

Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España del Sector de Química Fina Orgánica



Serie Monografías

Guía de Mejores Técnicas
Disponibles en España
del Sector de Química Fina Orgánica



2006

EQUIPO DE TRABAJO Y REDACCIÓN

| | | |
|------------------------|--|--|
| Directora del equipo | Carmen Canales Canales | Ministerio de Medio Ambiente |
| Coordinadores técnicos | Rafael Beaus Codes Óscar González Sánchez Alfredo Vara Blanco | B&B Asesores TRAGSA CEMA, S.A. |
| Colaboradores | Carles Vendrell Ana Pilar González Rosa Beaus Romero Ivette García Monterrubio Pedro Guerra Brito Carles Blanco Gispert Juan Carlos Guaza Ramón Serra Fabregó Dolors Vinyoles Carlos Huerta Manuel Navarro Mari Paz Arias Pascual Valls Albert Avellaneda Bargués Alejo Torres Joaquín Moreno Carles Estévez José Batlle José M. ^a Castresana | Bayer Hispania S.L. Boehringer Ingelheim España, S.A. B&B Asesores B&B Asesores B&B Asesores B&B Asesores B&B Asesores B&B Asesores B&B Asesores CEMA, SA Clariant Ibérica, S.A. Dupont Dupont Esteve Química, S.A. FMC Foret, S.A. Generalitat de Cataluña Grupo Uriach IFF, S.A IUCT Moehs Ibérica, S.A. UEE, S.A. |

Catálogo general de publicaciones oficiales
<http://publicaciones.administracion.es>

Edita: Centro de Publicaciones
Secretaría General Técnica
Ministerio de Medio Ambiente ©

I.S.B.N.: 84-8320-372-3
NIPO: 310-06-112-2
NIPO INTERNET: 310-06-113-8
Depósito legal: M-3.082-2007

Imprime: Sociedad Anónima de Fotocomposición. Talisio, 9. 28027 Madrid.

Impreso en papel reciclado al 100% totalmente libre de cloro

PRESENTACIÓN

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

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

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

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

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

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

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

Jaime Alejandre Martínez
Director General de Calidad y Evaluación Ambiental
Ministerio de Medio Ambiente

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCCIÓN A LA GUÍA DE MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES EN ESPAÑA DEL SECTOR DE LA QUÍMICA FINA ORGÁNICA | 11 |
| 1. ANÁLISIS DEL SECTOR DE LA QUÍMICA FINA ORGÁNICA EN ESPAÑA Y EUROPA | 13 |
| 1.1. Introducción | 13 |
| 1.1.1. CARACTERÍSTICAS DEL GRUPO DE QUÍMICA FINA ORGÁNICA, QFO | 13 |
| 1.1.1.1. Aspectos ambientales | 15 |
| 1.1.1.2. Prevención, minimización y reciclaje interno para mejorar aspectos ambientales | 15 |
| 1.1.2. CONFIDENCIALIDAD | 16 |
| 1.2. Distribución y características del sector europeo y español de Química Fina Orgánica | 16 |
| 1.3. Productos y fabricantes agrupados por subsectores | 18 |
| 1.3.1. SUBSECTOR QFO FARMACÉUTICA: INSTALACIONES QUÍMICAS QUE UTILIZAN UN PROCEDIMIENTO QUÍMICO O BIOLÓGICO PARA LA FABRICACIÓN DE MEDICAMENTOS DE BASE Y SUPLEMENTOS ALIMENTICIOS (AMINOÁCIDOS, VITAMINAS Y SIMILARES) | 18 |
| <i>Descripción del subsector</i> | 18 |
| <i>Principales instalaciones y distribución geográfica del subsector de QFO farmacéutica</i> | 19 |
| <i>Aspectos legales del subsector de QFO farmacéutica</i> | 19 |
| <i>Aspectos económicos del subsector de QFO farmacéutica</i> | 20 |
| 1.3.1.1. Vitaminas y aminoácidos | 21 |
| 1.3.2. SUBSECTOR EXPLOSIVOS | 23 |
| <i>Descripción del subsector</i> | 23 |
| <i>Principales instalaciones y distribución geográfica del subsector de explosivos</i> | 24 |
| <i>Aspectos legales del subsector de explosivos</i> | 24 |
| <i>Aspectos económicos del subsector de explosivos</i> | 25 |
| 1.3.3. SUBSECTOR TENSIOPROTECTORES Y AGENTES DE SUPERFICIE | 25 |
| <i>Descripción del Subsector</i> | 25 |
| <i>Principales instalaciones y distribución geográfica del Subsector de Tensioprotectores y Agentes de superficie</i> | 26 |
| <i>Aspectos legales del Subsector de Tensioprotectores y Agentes de Superficie</i> | 27 |
| <i>Aspectos económicos del subsector de Tensioprotectores y Agentes de Superficie</i> | 27 |
| 1.3.4. SUBSECTOR COLORANTES Y PIGMENTOS | 27 |
| <i>Descripción del subsector</i> | 27 |
| 1.3.4.1. Colorantes | 29 |
| 1.3.4.2. Pigmentos | 29 |
| 1.3.4.3. Abrillantadores ópticos | 30 |
| <i>Principales instalaciones y distribución geográfica del subsector de Colorantes y Pigmentos</i> | 30 |
| <i>Aspectos legales del subsector de Colorantes y Pigmentos</i> | 31 |
| <i>Aspectos económicos del subsector de Colorantes y Pigmentos</i> | 31 |
| 1.3.5. SUBSECTOR FITOFARMACÉUTICOS Y BIOCIDAS | 32 |
| <i>Descripción del subsector</i> | 32 |
| <i>Principales instalaciones y distribución geográfica del subsector de productos Fitofarmacéuticos y Biocidas</i> | 34 |
| <i>Aspectos legales del Subsector de productos Fitofarmacéuticos y Biocidas</i> | 34 |
| <i>Modificaciones de proceso en la fabricación de agentes de protección de cosecha</i> | 35 |
| <i>Aspectos económicos del Subsector de productos Fitofarmacéuticos y Biocidas</i> | 35 |
| 1.3.6. SUBSECTOR FRAGANCIAS Y AROMAS | 37 |
| <i>Descripción del subsector</i> | 37 |

| | |
|---|----|
| <i>Principales instalaciones y distribución geográfica del subsector de Fragancias y Aromas</i> | 39 |
| <i>Aspectos legales del subsector de Fragancias y Aromas</i> | 39 |
| 1.3.7. SUBSECTOR RETARDANTES DE LLAMA, PLASTIFICANTES Y OTROS | 39 |
| 1.3.7.1. Retardantes de llama. | 39 |
| <i>Descripción del Subsector</i> | 39 |
| <i>Aspectos económicos del Subsector de productos retardantes de llama</i> | 40 |
| <i>Aspectos legales del Subsector de productos retardantes de llama</i> | 40 |
| 1.3.7.2. Plastificantes | 41 |
| <i>Descripción del subsector</i> | 41 |
| <i>Principales instalaciones y distribución geográfica del Subsector de Plastificantes</i> | 41 |
| <i>Aspectos económicos del subsector de Productos Plastificantes</i> | 41 |
| 2. PROCESOS Y TÉCNICAS APLICADAS EN EL SECTOR QFO | 43 |
| 2.1. Infraestructura | 44 |
| 2.1.1. ACTIVIDADES DE PRODUCCIÓN | 44 |
| 2.1.1.1. Descripción de los equipos | 44 |
| 2.1.1.2. Descripción de las operaciones auxiliares | 46 |
| 2.1.1.3. Impacto ambiental de operaciones auxiliares | 46 |
| <i>Sistemas de limpieza</i> | 46 |
| <i>Secado</i> | 47 |
| <i>Inertización</i> | 48 |
| <i>Sistemas de vacío</i> | 48 |
| <i>Sistemas de refrigeración</i> | 48 |
| <i>Sistemas de calentamiento</i> | 49 |
| <i>Trasiego y manipulación de materiales</i> | 49 |
| <i>Almacenamiento</i> | 50 |
| <i>Carga/Descarga</i> | 51 |
| <i>Dosificación</i> | 51 |
| <i>Acondicionamiento de aguas de proceso</i> | 52 |
| 2.1.1.2. ACTIVIDADES ASOCIADAS | 52 |
| <i>Formulación</i> | 53 |
| <i>Extracción de materias naturales</i> | 53 |
| 2.1.1.3. UNIDADES DE DEPURACIÓN | 53 |
| <i>Instalaciones para tratar aguas residuales</i> | 54 |
| <i>Instalaciones para el tratamiento de emisiones a la atmósfera</i> | 56 |
| <i>Instalaciones para tratar residuos</i> | 60 |
| <i>Instalaciones para protección del suelo</i> | 61 |
| 2.1.1.4. UNIDADES DE RECICLAJE | 61 |
| <i>Reciclaje de aguas</i> | 61 |
| <i>Reciclaje de disolventes</i> | 61 |
| <i>Recuperación de calor y frío</i> | 61 |
| <i>Reciclaje de ácidos y álcalis</i> | 61 |
| 2.2. Procesos destacados del sector QFO | 62 |
| 2.2.1. EJEMPLOS DE PROCESOS UNITARIOS EN EL SECTOR QFO | 64 |
| 2.2.1.1. Proceso de síntesis: halogenación | 64 |
| 2.2.1.2. Proceso de acilación de Friedel-Crafts | 65 |
| 2.2.1.3. Proceso biológico: fermentación | 66 |
| 2.2.1.4. Proceso mediante reacción de Grignard | 70 |
| 2.2.2. OPERACIONES MÁS SIGNIFICATIVAS EN QFO | 73 |
| 2.2.3. PROCESOS Y TÉCNICAS APLICADAS EN EL SUBSECTOR QFO FARMACÉUTICA | 74 |
| 2.2.4. PROCESOS Y TÉCNICAS APLICADAS EN EL SUBSECTOR EXPLOSIVOS | 76 |
| 2.2.4.1. Nitración | 76 |
| 2.2.5. PROCESOS Y TÉCNICAS APLICADAS EN EL SUBSECTOR TENSIOACTIVOS Y AGENTES DE SUPERFICIE | 79 |
| 2.2.6. PROCESOS Y TÉCNICAS APLICADAS EN EL SUBSECTOR COLORANTES Y PIGMENTOS | 80 |
| 2.2.7. PROCESOS Y TÉCNICAS APLICADAS EN EL SUBSECTOR DE FITOFARMACÉUTICOS Y BIOCIDAS | 82 |

| | |
|---|------------|
| 2.2.8. PROCESOS Y TÉCNICAS APLICADAS EN EL SUBSECTOR DE AROMAS Y FRAGANCIAS | 83 |
| 2.2.9. PROCESOS Y TÉCNICAS APLICADAS EN LOS SUBSECTORES DE PLASTIFICANTES, RETARDANTES DE LLAMA Y OTROS | 85 |
| 3. CONSUMOS ACTUALES Y EMISIÓNES EN EL SECTOR QFO | 87 |
| 3.1. Vertidos al agua | 87 |
| 3.1.1. SITUACIÓN DEL SECTOR QFO EN TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES EN ESPAÑA | 87 |
| 3.2. Emisiones a la atmósfera | 88 |
| 3.2.1. EMISIÓNES COV | 92 |
| 3.3. Residuos | 93 |
| 3.4. Aspectos ambientales asociados a procesos | 96 |
| 3.4.1. ASPECTOS MEDIOAMBIENTALES DE LA HALOGENACIÓN. | 99 |
| 3.4.1.1. Ejemplo de halogenación. | 100 |
| 3.4.1.2. Cloración de una amina en dos etapas | 101 |
| 3.4.2. ASPECTOS MEDIOAMBIENTALES DE LA ACILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS | 104 |
| 3.4.3. ASPECTOS AMBIENTALES DE LA FERMENTACIÓN | 105 |
| 3.4.4. ASPECTOS AMBIENTALES DE LA SÍNTESIS DE GRIGNARD | 105 |
| 3.5. Aspectos ambientales asociados a subsectores | 106 |
| 3.5.1. ASPECTOS AMBIENTALES PRINCIPALES DEL SUBSECTOR QFO FARMACÉUTICA | 106 |
| 3.5.2. ASPECTOS AMBIENTALES DEL SUBSECTOR EXPLOSIVOS | 109 |
| 3.5.2.1. Aspectos ambientales de la Nitración | 109 |
| 3.5.3. ASPECTOS AMBIENTALES PRINCIPALES DEL SUBSECTOR TENSIOACTIVOS Y AGENTES DE SUPERFICIE | 111 |
| 3.5.4. ASPECTOS AMBIENTALES PRINCIPALES DEL SUBSECTOR COLORANTES Y PIGMENTOS | 111 |
| 3.5.5. ASPECTOS AMBIENTALES PRINCIPALES DEL SUBSECTOR FITOFARMACÉUTICOS Y BIOCIDAS | 112 |
| 3.5.6. ASPECTOS AMBIENTALES PRINCIPALES DEL SUBSECTOR AROMAS Y FRAGANCIAS | 114 |
| 3.5.7. ASPECTOS AMBIENTALES PRINCIPALES DEL SUBSECTOR PLASTIFICANTES Y RETARDANTES DE LLAMA | 115 |
| 3.5.7.1. Aspectos ambientales principales del subsector Plastificantes . | 115 |
| 3.5.7.2. Aspectos ambientales principales del subsector Retardantes de llama | 115 |
| 4. MTD EN ESPAÑA Y VALORES DE EMISIÓN ASOCIADOS | 117 |
| 4.1. Introducción | 117 |
| 4.2. Gestión medioambiental | 118 |
| 4.3. Prevención y minimización | 119 |
| 4.3.1. MINIMIZACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL | 119 |
| 4.3.2. QUÍMICA VERDE Y MEDIDAS DE PREVENCIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL | 121 |
| 4.3.2.1. Áreas de enfoque de la Química Verde | 121 |
| 4.3.2.2. Los doce principios de la Química Verde | 121 |
| 4.3.2.3. Ejemplos de cambios de procesos | 122 |
| 4.3.2.4. Aplicación de la Química Verde en el diseño del proceso | 123 |
| 4.4. Tratamiento y gestión de aguas residuales | 123 |
| 4.4.1. SEGREGACIÓN DE AGUAS RESIDUALES COMO MTD | 123 |
| 4.4.2. GESTIÓN Y TRATAMIENTO DE RESIDUOS ACUOSOS SEGREGADOS | 125 |
| 4.4.2.1. Recuperación de efluentes con colorantes mediante membranas . | 127 |
| 4.4.2.2. Pretratamiento de residuos acuosos por separación | 128 |
| 4.4.2.3. Pretratamiento de residuos acuosos por oxidación | 130 |
| 4.4.2.3.1. Oxidación Húmeda con Peróxidos | 131 |
| 4.4.2.4. Tratamiento biológico de aguas residuales | 133 |
| 4.4.2.5. Monitorización del efluente total | 134 |
| 4.4.2.6. Separación de efluentes salinos y conducción directa al mar | 134 |
| 4.5. Tratamiento y gestión de gases residuales | 134 |
| 4.5.1. ELIMINACIÓN DE PARTÍCULAS | 135 |
| 4.5.2. RECUPERACIÓN/ELIMINACIÓN DE NO _x | 135 |
| 4.5.3. RECUPERACIÓN/ELIMINACIÓN DE HCl, Cl ₂ , HBr, NH ₃ , SO _x Y CIANUROS | 136 |

