratar en las cubetas. Se seca con disolventes orgánicos.

A el PVD se le considera una tecnología ambiental limpia ya que en comparación con los procesos convencionales no utiliza químicos dañinos, no utiliza cromo hexavalente y no produce residuos peligrosos. Se descubrió en la década de 1970 y se empezó a utilizar en la década de 1980. Se utiliza para mejorar las propiedades de las superficies de una gran variedad de materiales. Aporta propiedades mecánicas como son la resistencia al desgaste y aumento de la dureza, además de mejorar la capacidad anticorrosiva de las superficies tratadas. Se logran apariencias finales que no se consiguen con las técnicas tradicionales. Las principales desventajas de



este procesos son el alto coste de las instalaciones y la necesidad de tener operarios cualificados, además la velocidad de recubrimiento es baja comparándolo a los métodos tradicionales y no protege de la corrosión bajo ciertas condiciones.

Los materiales utilizados para la deposición en la superficie son en su mayoría cerámicos, ya sean metálicos, covalentes o iónicos, siendo los más utilizados los nitruros, los carburos y los boruros de metales de transición. Hay 3 técnicas para la deposición por PVD:

4.1.1 PVD por evaporación

El tratamiento de PVP por evaporación en vacío se basa en la deposición física de vapor. Con este proceso se consigue que los átomos y moléculas obtenidos de una fuente evaporada, alcancen el sustrato sin chocar con las moléculas del gas residual. La principal ventaja del proceso por evaporación en vacío es que se puede depositar de una forma muy pura una gran cantidad de materiales sobre un área de trabajo extensa.

Las desventajas del proceso son que necesita de medios térmicos para lograr la evaporación, y sobre todo que el proceso frecuentemente no logra las propiedades óptimas necesarias para la pieza tratada, pudiendo mejorar pocos parámetros para conseguir mejores condiciones de la película depositada.

4.1.2 PVD ion plating

El ion plating o PVD por bombardeo iónico es un proceso en el que se genera un flujo de iones que inciden sobre una superficie por medio de una descarga luminosa. Los iones generan átomos que son arrancados, de la superficie del material con el que se va a recubrir la pieza, por transferencia de momento. En la figura 4.1 se muestra un sistema convencional del bombardeo iónico, formado por una cámara de alto vacío para la deposición, el blanco que es el material que se utiliza para recubrir la superficie a tratar, una fuente de alto voltaje de corriente directa y el gas de trabajo. El blanco generalmente está

limitado por láminas, sin calentamiento y con un voltaje de unos $-1000V$. Se puede calentar el sustrato o aplicarle un voltaje para mejorar la difusión, tener múltiples blancos para lograr deposiciones multicapas o químicamente graduadas.

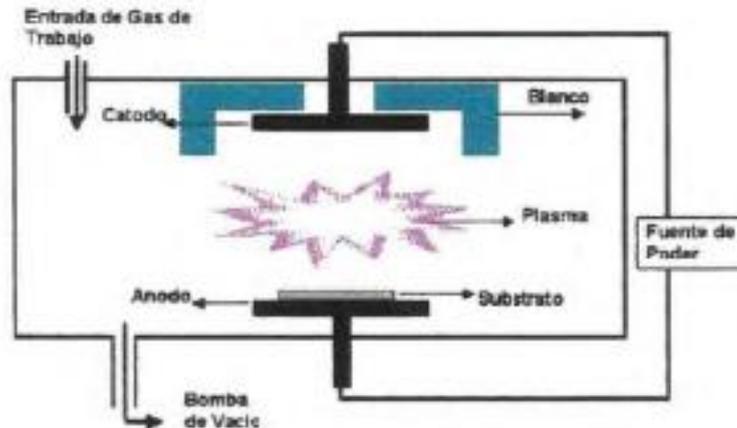


Figura 4.1: Esquema de componentes en un sistema de deposición planar tipo diodo. [3]

Las desventajas del ion plating son el elevado coste de las instalaciones, las dificultades para recubrir uniformemente en geometrías complejas y la baja eficiencia del proceso al destinar el 70% de la energía usada para el proceso al calentamiento del sustrato. Hasta hace pocos años no se había logrado una velocidad de deposición útil para la industria o recubrimientos densos, pero estos problemas se han solucionado trabajando a media frecuencia ($\sim 200, 10$ kHz) y con técnicas de pulso que estabilizan el proceso y previenen la formación de arcos.

4.1.3 Sputtering

El sputtering o PVD por pulverización se basa en la erosión de la superficie del blanco mediante transferencia de momento y de energía por medio del bombardeo de átomos o iones neutros sobre la superficie del blanco. De esta manera se alcanza la fase de vapor, viajando las partículas pulverizadas en una cámara de vacío donde se depositan en el sustrato. La evaporación por lo tanto se logra por arranque mecánico y no mediante un aporte de energía térmico. Se tienen diferentes técnicas de trabajo en el PVD por pulverización:



a) Sputtering D.C

En el proceso de sputtering D.C (por corriente continua) al sustrato se le proporciona un potencial positivo o negativo siendo el blanco utilizado como cátodo. Se trabaja en una cámara de vacío que es llenada por un gas inerte, generalmente argón siendo su función generar el plasma y pulverizar el blanco. Se puede trabajar con una gran variedad de materiales. Su principal defecto es la baja eficiencia energética, además de tener una baja tasa de deposición y la posible adición en la capa depositada de partículas generadas en la pared de la cámara por el calor del laser, disminuyendo las propiedades del recubrimiento.

b) Sputtering con magnetrón BM

En este tratamiento el magnetrón genera un campo magnético elevado, confinando electrones sobre el blanco, aumentando de esta manera el promedio de las colisiones ionizantes. Sigue el mismo sistema que el D.C pero se aumenta la eficiencia del proceso debido a que sube la velocidad de pulverización y disminuye la presión necesaria para la deposición. Este sistema es muy utilizado en la industria metalúrgica gracias a su versatilidad y que permite trabajar con la mayoría de los materiales.

En el modo convencional se trabaja con el magnetrón balanceado teniendo solo una pequeña región de plasma denso. Se está empezando a trabajar con el magnetrón desbalanceado para aumentar la reactividad del plasma y poder aumentar el control de las propiedades de las superficies. Es un proceso que tiene muy pocas repercusiones ambientales y no es tóxico.

c) Sputtering con radio frecuencia

Este proceso de PVD por pulverización trabaja con un generador de radiofrecuencia con el que se generan oscilaciones mayores de 50kHz. De esta manera se logra evitar una limitación del proceso de sputtering por D.C ya que se tiene una energía oscilante que permite trabajar con blancos aislantes. Se reduce el número de electrones necesarios para lograr la descarga ya que por la radiofrecuencia se puede ionizar directamente los átomos del gas. El resto del proceso es similar al sputtering por D.C.

4.2 TRATAMIENTOS SOL-GEL

El proceso sol-gel se basa en la evolución de redes de polímeros híbridas mediante la formación del sol, suspensión coloidal, de un tamaño de 1 a 1000nm, para posteriormente mediante una hidrólisis y condensación formar el gel, una red en fase líquida continua. De esta manera se sintetizan materiales en forma de fibras, películas o polvos. Se tiene que eliminar el agua y los solventes utilizados durante el proceso por medio de tratamientos térmicos posteriores. Los precursores se eligen en función del ligante enlazado con el óxido metálico utilizado siendo los más usados los alcóxidos, los carboxilatos metálicos y las β -dicetonas.

Mediante este proceso se pueden conseguir compuestos de elevada pureza, con una alta estabilidad química y térmica y una homogeneidad estructural mayor que la conseguida con procesos similares, obteniendo materiales equivalentes a otros procesos que trabajan con temperaturas de densificación inferiores. El mayor problema que tienen es lograr espesores mayores a 2 μm por la elevada contracción del material en la sinterización y el secado, además del uso de reactivos más caros que con otros procesos similares.

La aplicación más útil del proceso sol-gel es la deposición de capas de material para el tratamiento de las superficies metálicas. La técnica más utilizada para poder aplicar la capa de recubrimiento es el dip-coating. Este proceso se basa en sumergir la pieza en el sol durante un tiempo controlado para después extraerla a una velocidad controlada. Con los recubrimientos metálicos se forma una disolución localizada de la capa del óxido que cubre el metal para proteger la superficie tratada de medios agresivos y atmósferas corrosivas, mientras que con los cerámicos se mejoran las propiedades mecánicas y químicas como la resistencia a la corrosión, al desgaste, al rayado o tener menor susceptibilidad a un ataque químico. Esta tecnología se está extendiendo más rápido que el PVD dado su menor coste y simplicidad del proceso. Además se puede utilizar como pretatamiento cuando se va a dar una capa de pintura al metal base.

El tratamiento sol-gel es una buena solución para disminuir los residuos generados en los tratamientos superficiales ya que la hidrólisis y la condensación de los compuestos se logra con precursores que no son ni contaminantes ni tóxicos. El proceso sol-gel sigue en vías de desarrollo ya que aun no se conocen todos los mecanismos que están directamente involucrados en la estructura y propiedades de los materiales.



Los recubrimientos más utilizados son: los inorgánicos generados a través de los alcóxidos metálicos como el SiO_2 o el ZrO_2 , y los recubrimientos híbridos orgánicos-inorgánicos, obtenidos al incorporar grupos orgánicos en una red inorgánica, como el $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$.

4.3 TECNOLOGÍA LÁSER

El uso del láser en los tratamientos superficiales metálicos es una técnica moderna que se ha empezado a estudiar en las últimas décadas. El láser "*Light Amplification by Stimules of Radiation*" es capaz de emitir radiación coherente de alta pureza espectral pudiendo focalizar en un pequeño punto toda la potencia. Esta capacidad del láser de lograr grandes intensidades de potencia en pequeños puntos es la característica por la que se empezó a estudiar su uso para el tratamiento de las superficies metálicas. Se pueden lograr velocidades de calentamiento y enfriamiento muy altas en la superficie, del orden de 10^6 - 10^{10} °C/s, sin afectar al resto del material. Debido a que se pueden lograr condiciones extremas en la zona tratada sin que afecte al resto de material, se pueden lograr características en la superficie que no se logran con el resto de tratamientos.

Con el uso del láser no se generan residuos peligrosos al no necesitar agentes químicos, por lo que se minimizan los residuos generados en los tratamientos convencionales. Sus principales desventajas son los elevados costes de las instalaciones y el alto gasto de energía. Los láser utilizados son: Nd-YAG, diodos de alta potencia y CO₂. En los tratamientos con láser además de tener en cuenta todas las propiedades de los materiales y las condiciones de trabajo se tienen que considerar las características del propio láser como son la potencia del haz, la longitud de onda, la longitud del pulso, la velocidad de repetición, el diámetro del haz y el modo de salida. Su uso se ha estudiado para diferentes aplicaciones, siendo las más importantes las descritas a continuación:

4.3.1 Cladding

El recubrimiento superficial o cladding con láser se basa en el uso de un haz láser para fundir un material de aporte sobre la superficie de la pieza. Debido a que solo se funde una delgada capa superficial se garantiza una perfecta unión metalúrgica. La principal aplicación del cladding es proporcionar a las piezas tratadas propiedades mecánicas y anticorrosivas, además puede ser utilizada también para la reconstrucción y reparación de la maquinaria desgastada.