| | |
|--|------------|
| 4.5.4. TÉCNICAS PARA MINIMIZAR LAS EMISIONES DE COVs | 137 |
| 4.5.4.1. Condensación de COVs de reactores y destilaciones | 140 |
| 4.5.4.2. Oxidación térmica de COVs | 141 |
| 4.6. Ejemplos de aplicación de MTD en diferentes subsectores | 143 |
| 4.6.1. MTD EN SUBSECTOR EXPLOSIVOS | 143 |
| 4.6.2. MTD EN FRIEDEL-CRAFTS | 144 |
| 4.6.3. MTD EN FERMENTACIÓN | 144 |
| 4.6.4. PROCESO BIOTECNOLÓGICO: SÍNTESIS ENZIMÁTICA | 146 |
| 4.6.4.1. Comparación entre proceso químico y biotecnológico en síntesis del intermedio para antibióticos 7-ACA | 147 |
| 5. SISTEMAS DE MEDICIÓN Y CONTROL | 149 |
| 5.1. Vertidos al agua | 149 |
| 5.1.1. INTRODUCCIÓN | 149 |
| 5.1.2. LEGISLACIÓN | 149 |
| 5.1.2.1. Vertidos a aguas continentales | 149 |
| 5.1.2.2. Vertidos a aguas marinas | 151 |
| 5.1.2.3. Vertido a sistemas de tratamiento de aguas residuales | 152 |
| 5.1.3. REGISTRO EUROPEO DE EMISIONES Y FUENTES CONTAMINANTES (EPER) | 154 |
| 5.2. Emisiones a la atmósfera | 157 |
| 5.2.1. INTRODUCCIÓN | 157 |
| 5.2.2. LEGISLACIÓN | 157 |
| 5.2.3. REGISTRO EUROPEO DE EMISIONES Y FUENTES CONTAMINANTES (EPER) | 159 |
| 5.3. Residuos | 160 |
| 5.4. Productos | 161 |
| 5.5. Métodos usuales de evaluación de contaminantes en los efluentes | 162 |
| 5.6. Sistemas de monitorización en el sector de la QFO | 165 |
| 5.7. Ejemplos de esquemas de medición de agua y gases residuales | 166 |
| 5.7.1. PROCESO AMINOÁCIDO EN UNA PLANTA DE APIS | 166 |
| 5.7.2. EJEMPLO DE ESTUDIO PARA EFECTUAR UN BALANCE DE EMISIONES COV | 168 |
| 5.7.3. EJEMPLO DE BALANCE, MONITORIZACIÓN Y ANÁLISIS DE EFLUENTES RESIDUALES | 173 |
| 5.8. Medición de residuos acuosos | 175 |
| 5.8.1. BALANCE DE COT EN RESIDUOS ACUOSOS | 176 |
| 5.8.2. BALANCE DE AOX EN RESIDUOS ACUOSOS | 176 |
| 6. TÉCNICAS EMERGENTES Y TÉCNICAS OBSOLETAS | 179 |
| 6.1. Técnicas emergentes | 179 |
| 6.1.1. TÉCNICAS EMERGENTES EN PROCESO | 179 |
| 6.1.2. FABRICACIÓN EN SEMICONTINUO Y AUTOMATIZACIÓN DE PROCESOS | 179 |
| 6.1.3. REACTORES TUBULARES | 180 |
| 6.1.4. SISTEMAS DE OBTENCIÓN DE FRAGANCIAS SIN UTILIZAR DISOLVENTES Y REDUCIENDO EL NÚMERO DE CONTAMINANTES EMITIDOS | 180 |
| 6.1.5. PROCESOS PARA ELIMINACIÓN SEGURA DE RESIDUOS DE EXPLOSIVOS | 180 |
| 6.2. Técnicas obsoletas | 180 |
| 7. ANEXOS | 183 |
| 7.1. Acuerdos voluntarios | 183 |
| 7.1.1. ACUERDOS SUBSECTORIALES O LOCALES | 183 |
| 7.1.2. ACUERDOS EMPRESARIALES | 185 |
| 7.1.2.1. Compromiso de Progreso | 185 |
| 7.1.2.2. Convenio Voluntario de Química Verde | 186 |
| 8. ABREVIATURAS Y GLOSARIO DE TÉRMINOS | 187 |
| 8.1. Abreviaturas | 187 |
| 8.2. Glosario de términos | 189 |

Introducción a la Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España del Sector de la Química Fina Orgánica

La Ley 16/2002, de 1 de julio de 2002, de Prevención y Control Integrados de la Contaminación, transpone la Directiva Europea 96/61/CE IPPC, regulando un proceso único para la autorización de determinadas actividades industriales, considerando criterios medioambientales para la concesión de la autorización ambiental integrada o para su renovación, mediante el control de su impacto ambiental. La autorización tiene en cuenta la aplicación de programas de utilización de las Mejores Técnicas Disponibles (MTD = BAT, Best Available Techniques) entre otros requisitos y teniendo en cuenta los factores locales adecuados.

Por Mejor Técnica Disponible hay que entender la fase más eficaz y avanzada de desarrollo de las actividades y de sus modalidades de explotación, que demuestren 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 posible, reducir en general las emisiones y el impacto en el conjunto del medio ambiente y de la salud de las personas. A estos efectos, se entenderá por:

- Técnicas: la tecnología utilizada, junto con la forma en que la instalación esté diseñada, construida, mantenida, explotada o paralizada.
- Disponibles: las técnicas desarrolladas a una escala que permita su aplicación en el contexto del correspondiente sector industrial, en condiciones económicas y técnicamente viables, tomando en consideración los costes y los beneficios, tanto si las técnicas se utilizan o producen en España, como si no, siempre que el titular pueda tener acceso a ellas en condiciones razonables.
- Mejores: las técnicas más eficaces para alcanzar un alto nivel general de protección del medio ambiente en su conjunto y de la salud de las personas.

Las Mejores Técnicas Disponibles no fijan valores límite de emisión ni estándares de calidad ambiental, sino que requieren medidas para prevenir o reducir las emisiones a un coste razonable.

Los valores límite de emisión se definen como: la masa o la energía expresada en relación con determinados parámetros específicos, la concentración o el nivel de una emisión, cuyo valor no debe superarse dentro de uno o varios períodos determinados. Los valores límite de emisión de las sustancias se aplicarán generalmente en el punto en que las emisiones salgan de la instalación y en su determinación no se tendrá en cuenta una posible dilución. En lo que se refiere a los vertidos indirectos al agua, y sin perjuicio de la normativa relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático, podrá tenerse en cuenta el efecto de una estación de depuración en el momento de determinar los valores límite de emisión de la instalación, siempre y cuando se alcance un nivel equivalente de protección del medio ambiente en su conjunto y ello no conduzca a cargas contaminantes más elevadas en el entorno.

Las MTD significan, por tanto, no un límite a no sobrepasar, sino un constante propósito de mejora ambiental que puede alcanzarse por diferentes caminos y que pueden utilizar otras

tecnologías más apropiadas para determinada instalación o localización a las descritas como referencia.

La necesaria comparación de técnicas para determinar las más apropiadas en cada caso, se fija en Europa por medio de documentos (BREF) de referencia para cada sector y para las tecnologías «horizontales», de aplicación en varios sectores. Estos BREF son elaborados por el IPPC Bureau europeo, contrastando la información ofrecida y considerando las opiniones de los diferentes agentes implicados en cada sector, autoridades nacionales, sector industrial y otros grupos afectados.

El documento BREF para el sector de la Química Fina Orgánica ya dispone de un documento final emitido por el IPPC Bureau, por lo que conviene disponer de una guía que ayude a las partes implicadas en la autorización ambiental integrada, para la interpretación del documento de referencia, «Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Organic Fine Chemicals-Final Draft September 2005».

La complejidad del sector de Química Fina Orgánica viene dada por las características del sector. La principal característica es la producción de forma discontinua y en cantidades discretas, lo que lleva a fabricar diversos productos en las mismas plantas. Por otra parte, en este sector y con similares características productivas, se engloban subsectores complejos y de actividades muy diversas, con poca semejanza entre ellos.

Dado que el procedimiento de autorización ambiental afecta a la IPPC implica a toda la instalación, ello lleva a tener que considerar para una misma fábrica múltiples procesos variables a lo largo del tiempo y de las demandas de cada mercado. Deben tenerse en cuenta también que varios de estos subsectores están sometidos a regulaciones específicas que tienen que seguirse e incluirse en el proceso de autorización ambiental. Por ello se describirán en esta guía los subsectores de forma individual y los diferentes procesos y técnicas implicadas por separado, aunque deben entenderse en su aplicación como una secuencia de técnicas encadenadas y que varían en el tiempo en cada instalación, produciendo impactos ambientales diferentes a lo largo del año.

1. Análisis del Sector de la Química Fina Orgánica en España y Europa

1.1. INTRODUCCIÓN

La Química Fina Orgánica (QFO = OFC, Organic Fine Chemicals) contiene un grupo de actividades de distintos sectores muy heterogéneos que se han agrupado y definido, más que por la afinidad entre sus actividades, por su diferencia con otros sectores de Química claramente establecidos, como son los de grandes producciones orgánicas o inorgánicas, refineras, polímeros, producción de gases o tensioactivos que llegan al público, y que tienen características de producción y tamaño que permiten segregarlos con claridad.

El grupo de Química Fina Orgánica se define por su tamaño medio o pequeño, por sus producciones discretas y variadas, pero no por sus similitudes de actividad ya que agrupa a sectores tan dispares como el farmacéutico de base, el de explosivos, el de tensioactivos de uso especial (no detergentes al público), los colorantes, los biocidas o los aromas y fragancias, que utilizan técnicas y actividades de entornos muy diferentes.

La Química Fina Orgánica se divide en los siguientes subsectores:

- Química Fina Orgánica Farmacéutica (medicamentos de base y suplementos alimenticios: aminoácidos, vitaminas y similares).
- Explosivos.
- Tensioactivos y agentes de superficie.
- Colorantes y pigmentos.
- Fitofarmacéuticos y biocidas.
- Fragancias y aromas.
- Retardantes de llama, plastificantes y otros.

1.1.1. Características del grupo de Química Fina Orgánica, QFO

Destacaremos como afinidades del sector QFO una forma común de trabajo, en general, en plantas discontinuas, normalmente multipropósito y para fabricar cantidades de discreta magnitud (desde pocos kilos hasta algunas toneladas). Sus técnicas son las normales en Química General, pero sus procedimientos están adaptados a la discontinuidad propia del sector.

Otra característica clara de este grupo es su forma de comercializar los productos que fabrica: estas industrias venden sus productos a un gran número de empresas, normalmente químicas, que los utilizan como materia prima, antes de darles su forma final y ponerlos en el mercado según las especificaciones y las características propias de cada caso, sin que, en general, lleguen directamente al público consumidor.

También es típica de las industrias de Química Fina Orgánica la fabricación de intermedios para uso en empresas del mismo sector o externas.

Las principales características del sector son:

- Es un sector altamente tecnificado. Tiene un elevado nivel de organización y planificación con técnicas y procesos muy variados.

- La adopción de sistemas de gestión reconocidos internacionalmente como ISO 9001, ISO 14001, EMAS y Compromiso de Progreso (Responsible Care).
- Elevada cantidad de materias primas de partida y de productos sintetizados.
- Capacidad para producir gran variedad de productos y en diferente escalado, desde kilos a toneladas.
- Desarrollo frecuente de nuevas tecnologías y buena capacidad de investigación.
- Plantas y personal altamente cualificados, capacitados para trabajar según normas específicas de trabajo.
- Infraestructura y equipos analíticos propios.
- Departamentos especializados en las regulaciones específicas de cada subsector.
- Corto tiempo de industrialización entre las etapas de desarrollo y producción.
- Fuertes relaciones con las universidades y organizaciones de investigación y desarrollo.

Actualmente, la tendencia del sector es:

- Continua globalización de la mayoría de los clientes, reduciendo por tanto la necesidad de fabricar nuevas sustancias, al incrementarse la demanda para un mismo producto.
- Continua racionalización de las sustancias que se producen en pequeñas cantidades y que las principales multinacionales acostumbran externalizar.
- Crecimiento de la explotación del *e-business* y uso de la colaboración *on-line* entre el cliente y el proveedor, lo que ayuda a incrementar también la externalización.
- Progresivo cambio de la fabricación de intermedios hacia los países del Este, especialmente China.
- Incremento de los costes de legalización (regulatorios) y validación especialmente para los pequeños productores.

Las industrias fabricantes de QFO abarcan todos los tamaños de empresa, desde las más pequeñas con menos de 10 trabajadores hasta las más grandes, multinacionales con más de 20.000 puestos de trabajo, aunque estas normalmente disponen de varias plantas de 150-250 trabajadores.

Las tecnologías típicas del sector son las relacionadas con los reactores por cargas con múltiples equipos auxiliares, infraestructuras para las materias primas y una gran variedad de equipos de separación, reciclado, secado, embalaje y tratamiento de residuos. El sector se complementa con algunos servicios especiales como la producción para Terceros, los Laboratorios de Análisis y la I+D+i.

Por todo lo expuesto, el sector de los QFO se caracteriza por una extrema complejidad debido a un elevado número de razones, la principal de ellas es el gran número de sustancias que se sintetizan respecto a otros sectores. La complejidad del sector no se limita a las diferencias entre las distintas compañías, sino que también dentro de las propias fábricas se encuentra una extensa variedad de actividades.

Dentro de las plantas, los productores disponen de equipos multipropósito y varían los productos y las cantidades fabricadas mediante ajustes y modificaciones en los procesos. Esta flexibilidad de operación y la capacidad para responder rápidamente a las demandas del mercado son una característica básica del sector y debe ser compatible con las MTD propuestas.

En algunos casos, diferentes compañías pueden estar usando dos técnicas diferentes para la fabricación de una misma sustancia, pudiendo ser ambas consideradas como MTD debido a las características técnicas, etapa de proceso y producto, o de las plantas. La recomendación de una única MTD, en estos casos, podría ser inapropiada para algunas empresas.

1.1.1.1. Aspectos ambientales

Los aspectos medioambientales más relevantes del sector de QFO son:

- Emisión de compuestos orgánicos volátiles, COV.
- Aguas residuales que potencialmente pueden contener altas cargas de compuestos orgánicos difícilmente degradables.
- Grandes cantidades de disolventes residuales.
- Elevadas cantidades de residuos no-reciclables.

La enorme variedad de sustancias manejadas (y emitidas) también puede incluir compuestos dañinos que pueden ser tóxicos, cancerígenos o sospechosos de ser cancerígenos.

1.1.1.2. Prevención, minimización y reciclaje interno para mejorar aspectos ambientales

En las plantas de Química Fina Orgánica, la reacción por sí misma y las operaciones realizadas para purificar o separar el producto producen una variedad de aspectos medioambientales que tienen que ser identificados. Si una determinada corriente residual no se puede evitar mediante la modificación del proceso, es un desafío crucial en las plantas multipropósito reducir esta corriente en las instalaciones de recuperación o de disminución o bien eliminarla adecuadamente.

Asimismo, la producción de QFO puede suponer un elevado número de etapas, lo cual implica utilizar muchos equipos y con ello generar multitud de emisiones residuales con características muy diferenciadas. Esto genera una gran variedad de residuos y de corrientes residuales en un solo centro haciendo muy compleja su gestión.

Esta continua variación en los procesos implica un elevado número de limpiezas, que, junto con el hecho de usar muchas materias primas peligrosas y en algunos casos contaminantes provoca que las operaciones de limpieza sean una de las principales fuentes de contaminación por arrastre de estas sustancias o de los productos fabricados.

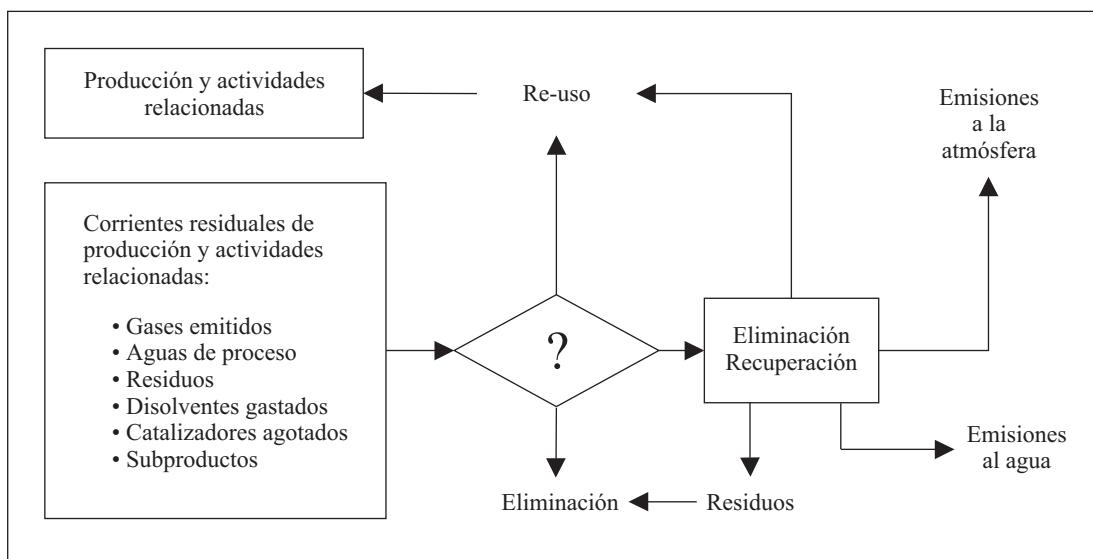


Figura 1.1. Gestión de corrientes residuales (BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)

1.1.2. Confidencialidad

La aplicación de las MTD está, normalmente, muy relacionada con los procesos de producción, que son en muchos casos un elemento importante de competitividad entre empresas y por eso el intercambio de información entre competidores se limita a los aspectos de prevención de riesgos, seguridad y medioambiente. Además, muchos procesos son propiedad de las compañías productoras y se debe mantener el respeto por la información y la confidencialidad de los aspectos críticos del proceso.

La existencia de procesos que deben ser mantenidos en secreto por razones de seguridad, como la fabricación de explosivos, es un factor muy importante para este sector que debe ser considerado para garantizar la seguridad y la viabilidad del sector.

La propiedad industrial es de gran importancia en todos los sectores, pero especialmente condiciona los procesos y el mercado del subsector farmacéutico, por lo que no siempre será posible aplicar libremente algunos procesos, fundamentalmente las nuevas técnicas biológicas.

1.2. DISTRIBUCIÓN Y CARACTERÍSTICAS DEL SECTOR EUROPEO Y ESPAÑOL DE QUÍMICA FINA ORGÁNICA

En la Unión Europea la industria química contribuye sustancialmente a la economía con ventas de 519.000 millones de euros y un superávit comercial de 65.000 millones de euros, haciendo de Europa el primer exportador en el ámbito mundial. La industria química y todos sus sectores, especialmente el sector de la Química Fina Orgánica (QFO), es global en alcance, compitiendo en el mercado mundial con sus productos.

| Química en la Unión Europea | Química básica | Química Fina de la salud humana, animal y vegetal | Química Fina para la industria y el consumo final |
|-----------------------------|--|--|---|
| Elementos que comprende | Gases Industriales Colorantes y Pigmentos Química Inorgánica Química Básica Orgánica Abonos Materias Primas Plásticas y Caucho Fibras Químicas | Fitofarmacéuticos Materias Primas Farmacéuticas Especialidades Farmacéuticas Especialidades Zoosanitarias | Pinturas, Tintas, Esmaltes y Barnices Detergentes, Jabones y Productos de Limpieza Perfumería y Cosmética Otros Productos Químicos |
| Porcentaje 2003 | 55% | 22% | 23% |

Tabla 1.1. Distribución de los sectores químicos en Europa (Fuente CEFIC)

En España la industria química total tuvo un valor de producción de 32.120 millones de euros en 2003 y de 33.951 millones de euros en el 2004 y está integrada por más de 3.700 empresas que generan casi unos 140.000 puestos de trabajo directos y que pueden superar los 500.000 puestos si se contabilizan las ocupaciones indirectas y las inducidas.

Es destacable el hecho de que el 87% de las industrias fabricantes del sector en España tienen menos de 50 trabajadores, siendo, junto con Italia, el país donde hay mayor proporción de PYMES químicas. Desde el punto de vista territorial, Cataluña representa un 47,3% de la producción del sector químico estatal, seguido de la Comunidad de Madrid (15,9%), la Comunidad Valenciana (7,4%), Andalucía (6,8%) y el País Vasco (5,1%). En la Tabla 1.2 se pue-

| Química en España | Química básica | Química Fina de la salud humana, animal y vegetal | Química Fina para la industria y el consumo final |
|-------------------------|---|---|---|
| Elementos que comprende | Gases Industriales Colorantes y Pigmentos Química Inorgánica Química Básica Orgánica Abonos Materias Primas Plásticas y Cacho Fibras Químicas | Fitofarmacéuticos Materias Primas Farmacéuticas Especialidades Farmacéuticas Especialidades Zoosanitarias | Pinturas, Tintas, Esmaltes y Barnices Detergentes, Jabones y Productos de Limpieza Perfumería y Cosmética Otros Productos Químicos |
| Porcentaje 2003 | 38,0% | 28% | 34% |

Tabla 1.2. Distribución de los sectores químicos en España (Fuente FEIQUE)

de observar el peso de cada subsector en el conjunto de la industria química española según la producción.

Como se aprecia en el cuadro comparativo del crecimiento de los sectores químicos en España desde 1977, los sectores específicos, entre los que destaca el sector de la Química Fina Orgánica, están creciendo en su peso específico en detrimento de la Química Básica, reflejando así una tendencia a aumentar la complejidad y el valor añadido de estos sectores.

El sector QFO en España incluye grandes multinacionales con unidades de química fina, pero un 90% de todas las compañías del sector son PYMES. Los sectores que se han separado como grupo de Química Fina Orgánica, de otros sectores químicos más claros, tienen gran peso y valor estratégico, dentro de su tamaño mediano o pequeño.

Destacamos algunos puntos más definidos de la economía de los subsectores de la QFO, pero sin pretender agruparlos como un todo.

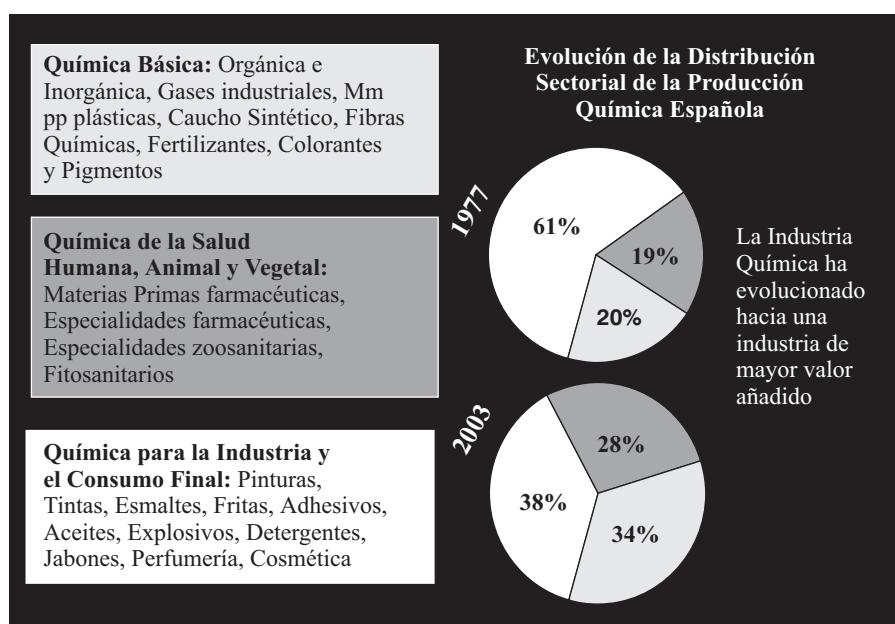


Figura 1.2. Distribución sectorial de la producción química española (Fuente FEIQUE)

1.3. PRODUCTOS Y FABRICANTES AGRUPADOS POR SUBSECTORES

1.3.1. Subsector QFO Farmacéutica: Instalaciones químicas que utilizan un procedimiento químico o biológico para la fabricación de medicamentos de base y suplementos alimenticios (aminoácidos, vitaminas y similares)

Descripción del subsector

La Química Fina Orgánica Farmacéutica abarca las instalaciones químicas de fabricación de materias primas farmacéuticas que producen principios activos a partir de los productos de la química de base. Pertenecen a este grupo las instalaciones que fabrican productos activos farmacéuticos a granel, productos intermedios e ingredientes activos para síntesis, fermentación, extracción u otros procesos en instalaciones multipropósito o multiproducto fabricando por lotes en un estricto entorno de calidad controlada y siguiendo procedimientos normalizados de trabajo específicos del sector.

Los Principios Activos Farmacéuticos (API = Active Pharmaceutical Ingredients) están basados en moléculas orgánicas obtenidas generalmente por síntesis química que forman la mayoría de medicamentos disponibles. La excepción más notable son los antibióticos y fitoterápicos, que se obtienen mediante procesos de fermentación y extracción. Hoy en día, la biotecnología es parte de la industria QFO Farmacéutica, pero las materias primas farmacéuticas (APIs), basadas en la química orgánica siguen ocupando la mayor parte de la I+D y tienen el porcentaje más elevado de nuevos medicamentos lanzados al mercado.