La película del recubrimiento solidifica de una forma similar a una soldadura. La difusión térmica es muy alta, provocando un autotemplado de la capa calentada con el láser, por lo que se forman fases metaestables y la



alteración de la microestructura. El aporte de material se puede realizar de 3 maneras diferentes:

a) Alimentación de alambre

El recubrimiento se obtiene por medio de un alambre controlando su posición respecto al haz del laser y la velocidad de alimentación. Se controlan los parámetros del láser para evitar la formación de grietas y poros. La principal aplicación es la de mejorar las propiedades de las herramientas para aumentar la resistencia al desgaste. Pese a no generar residuos, el consumo energético es muy alto ya que se destina un gran porcentaje de la potencia del láser para fundir el alambre.

b) Cladding mediante polvos prelocalizados

Este proceso se divide en dos etapas. En la primera se depositan los polvos en la superficie, los polvos se adhieren al sustrato mediante adhesivos químicos o por proyección térmica. Posteriormente se realiza un barrido con el haz del láser formando un baño de fusión. Se logra una unión metalúrgica entre la superficie y el material adherido y un grado de dilución del recubrimiento en el sustrato. El proceso se utiliza cuando solo se necesita aplicar un cordón en la pieza ya que debido a la contracción por solidificación del primer cordón habría una parte de la superficie expuesta al laser en una segunda aplicación.

c) Cladding por inyección de polvos

Se inyecta un flujo de polvo del material de aporte en el baño de fusión que genera el haz del láser al moverse sobre la superficie de la pieza. La flexibilidad de este proceso permite variar la anchura del recubrimiento por medio del cambio del caudal del polvo y modificar la composición del recubrimiento por medio del cambio de materiales en el flujo de polvo. En la figura 4.2 se observan las dos maneras de inyectar los polvos: por un alimentador coaxial o por sonda localizada lateralmente. En la alimentación coaxial se necesita un gas protector para que no se fundan las partículas antes de llegar a la superficie. Se utiliza en la construcción de piezas en tres dimensiones al ser la deposición independiente de la dirección del recubrimiento. En el aporte por sonda lateral se necesita aportar el material por medio de nitrógeno, argón helio o por gravedad. Se permite el tratamiento superficial en geometrías complejas. Con este método surgen problemas al tener condiciones del recubrimiento diferentes según varía la dirección del movimiento.

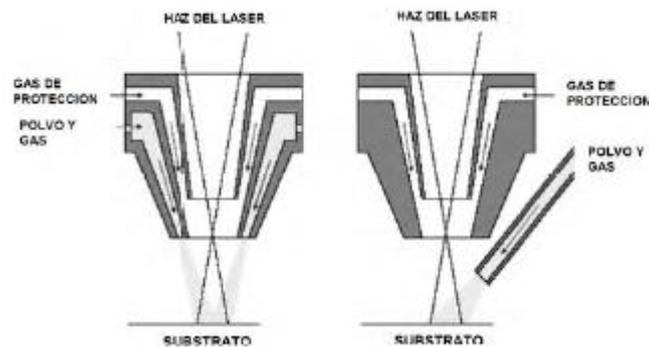


Figura 4.2: Sistema coaxial y sistema lateral. [3]

4.3.2 Alloying

El alloying es la generación de aleaciones sobre la superficie de las piezas tratadas por medio del láser. Este proceso se aplica para aleaciones específicas como las de cromo y molibdeno y de forma puntual ya que se el proceso se sigue estudiando para poder aplicarse en los tratamientos superficiales. Según el artículo [13] este método genera aleaciones con una alta resistencia al desgaste y la corrosión y con un buen comportamiento térmico, dando muy buenos resultados en los recubrimientos del aluminio.

4.3.3 Endurecimiento o temple

En este tratamiento el láser se utiliza para minimizar la interacción con la superficie actuando sobre zonas puntuales permitiendo crear zonas en las piezas tratadas donde se aumente la resistencia a golpes y vibraciones y/o aumentado la tenacidad. No se necesitan tratamientos posteriores, la dureza lograda es superior a los tratamientos convencionales y puede localizarse el tratamiento a un área determinada de la pieza que vaya a ser sometida a condiciones de desgaste mayores. Este tratamiento de endurecimiento de la



superficie mediante el uso del láser es especialmente útil en aceros no aleados tratados térmicamente, los aceros aleados y aleaciones ligeras con un porcentaje de carbono entre el 0.3% y el 2%.

4.3.4 Fusión superficial

La fusión superficial mediante el uso del láser como tratamiento superficial está siendo estudiada por las múltiples aplicaciones que se pueden llegar a conseguir. Mediante el uso de plasma se pueden sellar las capas depositadas previamente para mejorar la adherencia del recubrimiento, aumentando el grado de compacidad respecto a los tratamientos de sellado convencionales.

Se pueden conseguir recubrimientos de diferentes componentes metálicos. El proceso de fusión superficial más estudiado es la nitruración gaseosa que se consigue por la fusión del titanio en atmósfera con nitrógeno para conseguir un recubrimiento de nitruro de titanio. Este proceso se usa para aumentar la resistencia al desgaste y la dureza superficial, obteniéndose mejores resultados que con las técnicas convencionales, disminuyendo los residuos generados por el tratamiento.

4.4 TRATAMIENTOS POR PLASMA

Los tratamientos superficiales llamados de plasma son el conjunto de diferentes técnicas que utilizan gases ionizados parcialmente. La PS "Plasma Spray" o proyección por plasma se basa en producir un arco eléctrico, ya sea de corriente continua o alterna, que es iniciado por una descarga de elevado voltaje en un cañón de plasma. Debido a las altas temperaturas generadas se disocia e ioniza el gas utilizado, formando el plasma alrededor del cátodo saliendo por el inyector del ánodo, como se observa en la figura 4.3, como llama libre sin corriente eléctrica.

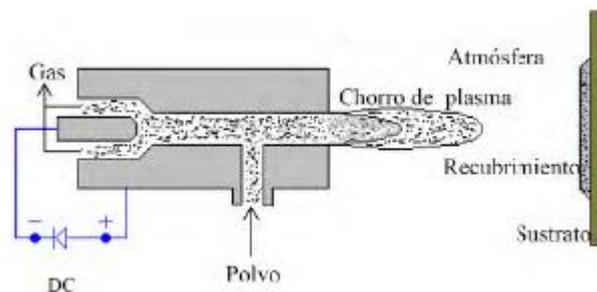


Figura 4.3: Sistema de proyección por plasma. [3]

El cañón de plasma se alimenta de un flujo continuo de gas, siendo los más utilizados el Argón, Helio y Nitrógeno. El gas se comprime y sale por la tobera y a temperaturas superiores a los 9000°C.

El material que se va utilizar para depositar sobre la superficie a tratar se introduce en forma de polvo en el plasma, aunque también se puede introducir como alambre. El material se funde debido a las altas temperaturas y sale proyectado hacia el sustrato donde solidifica rápidamente debido a las altas velocidades de impacto, entre 200 y 500 m/s. El recubrimiento que se forma sobre la superficie de la pieza tiene una gran adherencia y cohesión. Con este sistema se pueden lograr espesores de 0.3 a 6 mm.

Con los sistemas de plasma se pueden lograr resultados en los tratamientos superficiales que son imposibles de alcanzar con los convencionales. Algunas de las aplicaciones más utilizados con este proceso son la deposición de capas de silicio sobre los paneles solares o la pasivación o activación de las superficies. Se utiliza como preproceso para mejorar la adherencia de un recubrimiento posterior. Cada vez está cobrando más importancia en la industria de la automoción y las telecomunicaciones. Es previsible que se siga estudiando la implantación de estos procesos en las grandes empresas,



Universidad de Valladolid

dados los buenos resultados obtenidos en ciertas aplicaciones, y a que es un tratamiento respetuoso con el medio ambiente debido a que disminuye considerablemente los residuos emitidos por los tratamientos convencionales.

5 MINIMIZACIÓN DE RESIDUOS

5.1 INTRODUCCIÓN Y MTD

Los tratamientos superficiales sobre las superficies metálicas han tenido que adaptarse a la necesidad de minimizar los residuos generados en sus procesos. La ley 16/2002 del 1 de Julio de Prevención y Control integrados de la contaminación tiene el objetivo de alcanzar un nivel elevado de protección ambiental en su conjunto, con el objetivo de conseguir un desarrollo sostenible. Se debe lograr la mejora de la gestión y del control de los procesos industriales, teniendo los agentes implicados que tomar las medidas preventivas adecuadas contra la contaminación mediante la aplicación de las mejoras técnicas disponibles (MTD). El artículo 2(11) define el concepto de MTD 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".

No solo se tienen que reducir las emisiones, vertidos y residuos si no que también se deben recuperar. Con la reducción y recuperación de los residuos generados logramos, además de reducir la contaminación, optimizar el proceso al disminuir los costes y mejorar la calidad del producto final.



5.2 SUSTITUCIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y PROCESOS

Los procesos convencionales, descritos anteriormente en el apartado 3, usan en sus tratamientos sustancias que son peligrosas tanto para el ser humano como para el medio ambiente. Debido a ello se deben sustituir en los procesos, cuando sea factible, estas sustancias peligrosas por otras menos tóxicas. En los tratamientos donde no se puedan sustituir estas sustancias se debe tratar de buscar la mejor solución posible para disminuir su uso y reducir los residuos que generan. Hay procesos convencionales que ya han sido sustituidos por los tratamientos emergentes, pero no siempre es posible aplicar estos tratamientos nuevos y no todas las empresas del sector tienen la capacidad económica para adaptarse a ellos. Por ello a continuación se expone las alternativas más importantes según la referencia [1] al uso de las materias primas tóxicas.

5.2.1 Cianuros

El cianuro es un elemento de alta toxicidad, pero no siempre es posible sustituirlo debido a que hay aplicaciones en las que su uso es fundamental. En los casos donde no sea posible sustituir el cianuro se tiene que minimizar el arrastre en los baños disminuyendo lo máximo posible la aportación de cianuros a las aguas, teniendo que ser tratadas. En los procesos de latonado y recubrimientos de oro y plata no hay alternativas al uso del cianuro que den un buen resultado, en el apartado 5.3.6 y 5.3.7 se enumeran las que más se están estudiando. En el caso de la plata en ocasiones se puede optar por utilizar materiales que no necesitan la aplicación del cianurado que consiguen aspectos finales parecidos. Los procesos en los que se puede sustituir el cianuro son los siguientes:

5.2.1.1 Cadmiado

En el apartado 3.2.1 se ve que para el proceso de cadmiado un baño en base de cianuro da los mejores resultados, por ello en sectores como el aeronáutico y el militar se sigue utilizando. Sin embargo en la mayoría de aplicaciones del cadmiado se ha sustituido el uso del cianuro con baños de fluoroborato, sulfatos o cloruros.

Para piezas que necesitan una elevada resistencia mecánica se opta por cambiar el proceso de cadmiado por un recubrimiento de cinc ácido con un pasivado posterior o por un recubrimiento con aleación de cinc y aluminio .