Para fabricar un API se requieren diferentes transformaciones que comprenden multitud de operaciones unitarias: Reacciones químicas, extracciones (líquido-líquido), separaciones (líquido-líquido, líquido-sólido y gas-sólido), fermentaciones, destilaciones, secado, adsorción de gases, etc... todas ellas en procesos discontinuos que a veces pueden estar interrelacionadas. En ocasiones se utiliza para el mismo producto una combinación de diversas tecnologías, con procesos que combinan fermentación o extracción con síntesis química, hidrólisis y síntesis enzimáticas y biotecnología para llegar al principio activo farmacéutico, API, final.

La Figura 1.3 muestra algunos ejemplos de APIs, pero en realidad la variedad es enorme:

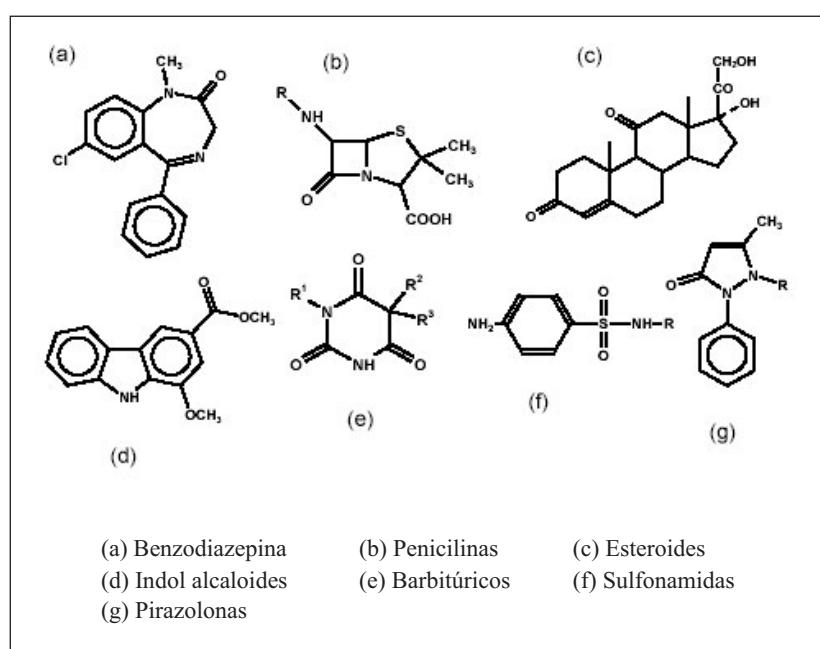


Figura 1.3.
Ejemplos de APIs

Principales instalaciones y distribución geográfica del Subsector de QFO Farmacéutica

Europa es el líder mundial en la producción de materias primas farmacéuticas, ocupando Italia la primera posición, seguida de España, Alemania y Francia.

En España el sector farmacéutico en su totalidad, constituye una de las especializaciones industriales en Química Fina Orgánica que mayor peso tienen en comparación con otros países.

En España este subsector está integrado por alrededor de 60 empresas, ubicadas en su mayor parte en Cataluña.

| Comunidad Autónoma | Porcentaje de empresas ubicadas |
|--------------------|---------------------------------|
| Cataluña | 68% |
| Murcia | 11% |
| Madrid | 9% |
| Asturias | 4% |
| Andalucía | 2% |
| Castilla y León | 2% |
| Castilla-La Mancha | 2% |
| Navarra | 2% |

Tabla 1.3. Distribución geográfica de los principales fabricantes de APIs en España (B&B Asesores)

Destaca España en fermentación de APIs, glúcidos y ácido láctico. El subsector de fabricación de APIs por fermentación en España cuenta con varias plantas con amplia tradición en la obtención de Ácido Láctico, Antibióticos, Dextrosas y Alcohol (no correspondiente al sector QFO). Este subsector está actualizándose permanentemente, ya que se ha instalado una nueva unidad de fermentación para Cefalosporinas y está prevista otra para Vitaminas.

| Actividad | Comunidad Autónoma |
|-------------------------------|----------------------------------|
| Fermentación de antibióticos | Madrid, Castilla y León y Murcia |
| Fermentación de dextrosa | Cataluña |
| Fermentación de ácido láctico | Cataluña |

Tabla 1.4. Distribución geográfica de las instalaciones de fermentación en España (B&B Asesores)

Aspectos legales del Subsector de QFO Farmacéutica

La fabricación de las materias primas farmacéuticas, API, requiere el cumplimiento de las Normas Farmacéuticas de Correcta Fabricación (GMP, Good Manufacturing Practice) y de la aceptación por las autoridades sanitarias europeas o la FDA americana (FDA Food and Drug Administration), de la calidad del proceso y del producto, por ello las modificaciones de proceso se pueden realizar solamente satisfaciendo el procedimiento regulatorio requerido para la activación de estos cambios. La implantación de cualquier cambio en los procesos de fabricación que pueda alterar la calidad, pureza o actividad del producto, ha de ser validada por las autoridades sanitarias y cumplir con lo que establecen las normativas GMP. Esto condiciona fuertemente los cambios en este sector, para procesos ya establecidos y representa un obstáculo serio para el reajuste de procesos existentes. Estas dificultades aumentan si el API

se suministra a un número de diversos clientes en distintos países (que es el caso para cerca de 75% del volumen total de producción del API).

Las GMP afectan a toda la actividad de fabricación de productos farmacéuticos de base, APIs, desde la recepción de las materias primas de partida, la producción por síntesis, extracción o biotecnología, el empaquetado, el reprocesado, etiquetado, control de calidad, liberación de lotes, sistemas de almacenado y distribución del principio activo. Estas normas vienen reguladas en el Anexo 18 de la Directiva europea 2004/27/EC, como ICH Q7a, que está armonizado con Estados Unidos y Japón.

Este sector está regulado de forma específica, junto al del medicamento acabado producido por los laboratorios farmacéuticos, por la Ley del Medicamento 25-1990 y por la Directiva marco europea, 2001/83/EC y le afectan las regulaciones generales sobre manipulación de sustancias químicas, tales como el Real Decreto 1254/1999 (Directiva 96/82/EC), sobre accidentes graves en los que intervengan sustancias peligrosas.

Aspectos económicos del Subsector de QFO Farmacéutica

La industria farmacéutica es un activo industrial importante en la economía europea, fuertemente basada en la investigación y altamente tecnificada.

Europa produce más del 40% de la producción mundial, siendo el principal fabricante por delante de los EEUU (sobre el 30%) y Japón (20%).

Aunque Europa encabeza la producción mundial de fármacos, EEUU ha tomado el primer puesto en innovación en términos de inversiones en I+D+i y de introducción de nuevos fármacos, como por ejemplo patentando biomedicinas.

Como sucede en las industrias europeas, este sector está sometido a continuos cambios asimilando constantemente las nuevas tecnologías, invirtiendo en la investigación y desarrollo y adaptándose a los continuos cambios del mercado y a los de la exigente legislación ambiental. Numerosas compañías farmacéuticas optan por fusionarse.

En España, la Química Fina Orgánica Farmacéutica tiene una ocupación media de entorno a 100 trabajadores por empresa, una cifra de negocio próxima a los 1.500 millones de euros y una exportación de alrededor de 1.200 millones de euros. Se caracteriza por una elevada tasa de exportación ya que vende al exterior un 80% de su producción, que principalmente va a la Unión Europea (70%), pero también a Estados Unidos y al Japón. Esta penetración del subsector de la Química Fina Orgánica Farmacéutica en los mercados internacionales produce una dinámica de crecimiento, habitualmente no muy elevada pero sí constante.

| | 1985 | 1990 | 2000 | 2001 |
|--|---------------------|---------|---------|---------|
| | Millones de euros | | | |
| Gasto en I+D | 4.300 | 7.900 | 17.000 | 18.900 |
| Valor mercado farmacéutico según precio de fabricación | 27.600 | 42.100 | 87.000 | 98.700 |
| Valor mercado farmacéutico según precio de venta | 43.200 | 67.900 | 131.000 | 151.600 |
| | N.º de trabajadores | | | |
| Empleo | 437.600 | 505.000 | 540.000 | 582.300 |

*Tabla 1.5. Datos económicos para las industrias farmacéuticas europeas
(BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)*

En los aspectos locales, el sector cliente de la QFO Farmacéutica, la industria farmacéutica de medicamentos acabados, constituye uno de los mayores pilares de la economía española.

Como la mayoría de los países europeos, España también ha sufrido las consecuencias del empeoramiento de la situación económica internacional, lo que ha aumentado la presión para contener el gasto. Las líneas hacia las que han encaminado preferentemente las medidas de contención del gasto farmacéutico, tanto en España como en los otros países europeos han sido:

- Políticas dirigidas al incremento de la presencia de genéricos y de fijar precios de referencia.
- Uso de estudios fármaco-económicos para decisiones de reembolso.
- Control sobre los gastos promocionales y de marketing de la industria farmacéutica.
- Mayor responsabilidad de las autonomías tanto en la provisión como en la financiación.

La reducción del gasto sanitario comporta una reducción de las ventas de medicamentos y por lo tanto una reducción de la producción. Muchas empresas se han tenido que fusionar para poder hacer frente a esta situación en un sector tan competitivo.

Sin embargo, la creciente demanda sanitaria tiene su reflejo más directo en el gasto farmacéutico y como consecuencia en la fabricación de medicamentos de base, que se ve impulsado además por la incorporación de innovaciones farmacológicas que vienen a dar respuesta a necesidades insuficientemente atendidas. Ello provoca un aumento de demanda de nuevas moléculas, pero una fuerte presión a la baja del precio de los medicamentos ya establecidos (que son fundamentalmente los fabricados por el sector de QFO Farmacéutica), transmitiendo los Laboratorios Farmacéuticos esta presión para bajar precios a su proveedor de sustancias activas en el sector de QFO Farmacéutica.

1.3.1.1. *Vitaminas y aminoácidos*

Las vitaminas son compuestos orgánicos esenciales no sintetizables por el cuerpo humano o animal, o que sólo formamos en cantidades insuficientes, por lo que deben ser suministradas a través de su ingestión con los alimentos o suplementos nutricionales. La vitamina D se puede formar en la piel con la exposición al sol y las vitaminas K, B1, B12 y ácido fólico, se forman en pequeñas cantidades en la flora intestinal. Las pro-vitaminas pueden ser convertidas en vitaminas en el cuerpo humano. Un ejemplo típico de pro-vitamina es el β-caroteno, que se divide en el organismo formando dos moléculas de vitamina A.

Las vitaminas no se clasifican según su composición química sino según su actividad. Se conserva la distinción histórica entre solubles en grasas (liposolubles) y solubles en agua (hidrosolubles), ya que sus propiedades en solución son importantes para el comportamiento de las vitaminas en el organismo (resorción, transporte, caminos excretorios y almacenaje). Existen catorce compuestos o grupos de compuestos clasificados como vitaminas:

El valor comercial mundial de las vitaminas como productos de fabricación se estima en 25 millardos de euros por año.

Tal como se puede observar en la Tabla 1.7, su utilización en la industria farmacéutica como medicamentos es solamente una parte de su uso potencial, ya que intervienen como aditivos en alimentación animal y como complemento de la dieta de venta no farmacéutica (nutracéuticos).

| Compuesto / grupo | Familia química | Sustancia | Producción en t/año |
|-------------------|--------------------------------|--------------------|---------------------|
| Vitamina A | Retinoles | Vitamina A1 | 2.700 |
| | | β-caroteno | 100 |
| | | Otros carotenoides | 400 |
| Vitamina D | Calciferoles | Vitamina D3 | 25 |
| Vitamina E | Tocoferoles, tocotrienoles | α-tocoferol | 7.000 |
| Vitamina K | Fitoquinona | | |
| Vitamina B1 | Tiamina | | |
| Vitamina B2 | Riboflavina | | 2.000 |
| Vitamina B3 | Ácido Nicotínico, Nicotinamida | | 12.000 |
| Vitamina B6 | Piridoxina | | |
| Vitamina B12 | Cobalamina | | 12 |
| Vitamina C | Ácido ascórbico | | 40.000 |
| Ácido Pantoténico | | | |
| Biotina | | | |
| Ácido fólico | | | |
| Niacina | | | |

*Tabla 1.6. Compuestos y grupos clasificados como vitaminas
(BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)*

| Uso de las vitaminas | Distribución ponderada (%) |
|------------------------|----------------------------|
| Aditivos | 50 |
| Industria farmacéutica | 30 |
| Industria alimentaria | 20 |

*Tabla 1.7. Usos de las vitaminas
(BREF QFO Borrador Final,
septiembre 2005).*

De forma similar los aminoácidos tienen una importante utilización en alimentación animal y como complemento de la dieta, aunque también intervienen en la composición de algunos medicamentos.

La fabricación de las vitaminas y de los aminoácidos está vinculada a la fabricación de APIs y sigue su reglamentación y control y sus normas GMP. Por ello, a efectos de esta guía se han considerado como parte integrante de ese subsector, aunque en el Borrador Final del BREF QFO, de septiembre 2005) se consideran un capítulo específico por la diferencia de comercialización, libre o menos regulada, en el caso de aditivos e industria alimentaria.

España ocupa un lugar importante en la fabricación de algunas vitaminas como la Vitamina E y la Vitamina K y hay una fabricación prevista de Vitamina C por fermentación. También es el primer productor mundial de Carnitina y fabrica otros aminoácidos en instalaciones donde se fabrican APIs.

1.3.2. Subsector Explosivos

Descripción del subsector

Los explosivos químicos orgánicos están clasificados como «explosivos secundarios» y son sustancias activas extensamente utilizadas en productos como la dinamita y la pólvora sin humo. La figura siguiente da algunos ejemplos.

Otros explosivos químicos son inorgánicos y son usados ampliamente como iniciadores en munición, detonadores, propulsantes y en artículos pirotécnicos. Estos compuestos químicos inorgánicos explosivos no son del ámbito de esta Guía.

Existen algunos explosivos físicos (generalmente considerados sólo «blasting agents») que son producidos por mezcla de materiales no explosivos (o materiales no producidos con la intención de ser utilizados como explosivos) tales como el nitrato de amonio, el perclorato de sodio y el perclorato de amonio.

Igualmente, los productos pirotécnicos tales como la pólvora negra, mecha lenta, fuegos artificiales, etc., se obtienen industrialmente por procesos puramente físicos de mezcla de productos químicos oxidantes y reductores, que son adquiridos en el mercado normal de productos químicos industriales.

Al igual que sucede con los explosivos físicos (*blasting agents*), estas mezclas íntimas de oxidantes y reductores presentan una elevada velocidad de combustión puesto que no requieren oxígeno del aire para la reacción. Por ello, son mezclas capaces de producir efectos de luz, sonido, fractura de rocas, etc., cuando se disponen en dispositivos que provocan un nivel de confinamiento adecuado para los gases de combustión. En cierto modo, su efecto es similar al de las explosiones de mezclas aire-combustible en recintos cerrados, que están constituidas también por materias primas no intrínsecamente explosivas por separado.

Por tanto, estimamos que los explosivos producidos por vía química son únicamente aquellos que tienen moléculas explosivas (materias «activas») que pueden descomponerse químicamente en condiciones controladas, dando lugar a procesos de detonación (básicamente, combustiones de elevadísima velocidad de reacción) sin participación necesaria de otros reactivos ni del oxígeno del aire.

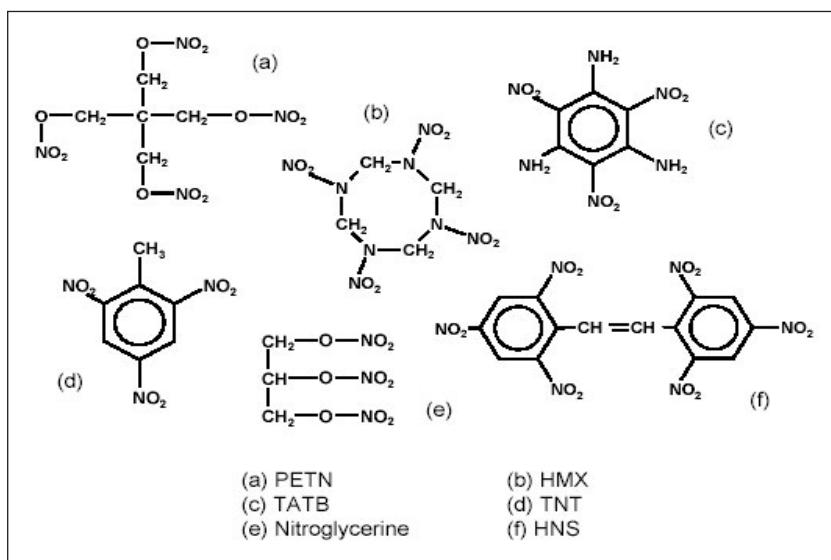


Figura 1.4. **Ejemplos de** **Explosivos**

Principales instalaciones y distribución geográfica del subsector de explosivos

Los centros productivos de explosivos obtenidos por vía química, pertenecen en España tanto a empresas de carácter predominantemente civil como a empresas cuya principal actividad se circumscribe al ámbito militar. En el ámbito de esta Guía existen 4 instalaciones en este subsector de las cuales 2 pertenecen a Unión Española de Explosivos y 2 a Santa Bárbara Sistemas de General Dynamics.

De acuerdo a las informaciones disponibles, los centros productivos españoles pertenecen a estas dos empresas y se encuentran radicados en los siguientes emplazamientos:

| Comunidad Autónoma | Porcentaje de empresas ubicadas |
|--------------------|---------------------------------|
| País Vasco | 25% |
| Castilla y León | 25% |
| Andalucía | 25% |
| Murcia | 25% |

Tabla 1.8. Distribución geográfica de los principales fabricantes de explosivos en España (B&B Asesores)

Aspectos legales del subsector de explosivos

Los explosivos son materiales energéticos pertenecientes a la clase 1 (materias y objetos explosivos) de las mercancías peligrosas de acuerdo con el ADR (Acuerdo Europeo para el Transporte de Mercancías Peligrosas por Carretera). Cada estado miembro tiene legislación especial propia concerniente a los materiales de la clase 1, que incluyen además del transporte la producción de estos materiales.

Desde el punto de vista de la seguridad, cada centro de producción debe cumplir con diversas leyes no medioambientales y estas fábricas están sujetas a autorizaciones específicas por las autoridades competentes de acuerdo a las leyes nacionales. Actualmente, en muchos países es obligatorio que en cualquier cambio en el proceso y/o uso de un nuevo material sea previamente aprobado por las autoridades (bien sean policiales y/o militares, en función de la legislación propia de cada país) En España, las modificaciones han de ser previamente aprobadas por la Guardia Civil y por la Delegación de Gobierno en la Comunidad Autónoma correspondiente.

En España, las fábricas de explosivos se encuentran sometidas al Reglamento de Explosivos (aprobado por Real Decreto 230/1998 y modificado por el Real Decreto 277/2005) y han de ser autorizadas por la Administración estatal. Las Comunidades Autónomas no tienen competencias atribuibles en este ámbito, y esta exclusividad estatal está recogida en la propia Constitución Española.

Estas instalaciones no se ven afectadas por la Directiva 96/82/CE conocida como Directiva Seveso II, modificada por la Directiva 2003/105/CE, excepto en lo relativo de planes de emergencia exterior por estar reguladas por el Reglamento de Explosivos, antes citado.

Las Comunidades Autónomas poseen competencia en cuanto a las autorizaciones específicamente ambientales tales como la Autorización Ambiental Integrada (AAI) instaurada por la Ley 16/2002 de IPPC, los límites de emisión atmosférica y la disposición de residuos, etc. Por ello, las fábricas de explosivos están sometidas a múltiples requisitos legales, tanto de seguridad industrial como de vigilancia y seguridad ciudadana y de medio ambiente, que las convierte en uno de los sectores industriales más regulados junto con la industria de materiales radiactivos.

Aspectos económicos del subsector de explosivos

La Química Fina Orgánica de Explosivos para usos civiles, es otro subsector claramente diferenciado. Los datos económicos y de producción en España resultan de difícil obtención puesto que las cifras estadísticas suelen agrupar todos los productos explosivos (tanto los obtenidos por vía física como por métodos químicos), y adicionalmente se trata de un sector con un elevado grado de confidencialidad en cuanto a métodos y datos de producción.

Los datos de producción de explosivos para usos civiles disponibles se encuentran reflejados en la siguiente tabla:

| Tipo de explosivo | Producción (t) | |
|---|-----------------------|---------------|
| | Europa | España |
| Explosivos (orgánicos, inorgánicos y <i>blasting agents</i>) | N.D. | 80.000 |
| Explosivos basados en materias intrínsecamente explosivas (materias activas) producidos por procesos químicos (orgánicos e inorgánicos) | N.D. | 15.000 |
| Materias activas producidas por procesos químicos (orgánicos e inorgánicos) | N.D. | 8.000 |
| Materias activas producidas por procesos químicos orgánicos* | 100.000 | 7.600 |
| Materias activas producidas por procesos químicos inorgánicos** | N.D. | 400 |

Tabla 1.9. Datos de producción de explosivos para usos civiles (B&B Asesores)

1.3.3. Subsector Tensioactivos y Agentes de superficie

Descripción del Subsector

Los tensioactivos llamados también agentes de superficie, son especies químicas que disueltas en un líquido, en particular agua, bajan la tensión superficial o la tensión interfacial del medio. Estas sustancias poseen al menos un grupo polar con afinidad a las superficies polares y un grupo no polar con poca afinidad al agua. El grupo no polar es usualmente una cadena hidrocarbonada derivada de sustancias petroquímicas o de aceites (coco, girasol, colza, etc.) y el grupo polar está formado generalmente por unidades inorgánicas de los tipos sulfato, carboxilato, etc.

Este subsector está relacionado con los productos tensioactivos de gran volumen, que llegan al público y que pertenecen al BREF de productos químicos orgánicos de gran volumen (LVOC BREF), pero se engloban aquí aquellos de uso industrial, realizados en cantidades discretas con técnicas de Química Fina Orgánica, que por el tipo de productos fabricados y por una similitud de técnicas aplicadas, pueden estar englobado en el OFC-BREF. En la presente Guía se ha optado por incluir este subsector, aunque en el BREF QFO Borrador Final de septiembre 2005 no se contempla, ya que es de aplicación en España.

En soluciones acuosas los tensioactivos son capaces de formar micelas que son agregados de miles de moléculas, iones o ambos, formados por una parte central con los grupos hidrófobos de las moléculas y una parte exterior formada por la parte hidrófila. Estas sustancias en bajas concentraciones disminuyen sensiblemente la tensión superficial del medio en el cual se introducen. Reducen la tensión superficial del agua de manera que las moléculas de agua no se sienten tan atraídas mutuamente.

En líquidos no polares, los tensioactivos pueden formar micelas invertidas, donde las cabezas polares se dirigen hacia el centro y la parte no polar hacia el medio dispersante.

Los tensioactivos son los componentes principales de numerosas sustancias que encuentran su aplicación en la mayoría de sectores industriales: detergencia, cosmética, textil, metallurgia, etc. Se clasifican en cuatro grupos de acuerdo a la estructura de su molécula, o más exactamente según la forma de disociación en el agua: aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros (cada tipo tiene propiedades diferentes).

- Tensioactivos aniónicos que en disolución acuosa se disocian en un ion cargado negativamente (anión) que posee las propiedades tensioactivas y un ion cargado positivamente (catión). Los grupos más importantes corresponden al dodecilbenceno lineal sulfonado y sus sales y los alcoholes grasos etoxilados o no, sulfatados y neutralizados con una gran variedad de sales orgánicas e inorgánicas.
- Tensioactivos no iónicos que no producen iones en disolución acuosa, pero son solubilizados en agua debido a la presencia de grupos polares. En algunos casos no está definido claramente el grupo hidrófobo y las propiedades tensioactivas dependen del balance hidrófobo-lipófilo de los distintos grupos de la molécula. Constituyen un grupo amplísimo formado por alcoholes grasos etoxilados, ésteres etoxilados, copolímeros de óxido de etileno-propileno, etc.
- Tensioactivos catiónicos que en disolución acuosa se disocian en un catión, que posee las propiedades tensioactivas y un anión. Los más importantes son los ésteres de alcanolamina cuaternizadas y las sales de amonio cuaternario.
- Tensioactivos anfóteros que presentan un carácter aniónico o catiónico según el pH. Los más importantes son las alquilbetaínas, alquilamidobetaínas, etc.

La fabricación de tensioactivos se realiza mediante operaciones diferenciadas:

- Sulfonación-sulfatación (tensioactivos aniónicos).
- Oxetilación-oxipropilación (tensioactivos no-iónicos).
- Multiuso dedicada a la fabricación de los otros tipos incluidos algunos de los anteriores.

Son plantas modernas, situadas dentro de instalaciones que debido a las sustancias que almacenan están afectadas la mayoría, por la Directiva 96/82/CE conocida como Directiva Seveso II, modificada por la Directiva 2003/105/CE, por lo que cuentan con infraestructuras dirigidas a seguir las prescripciones de seguridad derivadas del cumplimiento de los requisitos de dicha directiva.

Principales instalaciones y distribución geográfica del Subsector de Tensioactivos y Agentes de superficie

Existen alrededor de 5 empresas fabricantes de tensioactivos que se encuentran en la zona de Cataluña. En particular en diferentes poblaciones cercanas a Barcelona y una en Tarragona.

Casi todas estas empresas son grandes multinacionales. Son empresas que se han ido ampliando y adaptando a la exigente legislación de seguridad y medioambiente.

| Comunidad Autónoma | Porcentaje de empresas ubicadas |
|--------------------|---------------------------------|
| Cataluña | 100% |

Tabla 1.10. Distribución geográfica de los fabricantes de tensioactivos y agentes de superficie (B&B Asesores)

Aspectos legales del Subsector de Tensioactivos y Agentes de Superficie

Este sector aplica la legislación general de productos químicos, directivas de sustancias y preparados peligrosos, medioambiental, seguridad, etc., establecidas por la Unión Europea, Nacional y Autonómica.

Aspectos económicos del Subsector de Tensioactivos y Agentes de Superficie

Los tensioactivos son sustancias que sirven de base en la fabricación de una gran variedad de productos. En productos para la detergencia y el tratamiento de superficies, para lubricantes, resinas, polímeros, cosméticos, fármacos, pinturas, etc. El desarrollo económico de este sector depende por lo tanto (como productos de base que son) del incremento de ventas de los productos que van a consumo final que en general, debido a la incorporación en el mercado de productos más elaborados, con más aditivos y mejores prestaciones, han aumentado en los últimos años. La economía de este sector, también está sujeta al incremento de los precios petroquímicos.

Los tensioactivos se fabrican en gran volumen, 2,6 millones de toneladas en 2002 solamente en la UE, expresadas como producto 100% de materia activa.

No se puede hablar de datos económicos más concretos en este sector porque la mayoría de las empresas realizan además otras actividades IPPC y la información sobre los datos económicos de las empresas recoge el facturado total.