5.2.1.2 Cincado electrolítico

Como se vio en el apartado 3.2.2.3 ya no se utiliza el baño de cinc cianurado. Las alternativas en las aplicaciones del cinc cianurado son el uso del cincado ácido y el cincado alcalino.

a) Cinc ácido

Con el cinc ácido se mejora el consumo energético al tener una eficiencia energética mayor (95%). Con este proceso la distribución del metal es menor y se consiguen acabados más brillantes. Tiene el problema de que se genera una cantidad de lodos de depuración mayor, requiere mayor control y mantenimiento y se necesita de un desengrase de mayor calidad

b) Cinc alcalino

Con la sustitución del cinc cianurado por el cinc alcalino se logran distribuciones de metal mejores pero se debe aumentar la calidad del desengrase previo. Las desventajas de este proceso respecto al cianurado son la peor eficiencia energética, por lo que aumenta el consumo energético, la necesidad de una extracción de gases y que necesita un mayor control y mantenimiento.

5.2.1.3 Cobreado

Como se expuso en el apartado 3.2.5.1 el cobreado cianurado en muchas aplicaciones es insustituible, por lo que se debe tratar de minimizar el uso de los cianuros y tratar los residuos generados para disminuir su impacto ambiental. En ciertos materiales como las aleaciones de cinc no es viable técnicamente el uso de otros tipos de cobreados. En los materiales y las aplicaciones donde si es posible cambiar el cobreado cianurado se recurre a



los tratamientos explicados en los apartados 3.2.5: los cobreados ácidos, alcalinos o en base de pirofosfato.

5.2.2 Cromo hexavalente

El uso de cromo hexavalente en forma de ácido crómico se utiliza en varios tratamientos superficiales y en el pasivado en base crómica. El cromo hexavalente está regulado de una forma severa, debido a su alta toxicidad, por lo que se limita su uso a industrias como la automoción o la electrónica. Pese a su alta toxicidad, una vez que el cromo hexavalente en forma metálica se deposita sobre la superficie tratada, no genera problemas de contacto.

Se sustituye el cromo hexavalente por cromo trivalente, mucho menos tóxico, pero este cambio no siempre es posible ya sea porque no ofrece las mismas propiedades de dureza y anticorrosivas en el cromo duro, o por el alto coste que conlleva en grandes instalaciones. En los casos de sellado y de fosfatado se puede cambiar el cromo hexavalente por sales en base de zirconio o por tratamientos emergentes. Las alternativas al cromo hexavalente en los tratamientos son las siguientes:

5.2.2.1 Cromado decorativo

El uso del cromo hexavalente para el cromado decorativo conlleva bastantes problemas ambientales. Los más importantes son: la alta toxicidad tanto para los seres humanos como para el medio ambiente, altos caudales de arrastre, se necesitan productos químicos como el ácido sulfúrico y el bisulfito sódico que son peligrosos (se están cambiando por sulfato ferroso) y es necesario utilizar un lavador para eliminar el aerosol de cromo hexavalente. El proceso tiene una eficiencia energética baja y necesita de la adición de PFOS (apartado 5.2.4) para eliminar la emisión de cromo hexavalente que se genera al desprenderse el hidrógeno en el ánodo.

Se puede reemplazar el cromo hexavalente por el cromo trivalente cuando no se necesitan resistencias a la corrosión altas y el aspecto final de la pieza no es de alta exigencia, por lo que no precisa cromo hexavalente. Cuando se necesita aumentar la resistencia a la corrosión que aporta el cromo trivalente se opta por dar un mayor espesor a la capa inferior de níquel y/o un pasivado

orgánico. Cuando se utiliza este proceso se reduce el uso de cromo trivalente disminuyendo el arrastre, además este proceso supone que no se necesita realizar una reducción posterior de las aguas residuales por el cromo hexavalente y que no se emitan gases.

5.2.2.2 Cromado duro

El cromado duro es un proceso que siempre utiliza cromo hexavalente y no existe ningún tratamiento que pueda sustituirlo debido a la alta resistencia a la corrosión y dureza que aportan a las piezas metálicas.

Cuando debemos dar a la pieza una gran resistencia a la dureza y a la corrosión se puede optar por técnicas emergentes (apartado 4) que como ya se ha visto no necesitan de materiales tóxicos y reducen las aguas residuales y los lodos de tratamiento. Las técnicas emergentes que pueden sustituir al cromado duro son el PVD, el tratamiento por láser y el tratamiento por plasma, pero el alto coste de las instalaciones reduce su uso a casos especiales. Como alternativa a estos productos emergentes se puede optar por el uso de aleaciones de níquel o estaño que se pueden realizar con o sin base de níquel electrolítico. Algunas de estas aleaciones siguen en fase de estudio.

5.2.2.3 Pasivado

El proceso más utilizado en la industria para el pasivado es el pasivado crómico (apartado 3.4.2), 3 de los 4 tipos de pasivado crómico se realizan con cromo hexavalente. Es posible el cambio de cromo hexavalente por el trivalente cuando se aplica un recubrimiento de cinc. Se puede optar también por recubrimientos exentos de cromo cuando es técnicamente posible. En el caso del cincado el uso del cromo trivalente no solo reduce la toxicidad sino que además aporta mejor resistencia a la corrosión.

Se puede sustituir el cromado amarillo y verde, que utilizan cromo hexavalente, en los procesos con aluminio, por una solución de fluoruro de zirconio o fluoruro de titanio con un compuesto orgánico. Este tratamiento alternativo no consigue la resistencia a la corrosión ni la adherencia del cromo hexavalente pero en muchas aplicaciones los resultados son válidos.



5.2.3 EDTA

El EDTA o el ácido etilendiaminotetracético es un agente quelante fuerte que se utiliza para alargar el baño en los desengrases, decapados y en algunos tratamientos metálicos. El EDTA compleja los metales pesados presentes en estos tratamientos dificultando la precipitación posterior de las aguas residuales.

Los agentes quelantes fuertes como el EDTA se tiene que sustituir por agentes acomplejantes biodegradables y más débiles. Un agente alternativo que da buenos resultados es el gluconato sódico.

5.2.4 PFOS

El perfluorooctano sulfonato, más conocido como PFO, se utiliza para reducir las emisiones gaseosas y como surfactante. La directiva europea 2006/122/CE limita el uso de los PFOS ya que es un producto peligroso para el hombre que no se hidroliza, fotoliza o biodegrada en condiciones ambientales. Se utiliza habitualmente para reducir las emisiones gaseosas del cromo hexavalente, ya que es un agente que previene la formación de nieblas y espumas al reducir la tensión superficial. Su uso también es habitual en los anodizados con cromo, decapado ácidos y procesos alcalinos no cianurados. No hay alternativa viable para el uso de los PFOS, por lo que cuando se tienen que utilizar se recomienda limitar la emisión de gases a la atmósfera, ya sea por sistemas de extracción o mediante el lavado de gases y usar enjuagues en cascada a contracorriente para minimizar el arrastre y evitar que los PFOS alcancen las aguas de enjuague.

5.3 MTD EN TRATAMIENTOS DE SUPERFICIE METALICAS

En la introducción de este capítulo se definió lo que significaban las mejoras técnicas disponibles o MTD y la obligatoriedad de las empresas de implantar dichas mejoras. En esta sección se van a exponer algunas de las mejoras más importantes que se pueden llevar a cabo en algunos de los procesos de tratamientos de superficie. Al final del capítulo se expondrá una guía de buenas prácticas ambientales de aplicación general a todos los procesos. En los anexos II se adjunta una explicación general de las técnicas más usadas.

5.3.1 MTD en tratamientos electrolíticos

5.3.1.1 Cadmiado

Como se ha visto anteriormente el cadmiado se ha ido sustituyendo en el sector por procesos similares como el cincado, ya que el cadmio es un metal peligroso debido a su alta toxicidad. Aunque no sea tan utilizado, se siguen usando recubrimientos de cadmio para ciertas aplicaciones por sus características especiales, porque las alternativas no siempre dan los resultados requeridos o porque aumentan en exceso los costes.

Las técnicas de mejoras disponibles para el cadmiado son procesos que permiten recuperar parte del arrastre producido. Estas técnicas son la electrodiálisis para la recuperación de arrastre y la osmosis inversa mediante la que se puede recuperar sales procedentes del baño por arrastre.

Cuando es indispensable el uso de cadmio en el recubrimiento se debe realizar el proceso sin el uso de cianuro, se puede realizar con fluoroborato, o en base sulfato con pH neutro o ácido. Estas alternativas no logran las mismas propiedades del cianuro y solo el cadmio con ácido fluoroborato a altas intensidades de corriente se asemeja.

Las alternativas al cadmiado son el cinc-níquel ácido o alcalino, el cinc-cobalto ácido o alcalino y el cinc-hierro ácido o alcalino, aunque estos procesos necesitan de agentes quelantes. Se puede optar por una aleación 50/50 de cinc y cadmio para el recubrimiento disminuyendo de esta forma el uso de cadmio. Se puede sustituir el cadmiado por un tratamiento de PVD ion plating en ciertas aplicaciones como las aeroespaciales.



5.3.1.2 Cincado

El cincado es uno de los procesos más extendidos en la industria metalúrgica, existen gran variedad de instalaciones y se puede realizar mediante bastidor o tambor. El mayor problema del cincado era el uso de cianuro pero como se ha visto en el apartado 5.2.1.2 se ha sustituido por cinc ácido o alcalino. En el proceso de cincado es conveniente realizar un procesos de osmosis inversa para recuperar sales del proceso. Estas sales se pueden volver a introducir en el baño del proceso y además se puede recircular el agua en el enjuague.

5.3.1.3 Niquelado

El níquel es un metal peligroso para los seres humanos ya que puede ocasionar problemas para la salud. Una alternativa al niquelado son los baños de cobre amarillo o blanco, con soluciones alcalinas exentas de cianuro, que aportan propiedades parecidas al niquelado brillante. Se utiliza como subcapa cuando hay contacto con la piel, pudiendo usar en ese caso también el paladio.

Para mejorar el proceso de niquelado se pueden aplicar diversas técnicas:

- **Electrodialisis:** Se pueden recuperar iones del baño de níquel en los enjuagues de recuperación reintroduciéndolos al baño, permitiendo recircular el agua limpia. Se utiliza también para el mantenimiento del baño. Debido a su elevado coste no se utiliza en instalaciones pequeñas.
- **Osmosis inversa:** Se pueden recuperar sales del baño arrastradas. Requiere un mayor control porque además de las sales concentra otros productos contaminantes.
- **Recuperación electrolítica:** El níquel metal se puede recuperar con soluciones concentradas por vía electrolítica. Además de recuperar el metal se reduce la generación de lodos de depuración.
- **Resinas de intercambio iónico:** Permite recuperar el níquel que se va a los enjuagues por el arrastre producido. Se puede lograr un vertido cero para las aguas de enjuague.

5.3.1.4 Cromado

Tanto el cromado duro como el decorativo son altamente tóxicos debido al uso del cromo hexavalente. Como se vio en el apartado 5.2.2, no existen alternativas que aporten las mismas propiedades, pero sí se pueden conseguir buenos resultados. Las alternativas más usadas en la industria son: usar cromo trivalente, reducir la concentración del baño de cromo hexavalente a la mitad, usar otros tipos de recubrimiento con baños de níquel-fósforo y estaño con cobalto o níquel o el empleo de técnicas emergentes. Todas las alternativas deben dar a las superficies metálicas tratadas buenos resultados en dureza, lubricidad, tolerancia a altas temperaturas y resistencia a la corrosión.

Las técnicas más usadas para tener un proceso de cromado más eficiente y menos contaminante son:

- Enjuagues estancos de recuperación: Siempre que exista la posibilidad de recuperar el arrastre se deben poner enjuagues estancos de recuperación para poder devolver el electrolito arrastrado al baño.
- Evaporación: Se puede alcanzar un vertido cero cerrando el circuito si además de los enjuagues se fuerza la evaporación de las recuperaciones y se tiene un consumo de ácido crómico elevado. Hay que tener este proceso bien controlado por la posible contaminación del baño.
- Lavadores de gases o precipitadores de gota: El desprendimiento de hidrógeno provoca la emisión de pequeñas partículas de cromo hexavalente que pueden ser perjudiciales para la salud de los trabajadores. Se necesita un sistema extractor de gases y un lavador de gases con agua.
- Resinas de intercambio iónico: Permite eliminar el cromo trivalente y otros contaminantes con la depuración de las recuperaciones del baño crómico.
- Vasos porosos: Permite separar los iones metálicos contaminantes del resto del baño quedando retenidos en la cámara catiónica de la unidad de tratamiento.

5.3.1.5 Cobreado

El cobreado es otro de los tratamientos superficiales metálicos que tiene más aplicaciones y más se utiliza. Como se expuso en el apartado 3.2.5 el cromado cianurado pese a su alta toxicidad sigue siendo muy usado, teniendo



como alternativas más empleadas el cobreado con bases exentas de cianuro ácidas o alcalinas o con pirofosfato.

En el cobreado se pueden añadir técnicas de reciclado y de separación de los baños de cobre para reducir los residuos generados:

- **Electrolisis:** Se puede llegar a recuperar el 88% del cobre presente en el enjuague a través de la recuperación electrolítica. Si no se tiene un concentración en el enjuague de 2 a 10 g/l se tiene que aumentar la superficie de los cátodos.
- **Intercambio iónico:** Permite recuperar gran parte del cobre presente en enjuagues o baños contaminados.
- **Osmosis inversa:** Su aplicación permite recuperar el 98% del cobre en los baños ácidos y el 92-98% del cianuro en los baños cianurados.

5.3.1.6 Latonado

El mayor problema para el recubrimiento de latón sobre las piezas metálicas es el uso de soluciones basadas en cianuros. Los más habituales son los cianuros sódicos, de cobre y de cinc. Existen pocas alternativas que puedan sustituir el uso del cianuro y las características aportadas por estas alternativas en muchas ocasiones no cumplen los estándares de calidad requeridos para el recubrimiento. Las alternativas a la base cianurada que más se están estudiando son en base de pirofosfato y en base de nitruro de zirconio.

En los recubrimientos de latón se recomienda añadir un proceso de osmosis inversa para poder recuperar las sales que se encuentran en los enjuagues estancos de recuperación.

5.3.1.7 Metales preciosos oro y plata

Debido al alto coste del recubrimiento con oro y plata y a la necesidad del uso de cianuro, cuando no es preciso un acabado de tanta calidad como el dado por estos metales preciosos se opta por cambiarlos por otros metales. Es más habitual hacerlo con la plata ya que hay más materiales que pueden dar apariencias parecidas. En el caso del oro se puede sustituir por paladio,

además el oro en algunas ocasiones permite sustituir el cianuro por sulfito de oro.

Dado el alto coste de los metales es factible para la mayoría de las empresas invertir en técnicas de recuperación, siendo las más habituales:

- **Electrodialisis:** Se utiliza para la recuperación de arrastres, además se utiliza para el mantenimiento de las soluciones durante el proceso.
- **Recuperación electrolítica:** Se utiliza con el baño de plata. Permite recuperar el 90% de la plata del enjuague y oxidar el 50% de los cianuros al aplicarse sobre enjuagues estancos, para ello mediante la célula electrolítica se reduce la plata en el cátodo oxidando los cianuros en el ánodo.
- **Recuperación por resinas de intercambio iónico y electrolisis:** Se puede recuperar el 99% del cianuro de plata en los enjuagues estancos mediante el uso de resinas. Posteriormente se aplica la electrolisis para recuperar la plata y poder reutilizarse en un nuevo ciclo.
- **Osmosis inversa:** Se utiliza para recuperar las sales que se encuentran en los enjuagues estancos de recuperación.

5.3.1.8 Anodizado del aluminio

Pese a que los residuos generados en el proceso de anodizado del aluminio son de fácil tratamientos, se deben implantar las técnicas de mejora que permitan alargar las vidas de los baños, recuperar productos y sustituir los PFOS que se aplican en el proceso. En el proceso de pasivado se utiliza cromo hexavalente que debe ser sustituido por el trivalente, por compuestos inorgánicos o una aleación de cobalto y molibdeno. Según el sector en el que se aplica el anodizado y el proceso llevado a cabo se aplican diferentes mejores técnicas disponibles, siendo los más habituales:

- **Regeneración del baño de ácido sulfúrico:** Mediante la aplicación de resinas de tipo anicónico se puede separar la concentración metálica del baño del anodizado. Esto permite tener niveles bajos de concentración del aluminio disuelto, manteniendo la calidad del baño.
- **Regeneración del baño con ácido fosfórico:** Cuando se abrillanta el aluminio se usa ácido fosfórico. Los ácidos se contaminan con el aluminio tratado por lo que se recomienda disponer de un enjuague estanco. Es posible recuperar hasta el 90% del aluminio del enjuague mediante el uso de resinas de intercambio iónico. Combinando las



técnicas de filtración del aluminio y evaporación se puede recuperar el 85% del ácido utilizado.

- Regeneración del ácido crómico: Con el uso de una resina de intercambio iónico se puede eliminar el aluminio y otras impurezas en los baños.

5.3.2 MTD en tratamientos químicos

5.3.2.1 Cobreado químico

El cobreado químico al ser un proceso autocatalítico necesita más control que los electrolíticos. Los baños son muy sensibles a la contaminación por lo que se tienen que vaciar y cambiar periódicamente. En los componentes usados tenemos materias contaminantes como el cloruro cúprico, el EDTA y el formaldehído, sin existir alternativas válidas para el proceso. Se necesita utilizar un agente decapante para el desmetalizado de los elementos donde no se requiere la capa de cobre y se ha depositado el metal debido a las descomposiciones espontáneas que sufre. Las técnicas más usadas en los procesos de recubrimiento de cobre por vía química son:

- Recuperación electrolítica: Con el uso de cátodos con una superficie elevada y/o lechos fluidizados no conductores se consigue recuperar el metal para poder reutilizarlo posteriormente. Se minimiza la generación de lodos y se aumenta el rango de producción del baño.
- Electrodialisis: Aplicando la electrodialisis en el enjuague se puede separar el agua de enjuague de recuperación y una elevada concentración de sales metálicas, pudiendo reutilizarse en el proceso. Además se utiliza para mejorar el mantenimiento del baño.

5.3.2.2 Niquelado químico

Al igual que ocurre con el cobreado químico, en el niquelado químico se necesita más control. Los baños son más sensibles a la contaminación, generando ortofosfitos, sulfatos o iones de sodio, por lo que se necesita vaciar y cambiar periódicamente el baño y aplicar un tratamiento posterior a los

residuos. La descomposición espontánea del níquel puede provocar la metalización entera de la cuba, por lo que se necesita usar un decapado, siendo el más utilizado el ácido nítrico. Las técnicas de mejora más utilizadas son:

- Recuperación electrolítica: Se utilizan cátodos de superficie elevada y/o lechos fluidizados no conductores para recuperar el metal y reutilizarlo posteriormente. Se minimiza la generación de lodos y se aumenta el rango de producción del baño.
- Alargar la vida del baño: Para poder alargar la vida del baño se utilizan resinas de intercambio iónico o la osmosis inversa para poder eliminar los contaminantes del baño. Se puede alargar la vida hasta 10 veces, disminuyendo la generación de residuos hasta un 90%.
- Electrodialisis: Se separa el agua de enjuague de recuperación y una elevada concentración de sales metálicas, pudiendo reutilizarse en el proceso. La electrodialisis también sirve para mejorar el mantenimiento del baño.

5.3.2.3 Fosfatado

En el baño de fosfatado se debe tratar de utilizar las soluciones que no utilizan el cromo hexavalente. Si se realiza un pasivado posterior es necesario aumentar los tratamientos de los residuos al generar un mayor número de contaminantes. Las técnicas de mejora más utilizadas son:

- Regeneración del baño de fosfatado: Se debe filtrar y separar los precipitados formados en el baño para poder mantener las condiciones operativas. El sistema más utilizado es un filtrado en continuo con el uso de un filtro-prensa, que además permite la reutilización del baño filtrado y separar el lodo precipitado.
- Regeneración del baño de fosfato y desengrase: En algunas aplicaciones se puede aplicar un fosfatado y desengrase en una sola operación. La contaminación será mayor debido a los aceites del desengrase, por lo que se recomienda utilizar la ultrafiltración para separar el aceite del baño.



5.4 GESTIÓN Y TRATAMIENTOS DE LOS CONTAMINANTES

5.4.1 Tratamientos aguas residuales

El arrastre es la causa principal de la generación de residuos contaminantes en los tratamientos superficiales metálicos, y por lo tanto, el principal causante de las aguas residuales y baños contaminados y agotados. Se debe tratar las aguas residuales y los baños para eliminar adecuadamente todos los residuos peligrosos.

Los métodos de tratamiento y eliminación de los efluentes contaminados se basan en una reacción química para convertir el residuo tóxico en otro menos tóxico. Por ejemplo: se reduce el cromo hexavalente a trivalente o se oxida el cianuro para transformarlo en un cianato. Además se realiza un proceso físico o químico que convierte el efluente en una forma que pueda ser reutilizada o reciclada, que permita un transporte más sencillo y que prevengan la generación de efluentes para retrasar su generación

Se debe reducir el consumo de agua en los procesos auxiliares a los tratamientos y se tiene que dar preferencia a las técnicas que reducen y recuperan del arrastre. Siempre que sea posible es recomendable utilizar técnicas de circuito cerrado para la sustitución y el control de las sustancias peligrosas.

Podemos diferenciar dos tipos de efluentes:

- a) Efluentes diluidos: Llamados aguas de enjuague, tienen una composición de hasta 0.5-1 g/l de especies disueltas.
- b) Efluentes concentrados: Llamados baños agotados o contaminados tienen hasta 100 g/l de especies disueltas, pudiendo llegar a tener más.

A continuación se describen los principales tratamientos que se pueden realizar para el tratamiento de las aguas residuales. En los anexos III se añaden tablas con los intervalos de emisión asociados al uso de las MTD en el tratamiento de aguas residuales.

- Oxidación de cianuros: Se puede reducir los cianuros a cianatos precipitables debido a su oxidación o eliminar mediante intercambio iónico con el uso de hipoclorito sódico.
- Tratamiento del cromo hexavalente: Se tiene que precipitar el cromo en forma de hidróxido de cromo trivalente, para lo que previamente se

tiene que reducir el cromo hexavalente a trivalente. No es recomendable utilizar para la reducción el bisulfito sódico porque genera vapores tóxicos. Se suele emplear dióxido de azufre.