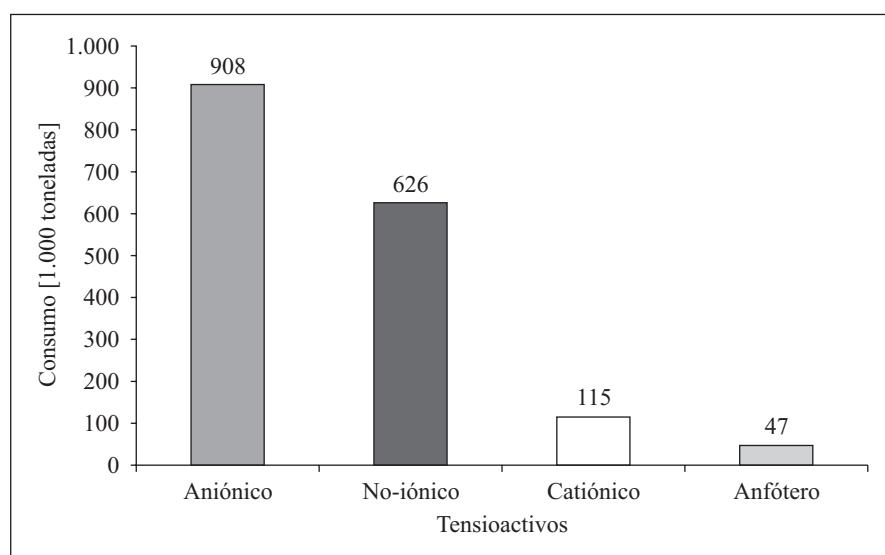


Figura 1.5.
Consumo de tensioactivos en Europa

1.3.4. Subsector Colorantes y Pigmentos

Descripción del Subsector

El sector de Colorantes y Pigmentos está formado por un grupo de empresas reducido y con actividades y problemas similares.

Los colorantes y pigmentos se pueden clasificar según su estructura química o según su método de aplicación. Los productos comercialmente más importantes son los colorantes azo, antraquinonas, sulfuros, índigos, trifenilmetanos y ftalocianinas. La figura siguiente muestra los cromóforos más importantes.

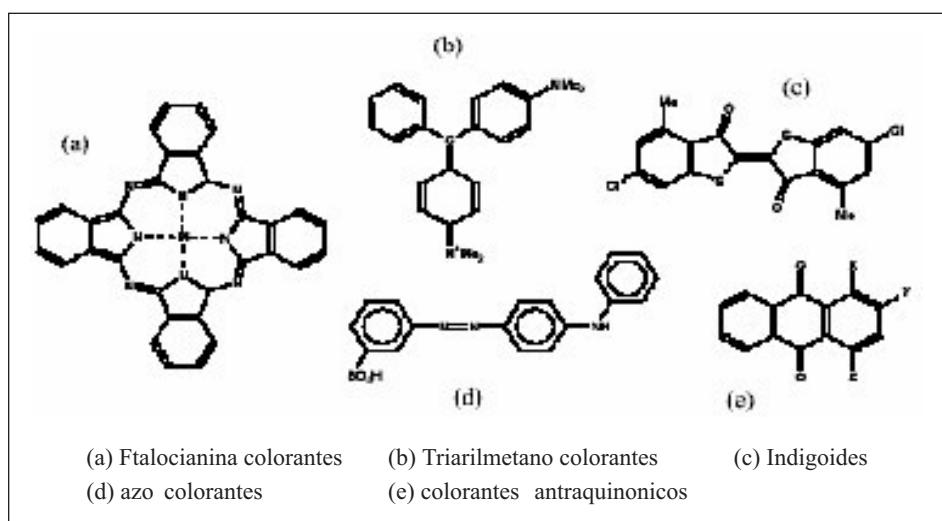


Figura 1.6. Principales cromóforos de los tintes y colorantes comerciales

La Tabla 1.11 muestra una clasificación de los colorantes según el método de aplicación.

| Método colorantes | Sustrato favorito | Principal estructura química | Solubilidad en agua |
|---------------------------------|---|---|--------------------------------------|
| Colorantes reactivos | Algodón | Azo, Azo metalizados Ftalocianinas Antraquinonas | Solubles |
| Colorantes dispersos | Poliéster Fotografía electrónica | No-iónicos | Insolubles |
| Colorantes directos | Algodón Celulosa regenerada | Aniónicos Poliazo | Solubles |
| Colorantes de tina | Fibras de celulosa | Antraquinonas Índigos | Insolubles Soluble en leuco sales |
| Colorantes de azufre | Algodón | Sulfuros | Soluble |
| Colorantes catiónicos o básicos | Papel Poliacrilonitrilo Poliéster | Trifenilmetano | Soluble |
| Colorantes ácidos | Nylon Lana Seda Piel Papel Tintas de inyección | | Soluble |
| Disolventes colorantes | Plásticos Gasolina Aceites Ceras | Azo Antraquinona | Insolubles |

*Tabla 1.11. Clasificación de los colorantes según uso o método de aplicación
(B&B Asesores)*

1.3.4.1. *Colorantes*

Los colorantes son sustancias de color intenso que sirven para dar coloración cuando se dispersan en otros materiales o se hacen reaccionar en un proceso que destruye la estructura cristalina de la sustancia. Las principales aplicaciones de los colorantes se encuentran en las industrias textiles, los curtidos, el papel, los plásticos, otros productos derivados del petróleo y en la industria de la alimentación.

Aparte de una o dos excepciones notables, la mayoría de tipos de colorantes usados hoy en día fueron descubiertos en los años 1880. La introducción de fibras sintéticas como el nylon, el poliéster y el poliacrilonitrilo durante el período entre 1930 y 1950, tuvo como consecuencia otro cambio significativo. El descubrimiento de los colorantes reactivos en 1954 y su lanzamiento comercial anunciaron un avance importante en la tintura de algodón. La investigación intensiva en los colorantes reactivos siguió durante las dos décadas siguientes y aún continúa hoy en día.

Actualmente el principal reto es la sustitución de los cromógenos de fuerza tintorante débil, como la antraquinona, por los de fuerza tintorante fuerte, como los colorantes azo heterocíclicos. También se dedican considerables esfuerzos a las aplicaciones de alta tecnología, especialmente en la electrónica y en las industrias de impresión de no-impacto.

1.3.4.2. *Pigmentos*

Una sustancia colorante insoluble en el medio en el que se aplica es un pigmento, mientras que los colorantes son solubles en el medio de aplicación. Los pigmentos son sustancias que se dispersan en diferentes materiales para dar color, opacidad, brillo, propiedades anticorrosivas, etc., en forma de agregados o cristales insolubles. Los pigmentos orgánicos están formados por cadenas carbonadas alifáticas o aromáticas. Algunos pigmentos han incorporado a su estructura elemental metales que ayudan a estabilizar las propiedades de la molécula. Su aplicación está en las pinturas, plásticos, caucho, textil, tintes de imprenta,... etc.

En el teñido, el pigmento cristalino se aplica en estado sólido, y no disuelto, en el medio que debe ser teñido. Las propiedades químicas y físicas del pigmento (tamaño de partícula, distribución del tamaño de partícula, tipo de superficie, área específica, forma cristalina, etc.) son importantes en la aplicación industrial.

Algunos pigmentos y colorantes orgánicos tienen la misma estructura química básica. La insolubilidad requerida para los pigmentos puede ser obtenida excluyendo los grupos solubles, formando sales insolubles, formando complejos metálicos y en particular incorporando grupos que reducen la solubilidad.

Los pigmentos orgánicos incluidos en «Otros» se utilizan en la industria textil y en un gran número de pequeños sectores como los artículos de oficina, los lápices de colores, la coloración de maderas, los cosméticos y el papel.

| Uso de los pigmentos | Distribución ponderada (%) |
|---------------------------|----------------------------|
| Tintas de impresión | 50 |
| Pinturas y recubrimientos | 25 |
| Plásticos | 20 |
| Otros | 5 |

Tabla 1.12. Principales usos de los pigmentos orgánicos
(BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)

1.3.4.3. Abrillantadores ópticos

Dentro del subsector de colorantes y pigmentos incluimos los abrillantadores ópticos fabricados por alguno de los mismos fabricantes de este subsector, pero que en el Documento BREF QFO forma un subsector separado.

Los abrillantadores ópticos o, más exactamente, agentes fluorescentes blanqueantes, son compuestos orgánicos incoloros o débilmente coloreados que, en solución o aplicados a un sustrato, absorben la luz ultravioleta (por ejemplo desde la luz del día hasta c. 300-430 nm) y reemiten la mayor parte de la energía absorbida como luz fluorescente azul entre c. 400 y 500 nm. A la luz del día, los abrillantadores ópticos se usan para compensar el antiestético e indeseable color amarillento de los sustratos industriales como el papel, plástico o los tejidos. La figura 1.7 muestra algunos ejemplos.

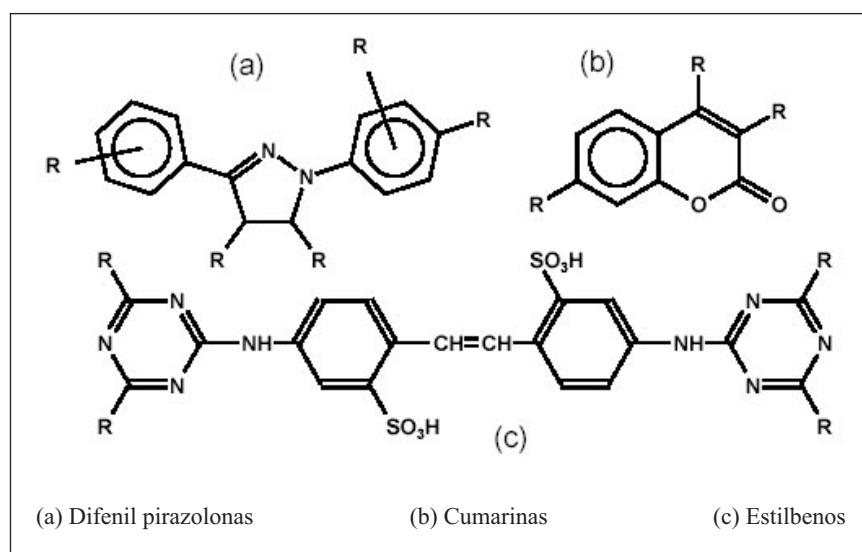


Figura 1.7. Ejemplos de abrillantadores ópticos

Principales instalaciones y distribución geográfica del Subsector de Colorantes y Pigmentos

En España este subsector está integrado por unas 15 instalaciones, que en algunos casos forman parte de una misma empresa.

| Comunidad Autónoma | Porcentaje de empresas ubicadas |
|--------------------|---------------------------------|
| Cataluña | 72% |
| País Vasco | 14% |
| Madrid | 7% |
| Andalucía | 7% |

Tabla 1.13. Distribución geográfica de los principales fabricantes de colorantes y pigmentos (B&B Asesores)

Aspectos legales del Subsector de Colorantes y Pigmentos

La fabricación de colorantes y pigmentos está sujeta a todos los requisitos legales de protección y respeto al medio ambiente generales y comunes para toda la industria química así como toda la normativa específica de seguridad de las sustancias peligrosas.

Una regulación específica para este sector es la relativa a las limitaciones de comercialización y uso de los colorantes azoicos, contemplada en las Directivas 2002/61/CE y 2004/21/CE y transpuesta a la legislación nacional por la Orden PRE/730/2003, de 25 de marzo, y la ORDEN PRE/3159/2004, de 28 de septiembre.

Aspectos económicos del Subsector de Colorantes y Pigmentos

El crecimiento de la industria de los colorantes está altamente relacionado con el de la industria textil. La producción de tejidos ha aumentado constantemente en los últimos años y se ha centrado en la producción de algodón y poliéster. Esto explica que la industria de los colorantes tienda a concentrar sus esfuerzos en la producción de colorantes para estos dos tipos de fibras. Actualmente el crecimiento del uso de los colorantes en nuevas tecnologías, como en las tintas de impresión, está suponiendo un impacto para el sector, puesto que aunque los volúmenes de producción sean pequeños respecto a los usos tradicionales, el valor es significativo por los altos precios de los productos.

El porcentaje de producción en el oeste de Europa ha disminuido desde un 95% a principios de siglo hasta aproximadamente el 30% de la producción mundial actualmente, teniendo en cuenta que gran parte de la producción de EE.UU. y otros países está basada en subsidiarios de Europa occidental.

Esta reducción es debida en gran parte al aumento de producción de *commodity*, colorantes de bajo precio, en países como India, Taiwan y China. La producción mundial de colorantes orgánicos se estima en 750.000 toneladas por año.

| Región | Distribución ponderada (%) |
|------------------------|----------------------------|
| América del Norte | 32 |
| Europa occidental | 30 |
| Asia Pacífico | 26 |
| África y Oriente Medio | 5 |
| Europa del Este | 4 |
| América del Sur | 3 |

Tabla 1.14. Mercado mundial de colorantes por regiones geográficas (Bamfield, 2001)

Los fabricantes europeos de colorantes más importantes se han reestructurado, por razones económicas, de la siguiente forma:

| País | Compañía actual | Compañías originales |
|-------------|---------------------------|--|
| Alemania | Dystar | Bayer, Hoechst, BASF, Zeneca (colorantes textiles) |
| Suiza | Clariant | Sandoz, Hoechst Speciality Chemicals |
| | Ciba Speciality Chemicals | Ciba-Geigy |
| Reino Unido | Avecia | ICI |
| EE.UU. | Yorkshire | Crompton and Knowles |

Tabla 1.15. Reestructuración de los fabricantes de colorantes europeos
(BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)

Esta situación es similar en España, con presencia de las principales multinacionales de este sector.