- Tratamientos de nitritos: Se tienen que oxidar para formar nitratos o reducir para formar gas nitrógeno. Los nitratos son menos contaminantes que los nitritos, pero también están regulados por límites máximos de emisión.
- Precipitación de aniones: Se deben precipitar todos los aniones formados en los tratamientos. Con hidróxido cálcico se pueden precipitar los fluoruros, fosfatos y sulfatos, mientras que en los cloruros se pueden emplear resinas de intercambio iónico para caudales pequeños por el resultado limitado del hidróxido cálcico. Los aniones de sulfuro son altamente tóxicos por lo que se limita a valores muy bajos, se precipitan con sales de hierro o se oxidan con peróxido de hierro. No existen técnicas viables para la eliminación del boro, se recurre a resinas de intercambio iónico para retenerlo y separarlo. Los nitratos, pese a no ser tóxicos, es recomendable reducirlos a N_2 o utilizar resinas para separarlos.
Se tiene que minimizar la conductividad para reducir y recuperar arrastres, alargar la vida de los baños y reducir sales en las aguas residuales.
- Separación y/o eliminación de corrientes contaminantes en su origen: Para que la depuración de las aguas residuales sea efectiva se tiene que realizar una correcta segregación de las aguas residuales, identificar, separar y tratar los efluentes contaminantes. Se envía a la depuradora soluciones de fácil tratamiento.
- Neutralizar, flocular y precipitar metales: Se ajusta el pH del efluente residual por la presencia de metales. Se tienen que conseguir valores de pH para que la solubilidad de los hidróxidos metálicos sea mínima. Si se supera el pH óptimo de precipitación se puede redissolver en el efluente.
Si hay dos metales o más en el efluente se obtienen mejores resultados en la precipitación, salvo alguna excepción. Se debe realizar un estudio de cada caso para seleccionar los parámetros óptimos de funcionamiento. En la tabla 1 adjunta se especifican los valores óptimos de pH (con el hierro se tiene: Fe^{**} como forma ferrosa y Fe^{***} como férrica)



Metal	Hidróxido sódico		Hidróxido cálcico	
	pH óptimo precipitación	pH límite redisolución	pH óptimo precipitación	pH límite redisolución
Zn	10.2	10.8	10	-
Fe ^{**}	12.5	13.5	8.9	-
Fe ^{***}	4.5	-	4	-
Cr (III)	7.5	7.8	10	-
Cu	7.6	-	8	-
Al	7.5	8	5	7.5
Ni	10.6	-	10.5	-
Sn	5.5	9.2	5.5	9.2
Cd	13.1	-	11	-

Tabla 1 : Valores de pH óptimos para la precipitación. [1]

- Reducir agentes complejantes: La presencia de agentes complejantes dificulta la precipitación de los metales y aumenta la emisión de los mismos. Estos agentes se encuentran en procesos como el desengrase y el decapado siendo sus principales agentes los cianuros, las aminas, EDTA, NTA o los polifosfatos.
El método de tratamiento convencional es precipitar el metal, eliminar el metal reduciéndolo, oxidar el complejante y precipitar el complejo. Hay alternativas a este método que deben ser estudiadas para cada caso particular.
- Electrocoagulación electrolítica: Es recomendable utilizar este proceso para reducir la aportación de sales en el efluente cuando hay problemas de conductividad en el efluente depurado.
- Tratamiento final del efluente: Puede ser necesario realizar un tratamiento al agua ya depurada o que se reutilice. Para ello se puede optar por la aplicación de una de estas técnicas: la utilización de resinas de intercambio iónico, filtros de arena o un control final sobre el pH.

5.4.2 Tratamiento de las emisiones a la atmósfera

Las emisiones de gases y vapores generadas en los tratamientos superficiales sobre las superficiales metálicas afectan tanto al medio ambiente como a la salud de los trabajadores. No es motivo de estudio de este TFG la prevención

de riesgos laborales, pero se debe actuar siempre en favor de la salud de los trabajadores de forma clara y preferente, aunque afecte a la calidad del proceso o aumente las emisiones a la atmósfera. Siempre debe estar por encima el bienestar de los trabajadores.

Se debe reducir la cantidad de gases y vapores húmedos y/o corrosivos que se forman durante el proceso. Es necesario incorporar a las instalaciones sistemas y equipos de reduzcan las emisiones y siempre que sea posible recuperar parte de la materia que se emite. El coste de estas instalaciones es alto y dependen en gran medida del contaminante que se debe tratar. En las instalaciones más grandes se puede recuperar la energía contenida en los gases para disminuir la energía necesaria para llevar a cabo el proceso, pero la inversión inicial es muy elevada. Estos equipos es obligatorio incorporarlos siempre que las siguientes sustancias estén presentes en las emisiones gaseosas del proceso:

- Soluciones fuertemente alcalinas
- Soluciones cianuradas
- Soluciones ácidas
- Soluciones de níquel
- Soluciones de cromo hexavalente
- Operaciones que generan polvo

En los anexos III se adjunta una tabla con los valores de emisión asociados a las técnicas de tratamiento de las emisiones gaseosas. Las mejores técnicas para el tratamiento de las emisiones gaseosas son:

- Uso de aditivos: Añadiendo una serie de aditivos en los baños de procesos se reducen las emisiones a la atmósfera. Algunos aditivos están basados en PFOS (apartado 5.2.4), pudiendo ser peligrosos, si alcanzan las aguas de enjuague, por su toxicidad. No se deben utilizar salvo si son imprescindibles como con en el ácido crómico.
- Capotas extractoras: Se recomienda cubrir las cubas de los baños de proceso que emitan gases para reducir las emisiones cuando no trabajen o tengan un tratamiento largo. Si es necesaria la evaporación del baño hay que darle prioridad, por lo que no se cubrirá completamente la cuba de proceso, instalando capotas extractoras de vapores. En el caso de instalar capotas de extracción en los bordes de las cubas en los procesos rápidos se complementa la instalación con un sistema de conducción de gases fuera de la nave.



- Tratamiento de las emisiones: Para minimizar el impacto de la emisiones en el medio ambiente se pueden aplicar diferentes técnicas. Los más habituales son los lavadores de gases Scrubbers, las torres de adsorción por agua para la retención de las sustancias contaminantes, los filtros para aerosoles y gotas y el uso de ciclones con sacos filtrantes para pulidoras. Para las emisiones de COV's es recomendable el empleo de filtros de carbón activo.

5.4.3 Reducción del ruido

Se tiene que reducir el ruido generado en los procesos al exterior de la nave y, para la prevención de riesgos laborales, al interior. Se debe tratar de minimizar el ruido en su fuente generadora. Se pueden alcanzar valores máximos de 90 dB. Las técnicas más aplicadas para la reducción del ruido son:

- Cerramientos acústicos de motores, máquinas y todos los elementos generadores de ruido excesivo.
- Silenciadores para ventiladores.
- Dotación de los equipos necesarios individuales para la protección del trabajador (EPI), como los cascos, tapones, etc.
- Separar y aislar las actividades generadores de ruido en otras áreas de la nave.

5.3.4 Eficiencia en el uso de materiales

El arrastre es la principal fuente generadora de residuos en los tratamientos de superficie metálicas junto con el cambio de baños de proceso por agotamiento o contaminación. Con las técnicas de control y de pérdidas de materias primas se puede conseguir una alternativa para la minimización de los residuos peligrosos, para ello se tiene que reducir y recuperar el arrastre y aumentar la vida útil de las soluciones de proceso.

Conocer y controlar la eficiencia de los procesos y los materiales favorece la reducción de los residuos. Una vez generados, se deben separar e identificar en el proceso o en el tratamiento de aguas residuales. De esta forma se pueden reutilizar o recuperar de una forma efectiva, ya sea en la propia planta del proceso o fuera de ella. Si no se puede reutilizar en el propio proceso, siempre que sea posible, se debe tratar el subproducto para poder utilizarlo en cualquier otro proceso de fabricación.



5.5 GUÍA DE BUENAS PRACTICAS AMBIENTALES

Se define las buenas prácticas ambientales como un conjunto de métodos que se aplican para la prevención de la contaminación, enfocados hacia los aspectos humanos y organizativos de las empresas. Estas prácticas no implican inversiones en infraestructura ni en equipos nuevos, pero sí tienen un gasto económico para la empresa por la variación de los procesos o por la formación del personal. Las buenas prácticas medioambientales además de la reducción de residuos generados, aportará una mejora de la calidad del producto final y una reducción de los costes operacionales, mejorando la seguridad e higiene en el taller.

5.1 Sensibilización y formación de los operarios

La manera de trabajar de los operarios en una planta de tratamiento de superficies metálicas tiene una gran repercusión en el grado de contaminación generado. Sin una colaboración activa de los operarios, los planes de minimización de residuos que lleven a cabo las empresas no tendrán éxito.

La política medioambiental de la empresa se debe reflejar en un plan de control y prevención de la contaminación que tiene que ser conocido por todos los empleados que trabajan en ella. Esta política debe ser reforzada con incentivos a los trabajadores para crear una actitud positiva que permita alcanzar los objetivos de la empresa. Una manera de motivar a los empleados es establecer un programa de primas o premios en función de los objetivos alcanzados. Se tiene que fijar un sistema de indicadores para permitir a la empresa medir el éxito del programa de formación. Se debe seguir un registro histórico del consumo de materias primas, producción de residuos, gasto energético, etc., que sirva a la empresa para evaluar la eficiencia de los planes de prevención.

Una formación adecuada de los operarios tiene que contener al menos los siguientes elementos:

- Los operarios tiene que conocer el cómo, por qué y dónde se produce la generación de residuos y como se pueden minimizar.
- Métodos de mantenimiento preventivo para reducir la generación de residuos y actuaciones concretas en el puesto de trabajo.

- Procedimientos para la actuación en caso de fugas y derrames. Métodos efectivos para la manipulación de las materias primas y adiciones de productos en los procesos en los que trabajan.
- Se tiene que indicar porque es importante prevenir la contaminación y como puede afectar los costes de gestión de la contaminación a los salarios de los trabajadores.
- Es importante que se conozcan los requisitos medioambientales y como afectan estos requisitos a los procesos en los que trabajan.

5.2 Gestión de materias primas

Se debe seguir un plan para mejorar la compra, el almacenamiento y la manipulación de los productos químicos y tóxicos. Las buenas prácticas en la gestión de las materias primas reducen las pérdidas por fugas y derrames y evitan el deterioro de los productos, reduciendo el impacto ambiental. Se debe seguir un plan para la mejora de las compras, el almacenamiento y la manipulación de los productos.

5.2.1 Gestión de compras e inventario

Se debe llevar a cabo un control del inventario de las materias primas para que se dispongan de los productos realmente necesarios. Se tiene que evitar comprar en exceso debido al gasto que tiene el espacio ocupado y para evitar que se generen residuos por materias primas que ya no son necesarias, caducan o se deterioran . Si no se tienen los productos suficientes para llevar a cabo el tratamiento se puede llegar a parar el proceso.

Algunas de las buenas prácticas en la gestión del inventario son:

- Utilizar un sistema de gestión FIFO "*first in first out*" para mover los productos del fondo hacia delante cuando lleguen nuevos productos.
- Estandarizar los productos químicos que se utilizan para minimizar el uso de estos en todas las operaciones.
- Utilizar envases reutilizables y que tengan las dimensiones necesarias para el uso y las características del producto. Se reducen los envases utilizados.



- Tener un protocolo de aceptación de muestras de productos para que el proveedor se comprometa a recoger los productos que no se han utilizado.

5.2.2 Almacenamiento de las materias primas

Las empresas con un almacenamiento eficiente de los materias primas utilizadas reducen los residuos generados en el almacenamiento de los productos. Los residuos se generan por el deterioro de los productos al estar expuestos a los agentes atmosféricos o por defectos en los recipientes que ocasionen derrames.

Varios de los ejemplos de buenas prácticas disponibles para mejorar la gestión del almacenaje son:

- Utilizar áreas de acceso restringido separadas del resto del taller. Deben estar correctamente señalizadas, iluminadas y protegidas para evitar el deterioro de los envases. Los envases tiene que estar protegidos de la lluvia, de la radiación solar y del frío o calor excesivo. Tienen que disponer de un sistema de recogida de derrames y fugas y una solera de hormigón hidrófugo.
- Todos los recipientes deben de estar correctamente etiquetados y no se pueden utilizar para almacenar productos diferentes de los originales.
- Se tiene que evitar que los envases sufran daños. Para ello se almacenan o apilan de acuerdo a las instrucciones del fabricante y se sitúan siempre los líquidos debajo de los sólidos. En caso de ser un recipiente metálico se debe proteger de ambientes corrosivos y situarlo elevado respecto al suelo.
- Se deben tomar todas las preocupaciones necesarias en función de los productos almacenados. Por ejemplo: almacenar ácidos y alcalinos por separado, separar productos inflamables de agentes oxidantes o evitar la generación de cianhídrico separando los ácidos de los cianuros. Se marca el área donde se almacenan los productos que se inflaman con la humedad para evitar el uso de agua en ellos. Seguir en todo caso las instrucciones del fabricante.
- Facilitar la inspección separando correctamente los envases, además se deben colocar según el grado de peligrosidad y de utilización. Los envases tiene que estar cerrados herméticamente salvo cuando sea necesario su inspección o su utilización.

5.2.3 Manipulación de las materias primas

Las empresas deben seguir un plan para mejorar las operaciones de carga y descarga, transporte y manipulación de los productos, con el fin de evitar derrames, fugas y contaminación de los materiales. Se deben seguir las siguientes pautas:

- Establecer procedimientos escritos para las operaciones de carga y descarga, formulación, trasvase y adición de los productos en los diferentes procesos. Se tiene que designar al personal responsable en cada una de las operaciones.
- Las operaciones de carga y descarga de los productos se tienen que realizar en zonas bien señalizadas, con una buena iluminación y libres de obstáculos.
- En las zonas destinadas al trasvase de materiales instalar un sistema que facilite el escurrido hacia los envases para recuperar el producto. En las operaciones de trasvase evitar el goteo, derrame o el vertido de los productos. Se debe tener métodos de contención de contención en caso de derrames de producto. Tratar en la medida de lo posible de reutilizar el material derramado.
- Si se tiene que abrir un envase hay que asegurarse que queda totalmente cerrado. Tomar aún más precauciones para asegurar el cerrado de los envases que contienen disolventes volátiles.

5.3 Mantenimiento preventivo

Se debe seguir una serie de normas para minimizar las pérdidas de materias primas por fugas, reducir el riesgo de derrames y evitar que se produzcan defectos en los tratamientos superficiales por fallos en las instalaciones. Con un programa efectivo de prevención se reducirá el impacto ambiental del proceso sin repercutir en los costes, ya que aunque se incrementan los costes del proceso, se reducen las paradas por avería, los derrames y la contaminación del baño.

Para llevar un mantenimiento preventivo correcto se deben inspeccionar y limpiar periódicamente todas las instalaciones y los equipos del proceso, además de una correcta lubricación y comprobación de los equipos y una



sustitución eficiente de las piezas defectuosas. Aplicando las siguientes normas se puede reducir la generación de residuos:

- Las materias peligrosas se almacenan en áreas protegidas de obstáculos, humedad, temperaturas extremas, corrientes de aire y del tránsito.
- Inspección periódica de las cubas y los tanques, reparándolos o sustituyéndolos cuando sea necesario.
- El fondo de las cubas debe ser inspeccionado con frecuencia para eliminar las piezas, sujeciones y bastidores. Se puede mejorar la rapidez de la eliminación colocando rastrillos en los lugares accesibles.
- Inspeccionar de forma periódica los bastidores y bombos, reparándolos o sustituyéndolos cuando sea necesario. Hay que tener una especial atención con las zonas despegadas de los recubrimientos de los bastidores porque pueden tener arrastres de los baños y nódulos metálicos que producen su contaminación.
- Revisar periódicamente los filtros, los depósitos de sedimentación de sólidos, el funcionamiento de los sistemas de suministros, los sistemas de extracción de aire, etc. Tener especial atención en las cabinas secas o húmedas.

Las pérdidas por fugas y derrames pueden llegar a ser incluso mayores que las pérdidas sistemáticas debido a la operación del proceso. Estas pérdidas suelen producirse en las bombas, cubas o filtros y suelen pasar inadvertidas. Una correcta preparación del personal en la manipulación de los baños, los productos químicos y en la prevención de derrames es indispensable para reducir o evitar las pérdidas por derrame. La realización de las siguientes pautas por parte de la empresa evitará o minimizará las pérdidas por fugas o derrames:

- Instalación de alarmas de nivel alto para las cubas de los baños, teniendo especial atención en los procesos que sufren evaporación y que frecuentemente necesitan una compensación de nivel.
- Instalar sensores en las cubetas de contención que detecten posibles pérdidas. Estos sensores pueden ser de redox, pH, humedad y/o conductividad.
- Se debe implantar un método seguro y controlado para la adición de agua en las cubas de los baños. No se deben usar mangueras no vigiladas.
- En los procesos que necesitan baños más agresivos para los materiales de las cubas es recomendable usar cubas de doble pared.

Además se deben instalar cubetos de contención en las cubas con mayor riesgo de fuga o derrame y en los alrededores de los sistemas de bombeo y filtración.

- Una correcta formación del personal debe incluir: utilización correcta de conducciones, embudos y recipientes de recogida de goteos, manipulación y trasiego de productos y soluciones, uso de mopas o raspadoras para la limpieza de los derrames, mantenimiento correcto de los niveles de líquido en los depósitos y la correcta utilización de los cubetos de contención para la retención de los derrames.

5.4 Protección de las piezas

Las piezas tratadas en los tratamientos superficiales metálicos pueden sufrir corrosión en el almacenamiento, tanto anterior como posterior al proceso. La corrosión de las piezas empeorará el acabado o causar problemas en la adhesión del recubrimiento. Debido a ello, se deberá volver a utilizar procesos como el decapado, desmetalizado o deslacado, lo que aumentará el impacto ambiental por los residuos generados en estos procesos.

La corrosión de las superficies metálicas ocurre cuando están expuestas a agentes presentes en la atmósfera, mayormente el oxígeno. La rapidez con la que se produce la oxidación no solo depende del material de la pieza, sino también de las condiciones de almacenaje, es decir, la humedad, la temperatura y la acidez del ambiente. Se tiene que tener un control sobre estos aspectos para proporcionar una protección adecuada.

Algunas de las buenas prácticas medioambientales para prevenir y minimizar el problema de la corrosión de las piezas son:

5.4.1 Reducir el tiempo de almacenamiento

Se tiene que reducir al máximo el tiempo de almacenamiento entre operaciones, y si es posible, eliminarlo por completo. Se puede evitar tener que aplicar medidas anticorrosivas debido al almacenaje si se consigue reducir el tiempo, lo que reducirá el impacto ambiental del proceso.



Se puede conseguir la reducción del tiempo del almacenaje con un sistema de gestión JIT "*just in time*" o con una planificación eficiente de todas las fases del tratamiento. Si todos los procesos se llevan a cabo en la misma nave o los transportes entre los lugares de proceso son cortos y frecuentes se facilitará el uso de estas medidas. Será más difícil reducir el tiempo de almacenaje cuando los lugares de trabajo están distantes, lo que implica que se tiene que almacenar las piezas antes y después de los tratamientos.

5.4.2 Condiciones de almacenamiento y transporte

Todas las piezas y componentes que forman parte del proceso deben mantenerse lejos del ambiente húmedo y ácido de las instalaciones y de los equipos de los tratamientos superficiales antes de ser procesadas o una vez acabado el tratamiento. Una ventilación eficiente del lugar de trabajo asegura que ni la humedad, ni el aire ácido de los baños, estén en contacto con las piezas. También se debe conseguir una ventilación eficiente en la zona de almacenamiento de las piezas.

El mantenimiento de las piezas calientes y en un ambiente seco durante el transporte y el almacenaje, evita que la humedad del ambiente condense sobre las piezas al enfriarse después de salir de las zonas calientes y húmedas del tratamiento.

5.4.3 Empaquetado de las piezas

Las piezas a tratar o ya acabadas tienen que ser empaquetadas con materiales absorbentes o que prevengan la corrosión. Estos materiales pueden ser papeles específicos, serrín o viruta de madera. La correcta elección de los materiales de empaquetado pueden evitar la corrosión durante el transporte y almacenado y prevenir posibles rayados en las superficies metálicas. Aunque aumenten los gastos de empaquetado, se disminuyen los residuos generados y los gastos del proceso al no ser necesario reprocesar las piezas.

5.5 Mantener las condiciones de trabajo de los baños

Los vertidos residuales se reducen drásticamente cuando se mantiene la pureza del baño durante todo el proceso. Para mantener el sistema en perfecto estado se debe limpiar frecuentemente las impurezas generadas en los baños. Estas impurezas pueden ser de metales como el hierro, el aluminio, el cobre o el níquel, de materia orgánica, de carbonatos, etc, siendo necesario la eliminación de los baños.

Las medidas que se adoptan evitan que se provoque una purificación demasiado drástica, ocasionando pérdidas de baño por arrastre, aumentando los residuos generados. Muchas de estas medidas se han descrito en el apartado 5.3 de las MTD para cada proceso. De forma general, para todos los procesos, es recomendable realizar una filtración continuada de los baños y una purificación preventiva de la contaminación metálica.

5.6 Calidad del agua de alimentación

La calidad del agua que se utiliza en la formulación de los baños y los enjuagues es fundamental para la eficiencia de los tratamientos y la reducción de los residuos peligrosos generados. El agua de la red de abastecimiento lleva materiales contaminantes: calcio, hierro, fluoruros, carbonatos, fosfatos, manganeso, magnesio, etc.

Estos contaminantes provocan problemas en los procesos:

- Defectos en las piezas por la presencia de sales poco solubles en los baños y enjuagues.
- Materia orgánica incompatible con el tratamiento a llevar a cabo.
- Mineralización excesiva en los baños que son sensibles a la presencia de ciertos iones en la solución. La mineralización puede aumentar en los enjuagues de recuperación.
- Generación de incrustaciones en las cubas y en las redes de agua residuales de productos alcalinos.
- Aumento de la generación de lodos y de la viscosidad de los baños.