1.3.5. Subsector Fitofarmacéuticos y Biocidas

Descripción del subsector

Los biocidas y productos fitofarmacéuticos son sustancias o mezclas de sustancias concebidas para prevenir, destruir, repeler o mitigar cualquier plaga. Un nombre más común para estos productos es «pesticidas», incluyendo así los herbicidas y otros grupos como se detalla a continuación.

Las plagas son organismos vivos que se encuentran donde no son deseados o que causan daños en las cosechas. La Tabla 1.16 da una descripción de los tipos de biocidas y productos fitofarmacéuticos de acuerdo con el tipo de plaga que controlan, y la Figura 1.8 aporta algunos ejemplos de biocidas y productos fitofarmacéuticos obtenidos por síntesis química.

Existen diferentes categorías de sustancias biocidas o fitofarmacéuticas; se pueden clasificar de dos maneras diferentes, según su aplicación final. Dependen de dos Administraciones diferentes y están reguladas por legislación específica concreta.

- Fitofarmacéuticos: Según la Directiva 91/414/ CEE del Consejo, de 15 de julio de 1991, relativa a la comercialización de productos fitofarmacéuticos (o fitosanitarios), se define como Sustancias Activas a las sustancias o microorganismos, incluidos los virus, que ejerzan una acción general o específica contra organismos nocivos en vegetales, partes de vegetales o productos vegetales. Por lo tanto la aplicación final de los fitofarmacéuticos son únicamente los organismos vegetales o plantas antes de la recolección.

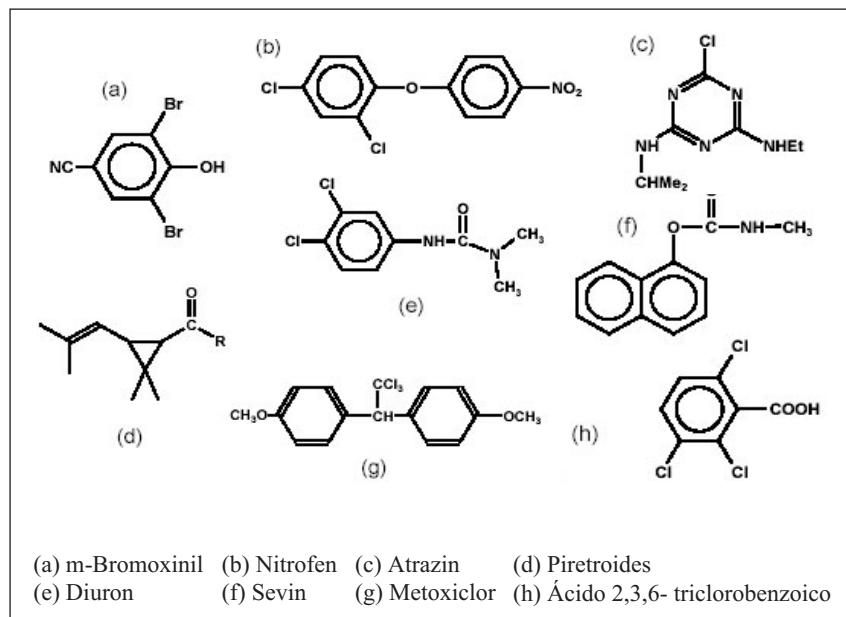


Figura 1.8. Ejemplos de biocidas y fitofarmacéuticos

| Tipo de pesticida | Tipo de plaga |
|-------------------|--------------------------------|
| Insecticidas | Insectos |
| Acaricidas | Ácaros |
| Fungicidas | Hongos |
| Herbicidas | Malas hierbas |
| Rodenticidas | Roedores |
| Microbicidas | Bacterias, virus |
| Molusquicidas | Gasterópodos |
| Nematocidas | Nematodos parásitos de plantas |

*Tabla 1.16. Tipos de pesticidas relacionados con el tipo de plaga
(BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)*

- Biocidas: Según la Directiva 98/8/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de febrero de 1998, relativa a la comercialización de biocidas se define como Sustancia Activa a una sustancia o microorganismo, incluido un virus o un hongo, que ejerza una acción general o específica contra organismos nocivos. Esta definición no indica ninguna acción específica excepto la de combatir organismos nocivos.

En la industria fitofarmacéutica y de biocidas, se distinguen dos grupos de actividades bien diferenciadas tanto por la manera de fabricarlos como por las técnicas utilizadas:

- El primer grupo o sector de la Química Fina abarca las instalaciones químicas de fabricación de materias primas fitosanitarias y biocidas que producen principios activos a partir de los productos de la química base.
- El segundo grupo o formuladores de productos fitofarmacéuticos y de biocidas integran fabricantes de especialidades que darán la forma de utilización a los principios activos fabricados por la química fina y los distribuyen al público.

Pertenecen al grupo de fabricación de productos de base, las instalaciones que fabrican productos activos fitofarmacéuticos y biocidas a granel, productos intermedios e ingredientes activos para síntesis, extracción u otros procesos en instalaciones multipropósito o multiproducto fabricando por lotes en un estricto entorno de calidad controlada y siguiendo procedimientos normalizados de trabajo específicos del sector.

Las empresas de este sector, consiguen un aumento de la eficacia y una gran flexibilidad al trabajar con plantas especializadas y multipropósito. Es un subsector que presenta numerosas similitudes en la manera de estructurarse y de trabajar con el de farmacia veterinaria y humana.

Cada producto de base (y las especialidades en las que interviene) usado en la Unión Europea tienen que haber realizado todas las pruebas para evaluar su comportamiento químico, ambiental y sanitario y todos los aspectos tienen que estar controlados, desde los métodos de fabricación y análisis a la eliminación de los residuos.

Los procesos de fabricación se realizan por lotes y en instalaciones multipropósito. Las instalaciones no suelen ser específicas sino que lo normal es que sirvan para fabricar diferentes categorías de productos. La mayoría de empresas fabrican en procesos discontinuos aunque en algunos casos pueden fabricar en procesos continuos. Para evitar las contaminaciones cruzadas de productos activos es necesario trabajar en un entorno limpio, con tratamiento y filtración del aire en etapas finales con exposición del producto, con equipos e instalaciones cerradas y un sistema de limpieza muy específico del sector, normalmente realizadas *in situ*, generando aguas residuales conteniendo disolventes y/o productos activos.

Principales instalaciones y distribución geográfica del Subsector de productos Fitofarmacéuticos y Biocidas

Alrededor de 20 empresas dedicadas a la fabricación de sustancias fitofarmacéuticas y biocidas, se encuentran situadas por toda España. La mayoría son empresas multinacionales, dedicadas además a la fabricación de otros productos químicos. La parte dedicada a los fitofarmacéuticos suele ser multipropósito y relativamente moderna.

| Comunidad Autónoma | Porcentaje de empresas ubicadas |
|--------------------|---------------------------------|
| Cataluña | 34% |
| Valencia | 27% |
| Madrid | 23% |
| Andalucía | 8% |
| Extremadura | 4% |
| Murcia | 4% |

*Tabla 1.17. Distribución geográfica de los fabricantes de productos fitofarmacéuticos y biocidas
(B&B Asesores)*

Aspectos legales del Subsector de productos Fitofarmacéuticos y Biocidas

El sector de productos fitofarmacéuticos y biocidas, está estrictamente regulado en el ámbito nacional e internacional. Se encuentra en continua investigación y, por lo tanto, la legislación se ha de ir adaptando para regular este sector en evolución. que tanta repercusión tiene en el ser humano y en el medio ambiente. La legislación de los productos fitofarmacéuticos y biocidas, sobre todo tiene que velar por un estricto control de las autorizaciones de los productos y sobre la utilización responsable y correcta de los mismos. Existe una legislación muy exigente relacionada con la utilización de productos fitofarmacéuticos y biocidas que regula el uso de ciertas sustancias activas y el uso de ciertas sustancias y preparados peligrosos.

Las principales Directivas comunitarias que regulan a los fitofarmacéuticos y biocidas son las Directivas 91/414/CEE y 98/8/CE, respectivamente y sus transposiciones en el ámbito nacional. Derivadas de la aplicación de estas Directivas y sus transposiciones, se desprenden otras específicas que se han ido publicando para autorizar, prohibir o controlar el uso de algunas sustancias.

Estos productos han de pasar por un proceso de registro y control, durante el cual se ha de preparar toda la información sobre los estudios requeridos reglamentariamente en las Directivas antes citadas.

Los productos de base deben estar autorizados en la Unión Europea. Las autorizaciones en España de productos fitofarmacéuticos y las de biocidas son responsabilidad del Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación y del Ministerio de Sanidad y Consumo, respectivamente.

Al igual que en otros sectores de la industria química, este sector también está afectado por la legislación sobre manipulación y seguridad de las sustancias peligrosas y sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas, además de la legislación sobre residuos tóxicos y peligrosos.

Las instalaciones de fitofarmacéuticos y biocidas trabajan según Procedimientos Normalizados de Fabricación, siguiendo unas rigurosas normas en cada una de las fases del proceso desde la recepción de los principios de partida o materias primas hasta liberación del producto final de base.

Algunos biocidas y fitosanitarios son contaminantes orgánicos persistentes y por tanto se les aplica la legislación europea relacionada con la composición de determinados contaminantes en los productos, como el Convenio de Estocolmo o Reglamento (CE) n.º 850/2004 del Parlamento Europeo ambos centrados en la reducción y progresiva eliminación de algunos Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs). En concreto, se trata de Aldrina, Clordano, Clordecona dieldrina, Endrina, Heptacloro, HCB, Mirex, Toxafeno, DDT, HCH incluido el lindano.

Modificaciones de proceso en la fabricación de agentes de protección de cosecha

Dependiendo de los requisitos del país, deben concretarse la ruta de la fabricación, descripción de las materias primas y una especificación. Una modificación, que puede dar lugar a un cambio a la especificación técnica, puede requerir algunos estudios adicionales. Por ejemplo, los cambios en la pureza de un ingrediente activo pueden modificar su perfil toxicológico o ecotoxicológico o su capacidad de ser formulado en un producto de protección de plantas. El proceso de fabricación de la protección de cosecha está conforme a las regulaciones específicas para cualquier cambio al proceso una vez aprobado vía la sumisión «de un análisis 5-batch». Esto tiene que demostrar que el cambio propuesto no afecta la pureza mínima del ingrediente activo o los niveles máximos de ninguna otra impureza ni conduce a la presencia de impurezas nuevas.

Aspectos económicos del Subsector de productos Fitofarmacéuticos y Biocidas

Durante los últimos diez años, el mercado de estos productos se ha visto afectado por unas volátiles condiciones económicas y políticas. A pesar de la presión a la que se ha visto sometido el sector agrícola, el mercado para los productos protectores de las cosechas en la Unión Europea sigue siendo el segundo mayor del mundo después del norteamericano. Las Tablas siguientes dan una idea de la composición del mercado y del desarrollo en Europa.

| Región | Porcentaje del mercado de protección de la cosecha |
|---|--|
| Unión Europea | 80 |
| 5 países del Este Central de Europa | 11 |
| Otros países del Este Central de Europa | 4 |
| Rusia | 3 |
| EFTA | 2 |

*Tabla 1.18. Mercado europeo de fitosanitarios en Europa, 2001
(BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)*

| Producto | Porcentaje del mercado |
|--------------|------------------------|
| Herbicidas | 40 |
| Fungicidas | 37 |
| Insecticidas | 18 |
| Otros | 5 |

*Tabla 1.19. Composición del mercado Europeo occidental por producto en el 2001
(BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)*

Durante los últimos diez años, el funcionamiento relativamente pobre del mercado global ha terminado en una considerable consolidación. Desde la perspectiva Europea, los cambios más importantes han sido la unión de Zeneca y Novartis para formar Syngenta, la adquisición de Cyanamid por BASF y la compra de AVENTIS por Bayer (lo que supone agregar las antiguas operaciones de Rhône-Poulenc, Hoechst, Schering, Boots and Fisions en una compañía). Hoy en día el mercado global lo dominan seis compañías, tres de ellas (Syngenta, BASF y Bayer) localizadas en Europa. Las otras compañías americanas (Monsanto, Dow y Dupont) tienen importantes subsidiarias en Europa.

En el mercado español las cifras de ventas en el 2003 aumentaron con respecto a 2002 un 2,10% con una facturación total de 649,99 millones de euros aunque este incremento estaba por debajo del IPC.

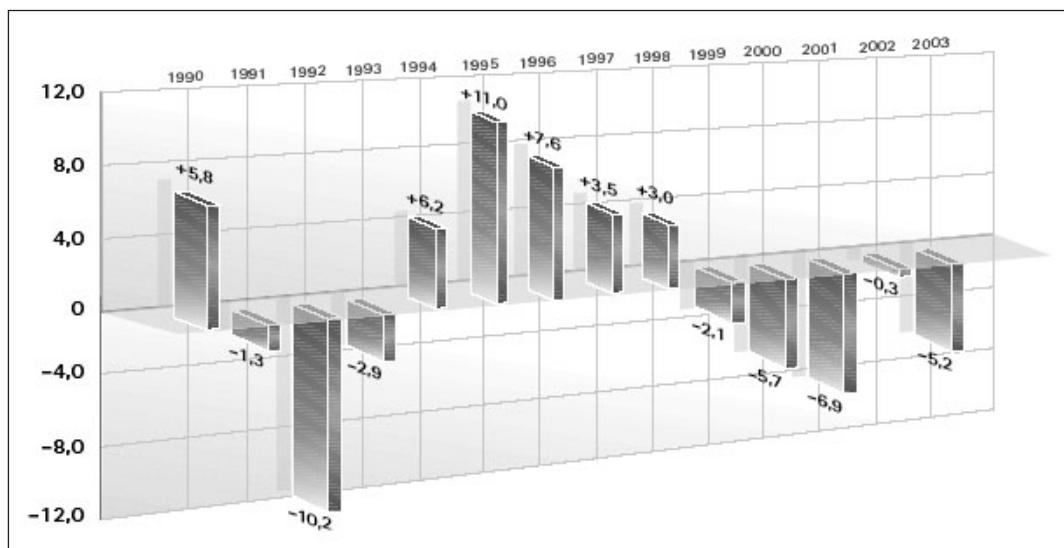


Figura 1.9. Evolución en el mercado de Europa occidental de los productos fitosanitarios, 1990-2003 (AEPLA)

Sin embargo en 2004 ha habido una reducción de la cifra de ventas que fue de 635,96 millones, es decir un -2,1% respecto al año anterior.