Para evitarlo se debe llevar a cabo un análisis de la calidad del agua de suministro y en caso de ser necesario se debe tratar el agua antes de ser utilizada. El índice de calidad del agua dependerá de cada proceso.

En algunos de los procesos de los tratamientos superficiales se tienen que tomar medidas particulares:

- Baños alcalinos y sus enjuagues: El agua debe ser descalcificada para evitar las aparición de manchas, incrustaciones y colmataciones.
- Baños calientes: Cuando se tiene pérdidas de nivel que deben ser compensadas con aportaciones de agua como mínimo debe estar descarbonatada, siendo recomendable que este desmineralizada. No se debe descalcificar el agua en los baños de níquel.
- Enjuague final: El agua usada en el enjuague final debe ser de alta calidad para evitar manchas por la presencia de sales y calcio y corrosión por la presencia de cloruros.

5.7 Segregación y recuperación de residuos

La correcta segregación de los residuos generados en el tratamiento superficial ayudará a minimizar el impacto ambiental del proceso. Además es recomendable seguir ciertas pautas para tratar de recuperar al máximo los residuos generados.

5.7.1 Segregación de residuos

Algunas de las buenas prácticas ambientales para la correcta segregación de los residuos son:

- Separar los residuos in situ, separando los residuos peligrosos de los no peligrosos e inertes.
- Separar los residuos sólidos sin diluir de los líquidos permitiendo reutilizar en el proceso estos residuos sólidos.
- Para minimizar el volumen de agua del tratamiento se debe separar el agua residual que contiene contaminantes peligrosos, del agua del proceso que no contiene.

5.7.2 Recuperación de residuos

La recuperación de los residuos generados durante el proceso es fundamental para la minimización del impacto ambiental. Para poder recuperar los residuos se tiene que aplicar técnicas como el concentrado de las sustancias en las aguas de lavado, el tratamiento de las aguas residuales para recuperar los lodos metálicos o el concentrado y preparación de los residuos para ser recuperados por vía externa. Algunas de las buenas prácticas medioambientales para la recuperación son:

- Minimizar el consumo de agua para reducir el agua residual. La reducción del consumo de agua se puede lograr mejorando las operaciones de limpieza de los equipos, utilizando secuencias de enjuague a contracorriente para aumentar la vida efectiva del agua de producción y aumentando la calidad de los sellados en las bombas, tubos y válvulas.
- Se tiene que reciclar la materia prima que no ha sido utilizada durante el proceso y la que sea mínimamente contaminante.
- Las materias primas contaminadas durante el almacenaje o el proceso de recepción se deben recuperar.
- Según la aplicación y la fuente de la que provienen las aguas residuales se pueden reutilizar.
- Recuperar los disolventes utilizados mediante el uso de pequeños destiladores.

5.8 Gestión de los residuos peligrosos

Los residuos peligrosos generados durante el proceso se deben gestionar de una forma eficiente para disminuir su impacto ambiental. La gestión de los residuos se diferencia en: la gestión interna, que engloba todas las operaciones de manipulación dentro del centro de trabajo, y la gestión externa, que engloba las operaciones de tratamiento y eliminación de los residuos fuera del centro.

Se deben seguir los siguientes procedimientos:

- Etiquetado: Los envases que contienen los residuos deben estar etiquetados de forma clara, indeleble y legible, como mínimo en la

lengua oficial del país donde se trabaje. En la etiqueta se debe incorporar el código de identificación del residuo según el Real Decreto 952/1997 y se aconseja el uso del código CER. Además debe incorporarse el nombre, teléfono y dirección de la empresa, las fechas de inicio y fin de envasado, los riesgos para la naturaleza que tienen los residuos (ver figura 5.1) y los riesgos específicos y consejos de prudencia. En los anexos I se adjuntan algunos de los códigos LER.

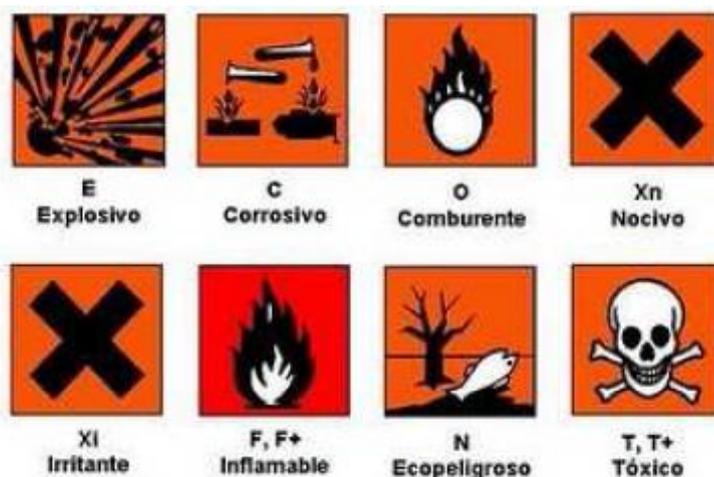


Figura 5.1: Algunos de los riesgos de los residuos. [4]

- **Almacenaje:** Una vez etiquetados, son recogidos por gestores autorizados antes de los 6 meses de almacenaje. Se deben cuantificar los residuos generados para seguir un plan en el almacenaje y estimar la frecuencia de recogida. Se deben seguir las pautas descritas en el apartado 5.2.2.
- **Registro:** Es de obligado cumplimiento para el productor el registro en el Libro de Registro de Residuos Peligrosos. Se debe indicar el origen de los residuos y si son de generación propia, la cantidad y el código de identificación, la fecha de cesión, descripción y fecha de los pretatamientos, fecha de inicio y final de almacenamiento en la empresa, número de control y seguimiento de entrega, el tipo de transporte y el destino y la frecuencia de recogida.
- **Entregar a gestor autorizado:** La empresa tiene que contratar a los gestores autorizados de las comunidades donde se encuentren. Los transportistas de la empresa gestora deberán estar también autorizados. Antes de la entrega se tiene que rellenar el Documento de Control y Seguimiento y se debe conservar durante 5 años.

6 CONCLUSIONES

- La mayoría de la legislación impuesta para reducir los residuos generados por los procesos industriales se fija en la Agencia Europea del Medio Ambiente. Cada país miembro regula sus propias leyes para adaptarse a los valores de emisión máximos y limitar el uso de algunas técnicas y materias primas. Las leyes cada vez son más restrictivas con los residuos peligrosos y el objetivo es lograr un vertido cero en las próximas décadas. En España cada comunidad tiene su propia legislación, aunque en la mayoría de los casos se siguen las leyes impuestas para todo el Estado.
- Los tratamientos superficiales metálicos se basan en la deposición de una capa metálica sobre la superficie o en la modificación de dichas superficies. Mediante la aplicación de estos tratamientos se consigue alargar la vida de manera significativa de las piezas tratadas. Se mejoran sus propiedades físicas y químicas y se aumentan la resistencias a la corrosión o al desgaste. En muchas ocasiones se utilizan con fines decorativos. El uso de estos tratamientos y los diferentes procesos necesarios para su correcta aplicación producen residuos peligrosos, por lo que es necesario estudiar cada caso para elegir el tratamiento más adecuado para cada material y aplicación. Siempre que se cumplan los estándares de calidad requeridos hay que elegir los tratamientos que generan menos impacto ambiental.
- La manera más eficaz de minimizar los residuos peligrosos generados es sustituir los tratamientos convencionales por los tratamientos que utilizan las nuevas tecnologías. En la mayoría de los casos estos tratamientos emergentes no necesitan agentes químicos para lograr el recubrimiento y tienen un impacto ambiental bastante menor. El mayor inconveniente es que muchos se limitan a solo algunos materiales o aplicaciones, además algunos aún están en fase de estudio. Los equipamientos que necesitan son costosos y en muchos casos es necesario una alta preparación del personal, por lo que la gran mayoría de las empresas del sector no pueden permitirse utilizarlos. Según se vaya desarrollando esta nueva tecnología se abaratarán los costes, por lo que sería lógico que en un futuro estos tratamientos sustituyeran casi por completo a los tratamientos convencionales.
- Para minimizar los residuos peligrosos en los tratamientos convencionales se tienen que sustituir las materias primas peligrosas



por otras menos tóxicas que deberán aportar la calidad requerida, siempre que su uso sobre el material base sea posible. Hay que aplicar técnicas para mejorar la eficiencia de los procesos y tratar de reutilizar los residuos generados. Cuando ya no tienen utilidad, los residuos se tienen que tratar para minimizar su impacto. Se debe de evitar utilizar elementos altamente tóxicos como los cianuros o los cromos hexavalentes. No solo hay que realizar cambios en los procesos de los tratamientos, un alto porcentaje de los residuos se generan en el almacenaje, transporte, manipulación o en la gestión de residuos. Se deben de aplicar las buenas prácticas medioambientales para que no se generen residuos en los procesos que no forman parte del tratamiento superficial, además se mejora la eficiencia del proceso, por lo que se reducen los tiempos de duración y los costes del proceso.

7 BIBLIOGRAFÍA

7.1 Libros, guías y manuales técnicos

- [1] Canales Canales, C. (directora); Ministerio del Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España del Sector de Tratamientos de Superficies Metálicas y Plásticas. Akasa S.L (2009).
- [2] EMGRISA; Ministerio del Medio Ambiente; Escuela de Organización Industrial. Sector tratamiento de superficies. Artes Gráficas Mañas S.L (1999).
- [3] Fedit; Observatorio Industrial del Metal. Informe sobre tecnologías emergentes en el sector del metal: Proyecto Emertec (2011).
- [4] Junta de Castilla y León; Cecale. Guía de minimización de residuos en procesos de tratamientos de superficies metálicas (2010).
- [5] Ribera Ferrando, J.; Bosh Mossi, F. Manual de minimización y buenas prácticas en el sector de Galvanotecnia. AIMME (2006).
- [6] Región de Murcia, Consejería de Agricultura, Agua y Medio Ambiente. Guía de buenas prácticas ambientales: Tratamiento de superficie metálicas. C.P.D Contrastre S.L. (2001)
- [7] Junta de Andalucía, Consejería de Medio Ambiente. Producción y transformación de metales (2011).
- [8] AIMME. Estrategias de minimización de la contaminación en el sector metalmeccánico.
- [9] CIMAS; ADEGI. Informe de seguimiento final del Estudio de Minimización de Residuos Peligrosos 2008-2012. Nuevo Estudio de Minimización 2012-2016. (2012)
- [10] Poveda Martínez, S. Acabados Superficiales. Virtual Graphios Group (2001).
- [11] Fedit; Observatorio Industrial del Metal GI. Benchmarking de los factores clave para la competitividad de las pymes del sector del metal: Proyecto TECLA II (2010).
- [12] Junta de Andalucía, Consejería de Medio Ambiente. Residuos de Tratamientos Superficiales y mecanizado de piezas.
- [13] Almedia, A.; Vilar, R. Aleación superficial mediante láser de aluminio con elementos de transición.
- [14] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. NTP265: Tratamientos electrolíticos: riegos higiénicos.



7.2 Páginas web

- [Web 1]** Tratamientos de superficie. Disponible en:
<http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6041/04Japb04de06.pdf?sequence=4>. (Recuperado el 12/11/2015).
- [Web 2]** Lista de códigos LER (Lista Europea de Residuos). Disponible en:
http://www.netenvira.com/medio-ambiente/noticias/publicada-la-nueva-lista-europea-de-residuos-ler_5206_543_6903_0_1_in.html (Recuperado el 2/02/2016)
- [Web 3]** Recubrimiento electrolítico de cobre. Disponible en:
<http://es.scribd.com/doc/55279712/Cobreado-Electrolitico#scribd> (Recuperado el 18/11/2015)
- [Web 4]** Tratamientos electrolíticos: riesgo higiénico. Disponible en:
http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTécnicas/NTP/Ficheros/201a300/ntp_265.pdf
(Recuperado el 5/1/2016)

8 ANEXOS

8.1 Anexos I: Códigos LER

Algunos de los códigos LER utilizados en la industria de Castilla y León.

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
Lodos de fosfatación	110108	Lodos de fosfatación
Lodos de tratamiento de aguas residuales	11019	Lodos y tortas de filtración que contienen sustancias peligrosas
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 productos fuera de especificaciones o caducados.	110198	Otros residuos que contienen sustancias peligrosas
Residuos líquidos del tratamientos de gases	190106	Residuos líquidos acuosos del tratamiento de gases y otros residuos líquidos acuosos.
Disolventes halogenados	140602	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
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 110113
Polvo de pulido	120102	Polvo y partículas de materiales férreos
Polvo de pulido	120104	Polvo y partículas de materiales no férreos
Generales y asimilables a domésticos	200301	Mezclas de residuos municipales

Tabla A.1: Tabla de con algunos de los residuos LER. [3]

8.2 Anexos II

Se adjuntan la explicación de la referencia [1] de las principales técnicas en la recuperación del arrastre y de la regeneración y reutilización de las aguas de enjuague.

8.2.1 Técnicas de recuperación del arrastre

8.2.1.1 Enjuague estanco de recuperación

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.



8.2.1.2 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).

Para implantar estas alternativas es importante determinar los siguientes factores:

- Arrastre específico (l/h o l/dm²)
- Producción (dm²/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.

8.2.1.3 Enjuague tipo ECO de recuperación

Es una cuba de enjuague estanca para procesos que trabajan a temperaturas que no permiten la evaporación del baño (<40 °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 hasta situarse, aproximadamente, a un 50% la del baño, y no supera este punto. 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 pre-tratamiento, 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.

8.2.1.4 Enjuagues por niebla o por aspersion

Consiste en un enjuague mediante sistemas por niebla o aspersion 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 aspersion 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 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 aspersion 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 evapore. 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.

8.2.1.5 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 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, sobre todo 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.
- 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

8.2.1.6 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:

- Pre-filtración del líquido para no colmatar las membranas.
- Eliminación previa de posible materia orgánica presente que puede ensuciar las membranas, mediante el pre-filtrado 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.

Las ventajas son:

- Aplicado sobre un proceso unitario, reducción del consumo de materias primas, al permitir la recuperación de componentes.
- 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.
- Reducido coste de operación.

Las limitaciones son:

- Debido al elevado coste de inversión, no permite trabajar sobre grandes volúmenes de solución o soluciones muy diluidas.
- 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.
- Membranas costosas y sensibles a medios oxidantes.
- Riesgo de obturación de membranas, con lo que es imprescindible un pre-filtrado del líquido.
- La vida de las membranas, usualmente, es de difícil predicción.
- Requiere de personal técnico cualificado para su gestión y formación específica del mismo.
- Si se mezclan aguas o procesos, se origina un “concentrado” de difícil gestión interna y elevado coste de gestión externa.



8.2.1.7 Ósmosis inversa en la 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 en torno al 90%.

Es fundamental tener en cuenta, una vez más, la posible contaminación del baño de proceso al reintroducir componentes indeseados o de degradación. 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. 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, cincado, 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 μm .

El rango de recuperación de arrastre con sistemas por membranas, oscila entre el 80-99%. De todas formas, las técnicas de membrana vistas (electrodiálisis 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 aspersion 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. 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.

Las ventajas del proceso son:

- Aplicado sobre un proceso unitario, reducción del consumo de materias primas, al permitir la recuperación de componentes.
- 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.
- Reducido coste de operación.

Las limitaciones del proceso son:

- Debido al elevado coste de inversión, no permite trabajar sobre grandes volúmenes de solución o soluciones muy diluidas.
- 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.
- Membranas costosas y sensibles a medios oxidantes.
- Riesgo de obturación de membranas, con lo que es imprescindible un pre-filtrado del líquido.



- La vida de las membranas, usualmente, es de difícil predicción.
- Requiere de personal técnico cualificado para su gestión y formación específica del mismo.
- Si se mezclan aguas o procesos, se origina un “concentrado” de difícil gestión interna y elevado coste de gestión externa.

8.2.2 Regeneración y reutilización de las aguas de enjuague.

8.2.2.1 Técnicas de skip

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%.

Las ventajas de las técnicas de skip son:

- Reducción del consumo de agua de lavado.
- Menor volumen de aguas residuales.
- Reducción del volumen de lodos de depuración de aguas.

Las limitaciones son:

- Puede provocar un incremento de determinadas sales solubles y/o de la conductividad en el efluente final depurado.
- En determinadas aplicaciones (por ejemplo, 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.

8.2.2.2 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^+), y aniones por hidroxilos (OH^-), 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 $50 \mu S/cm$, en incluso, por debajo de $5 \mu S/cm$ 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, 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 pre-filtro 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 contralavado para esponjar su carga y aumentar su rendimiento. Debido a que va acumulando sustancias orgánicas, es común la formación de bacterias en su interior (bio-película); 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 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 bio-película 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 forma 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.

Las ventajas de las resinas de intercambio iónico son:

- Reducción importante del consumo de agua de enjuague.
- Genera una agua reutilizable de calidad (habitualmente, conductividades $<50\mu\text{S}/\text{cm}$).
- Permite trabajar sobre volúmenes de agua importantes.
- Menor volumen de aguas residuales.
- Menor cantidad de lodos de depuración de aguas residuales.

Las limitaciones de las resinas de intercambio iónico son:

- 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.
- 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 $> 500 \text{ mg/l}$, por ello, es recomendable utilizar sistemas de reducción y/o recuperación del arrastre previos (enjuagues estancos de recuperación).
- La presencia de agentes oxidantes también contribuye a la degradación de la resina.
- 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.
- Requiere de personal técnico medianamente cualificado para su gestión y una mínima formación inicial. Se recomienda el uso de instalaciones automatizadas.

8.2.2.3 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 $100\text{-}500 \mu\text{S}/\text{cm}$. 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. 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 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 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 bio-películas 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. 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 pre-filtro de tan

solo $5\mu\text{m}$ es recomendable previo a la entrada del agua a las membranas. Finalmente, la presencia de iones calcio o manganeso en el agua obliga a su eliminación, ya sea previamente con un descalcificador, como dosificando un pequeño caudal de un producto desincrustante directamente a las membranas.

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 contra-corriente 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.



8.3 Anexos III: Valores de emisión

Valores de emisión para las aguas residuales tratadas para todos los tratamientos menos el anodizado del aluminio. (tablas sacadas de la referencia [1])

PARÁMETRO	VALOR EMISIÓN ASOCIADO	COMENTARIOS
pH (u.pH)	6-10	-
Sólidos en suspensión (mg/l)		-
DQO (mgO ₂ /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
Al (mg/l)	1-10	-
Cr ³⁺ (mg/l)	≤ 2	-
Cr ⁶⁺ (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 ⁻ (mg/l)	≤ 0,2	-
Cl ⁻ (mg/l)	1.000-2.500	En función de su concentración inicial y de las técnicas de minimización empleadas
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	400-2.000	En función de su concentración inicial y de las técnicas de minimización y tratamiento empleadas
S ₂ (mg/l)	≤ 1	-
F ⁻ (mg/l)	20-60	En función de la presencia o no de agentes complejantes
P _{tot} (mg/l)	≤ 20	-
NO ₃ ⁻ (mg/l)	50-200	En función de su concentración inicial y de las técnicas de minimización empleadas (véanse apartados correspondientes)
NO ₂ ⁻ (mg/l)	≤ 20	-
B (mg/l)	5-15	En función de su concentración inicial y de las técnicas de minimización empleadas

Tabla A.2: Intervalos de valores emisión asociados [1]



Valores de emisión para las aguas residuales tratadas en el anodizado del aluminio.

PARÁMETRO	VALOR EMISIÓN ASOCIADO	COMENTARIOS
pH (u.pH)	6-8	-
Sólidos en suspensión (mg/l)	80-300	-
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	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
DQO (mgO_2/l)	160-500	-
Al (mg/l)	1-10	-
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.
Cr^{3+} (mg/l)	2	-
Cr^{6+} (mg/l)	0,1-0,2	-
Cl^- (mg/l)	1200	-
SO_4^{2-} (mg/l)	1500-2500	-
F^- (mg/l)	20	-
P_{tot} (mg/l)	50	-
NO_3^- (mg/l)	100	-

Tabla A.3: Intervalos de valores emisión asociados al anodizado. [1]

8.4 Anexos IV: Riesgos higiénicos tratamientos electrolíticos.

En la figura A.1 se indican los principales contaminantes generados en los procesos electrolíticos, indicando el TLV-TWA establecido por la ACGIH, además de la posible absorción cutánea.

El TLV-TWA se define, según la ACGIH, como la concentración media ponderada en el tiempo para una jornada normal de 8 horas ó 40 horas semanales a la cual pueden estar expuestos la mayoría de los trabajadores, repetidamente, día tras día, sin sufrir efectos adversos

Proceso	Tipo	Temp (°C)	Principales componentes del baño	Contaminantes emitidos a controlar	TLV-TWA mg/m ³	Absorción dérmica	
Electro pulido	Acero inox.	20-80	Ácido sulfúrico	Ácido sulfúrico	1	-	
			Ácido fosfórico	Ácido fosfórico	1	-	
Recubrimientos metálicos electrolíticos	Baños alcalino-cianurados	Bronce	Sales cianuradas	Cianuros	5	Sí	
			Hidróxido amónico	Amoniaco	18	-	
		Zinc o Cadmio	Sales cianuradas	Cianuros	5	Sí	
			Hidróxido sódico	Ácido cianhídrico Hidróxido sódico	C-11 C-2	-	
		Cobre	Sales cianuradas	Cianuros	5	Sí	
	Hidróxido sódico	Hidróxido sódico Ácido cianhídrico	C-2 C-10	- Sí			
	Baños ácidos	Oro	25-100	Sales de cianuros	Cianuros	5	Sí
				Ácido cianhídrico	C-10	Sí	
		Plata	20-50	Sales de cianuros	Cianuros	5	Sí
				Ácido cianhídrico	C-10	Sí	
Cromo		30-80	Ácido crómico	Ácido crómico	0.05	-	
Zinc	20-50	Sulfato de cobre	Ácido sulfúrico	1	-		
		Ácido sulfúrico					
		Sulfato de Niquel	Sulfato de Niquel	0.1	-		
			Ácido sulfúrico				
Anodizado de aluminio	---	35	Ácido crómico y Ácido sulfúrico	Ácido crómico	0.05	-	
			15-25	Ácido sulfúrico	Ácido sulfúrico	1	-

Figura A.1: Riesgos higiénicos de los tratamientos electrolíticos. [14]