En España las familias de productos que más ha decrecido durante el período del 2004 han sido la de nematicidas (-25,7%), la de acaricidas (-13,9%) y la de insecticidas (-6,6%) y aumentaron los fungicidas con un 5,1% de incremento seguida por otros tipos de fitofarmacéuticos y herbicidas con un 1,4%.

| Año | Insecticidas | Fungicidas | Herbicidas | Otros | Total |
|------|--------------|------------|------------|--------|--------|
| 1997 | 189,97 | 118,34 | 171,96 | 63,65 | 543,91 |
| 1998 | 208,62 | 135,25 | 187,84 | 67,69 | 599,40 |
| 1999 | 204,76 | 124,27 | 180,29 | 69,33 | 578,65 |
| 2000 | 204,12 | 130,88 | 183,86 | 66,22 | 585,09 |
| 2001 | 202,00 | 138,47 | 207,06 | 72,57 | 620,11 |
| 2002 | 198,70 | 148,03 | 215,72 | 73,65 | 636,10 |
| 2003 | 198,39 | 158,92 | 217,47 | 74,65 | 649,99 |
| 2004 | 145,04 | 165,64 | 220,98 | 104,30 | 635,96 |

Tabla 1.20. Ventas de productos fitofarmacéuticos de consumo. Datos en millones de euros (AEPLA)

Analizando los datos por Comunidades Autónomas Andalucía sigue a la cabeza con un 33,29% del mercado nacional, seguida de la Comunidad Valenciana con un 14,49%, la Región de Murcia en el tercer lugar con un 10,14% cuarto lugar por Cataluña con el 8,49% del mercado.

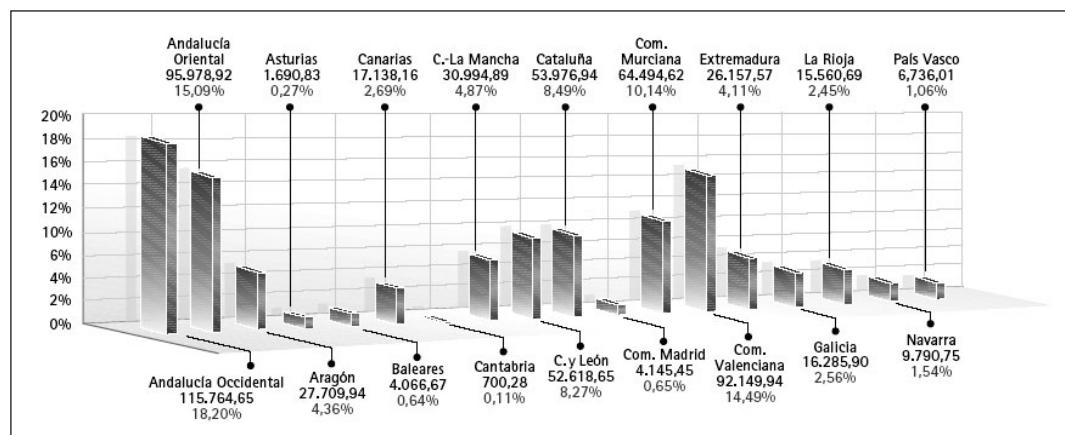


Figura 1.10. Análisis del mercado de los fitofarmacéuticos y biocidas en España (AEPLA)

1.3.6. Subsector Fragancias y Aromas

Descripción del Subsector

Fragancias y aromas son sustancias orgánicas de fuerte olor, generalmente placentero. Comprende las sustancias que actúan como materias primas en el sector cosmético, farmacéutico, de la alimentación animal y humana y productos de limpieza. Se usan como esencias en perfumería de la misma manera que se usan para dar sabor a bebidas y comidas. El nombre que se le da a estas sustancias depende de su uso:

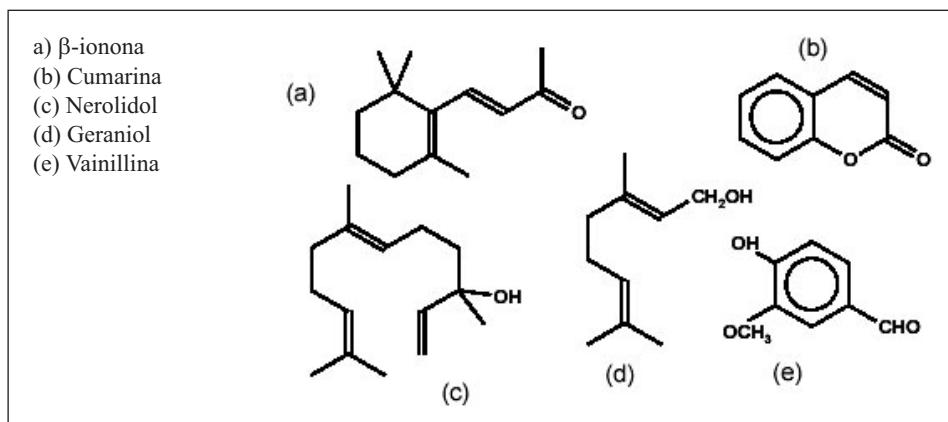
- Fragancias: para perfumar y que por lo tanto se respiran.
- Aromas: si se utilizan para ingestión y tienen su principal aplicación en la industria alimentaria y farmacéutica y que implican por lo tanto normas rigurosas ya descritas en el apartado correspondiente.

La obtención de estas sustancias puede realizarse:

- Directamente de las plantas o de animales por medios físicos simples.
- Por síntesis química para obtener sustancias prácticamente iguales a las naturales. Los aromas artificiales reproducen también sabores que no existen en la naturaleza y que se utilizan para consumo humano.

Las principales sustancias que actúan como fragancias naturales y artificiales son: alcoholes, aldehídos, ésteres y lactonas. Los únicos compuestos sintéticos utilizados en la industria de los aromas y fragancias, con muy raras excepciones, son los idénticos a los naturales. En la Figura siguiente se pueden ver varios ejemplos.

Inicialmente, sólo se aislaban los componentes importantes de los productos naturales, se determinaba su estructura y se desarrollaban procesos para su aislamiento o síntesis. Actualmente el número de fragancias y aromas producidos sintéticamente ha aumentado continuamente como resultado de la investigación sistemática de los aceites esenciales y los compuestos odoríferos.

**Figura 1.11. Ejemplos de fragancias y aromas**

El olor de un compuesto químico aislado es extremadamente difícil de describir inequívocamente. El olor de una mezcla compleja es a menudo imposible de describir a menos que uno de los componentes sea tan característico que determine el olor o sabor de la mezcla. Dado que no se puede establecer una clasificación objetiva, los olores se describen mediante adjetivos como: afrutado, amaderado, floral, cítricos (bergamota, limonchelo, limón, mandarina)... que relacionan las fragancias con productos naturales o conocidos con olores similares:

En este sector se distinguen dos grupos de actividades bien diferenciadas:

- El primer grupo abarca las instalaciones químicas de fabricación de materias primas activas a partir de los productos de la química base y las sustancias naturales.
- El segundo grupo integra las instalaciones de mezclas de las composiciones aromáticas que quedan fuera del alcance de esta Guía.

Aspectos de la fabricación de Fragancias y Aromas

Los procesos de síntesis química para la producción de aromas comprenden un gran número de técnicas, la mayoría de ellas contaminantes por lo que se trata de un sector en continua búsqueda de tecnologías alternativas de producción.

La composición de un aroma se guarda en completo secreto industrial. Mediante las técnicas analíticas habituales se podría averiguar la naturaleza de la mayor parte de los componentes y su concentración, pero escaparían las sustancias que en pequeñas cantidades, contribuyen de forma esencial al «carácter» y a la calidad de un aroma. Las proporciones de sustancia que entran en la configuración de un aroma son muy diferentes: Por ejemplo, para elaborar caramelos el acetato de isoamilo representa alrededor de la mitad de un aroma de plátano mientras que el alfa-furfuril-mercaptano representa sólo alrededor del 0,001% del aroma de café.

Los procesos de síntesis química para la producción de aromas comprenden un gran número de etapas, que obligan a establecer sistemas de contención, por lo que se trata de un sector en continua búsqueda de técnicas alternativas de producción por biotecnología o eliminando disolventes por otras técnicas.

Principales instalaciones y distribución geográfica del subsector de Fragancias y Aromas

Existen alrededor de 10 empresas que se dedican a la fabricación de aromas y fragancias en plantas multipropósito que producen una gran variedad de productos en operaciones generalmente de una sola etapa, aunque algunas tienen una síntesis más complicada.

| Comunidad Autónoma | Porcentaje de empresas ubicadas |
|--------------------|---------------------------------|
| Cataluña | 34% |
| Murcia | 33% |
| Andalucía | 22% |
| Valencia | 11% |

*Tabla 1.21. Distribución geográfica de los principales fabricantes de aromas y fragancias
(B&B Asesores)*

Aspectos legales del subsector de Fragancias y Aromas

La comercialización y uso de aromas y fragancias está controlada por una legislación cada vez más estricta, que define como productos alergénicos o nocivos algunas sustancias y regula su uso en alimentación o farmacia.

Se realizan continuas investigaciones y estudios en Europa y en España lo que origina que periódicamente vayan surgiendo modificaciones a la legislación sobre la fabricación de fragancias y aromas para adaptarla al progreso técnico aceptando o restringiendo sustancias que se han evidenciado como nocivas.

Existen listas publicadas en el Boletín Oficial del Estado de sustancias prohibidas o de uso restringido a concentraciones y condiciones específicas, que reflejan la obligación de controlar la utilización y el consumo de los aditivos alimentarios indicada en las Directivas 94/35/CE, 94/36/CE y 95/2/CE del Parlamento Europeo y del Consejo. Resulta muy extenso referenciar la constante serie de normas, reglamentos y decisiones que se publican sobre los aditivos permitidos en alimentos o medicamentos y sus limitaciones, dentro del marco comunitario de normas deben considerarse también otras como las Directivas 95/53/CE, 2002/32/CE, 71/250/CEE, 73/46/CEE y 70/524/CEE para alimentación animal. Especialmente los problemas surgidos en los años 90 con la aparición de priones o con el mal uso de anabolizantes, han incrementado el número de normas en toda Europa, tanto para alimentación humana como animal.

1.3.7. Subsector Retardantes de llama, Plastificantes y otros

1.3.7.1. Retardantes de llama

Descripción del subsector

Los materiales retardantes de llama son materiales modificados o tratados para ser más resistentes a la ignición o para tener índices de inflamabilidad más bajos en un fuego importante iniciado por otra fuente, aunque en última instancia el artículo de llama retardada se quemará.

Los retardantes de llama son a menudo compuestos bromados. El HBr formado en su descomposición es un desactivante muy efectivo de los radicales libres en la fase vapor. La

formación de nuevos radicales también se reduce al formarse menos calor, y el proceso de combustión entero se ve ralentizado.

Los compuestos clorados funcionan de la misma manera. La diferencia reside en la relación de masas atómicas de los dos halógenos. La figura siguiente da algunos ejemplos.

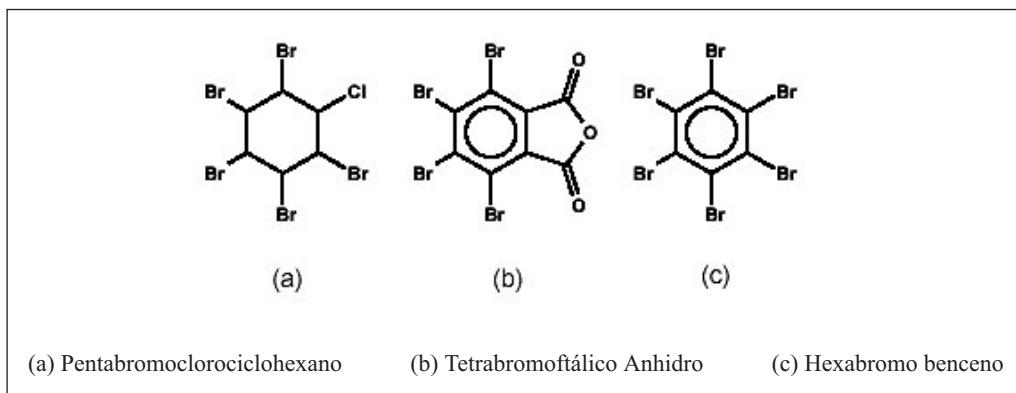


Figura 1.12. Ejemplos de retardantes de llama

Aspectos económicos del subsector de productos retardantes de llama

En el año 2001, el valor de mercado de los compuestos bromados retardantes de llama era de 774 millones de US dólares, con un consumo de 774.000 t. La Tabla siguiente muestra la composición y distribución del mercado.

| Producto | Porcentaje del mercado |
|---------------------|-------------------------------|
| Compuestos bromados | 40 |
| Organofosforosos | 24 |
| Óxidos de antimonio | 13 |
| Alúmina trihidrato | 11 |
| Otros | 7 |
| Compuestos clorados | 5 |

Tabla 1.22. Distribución del mercado de los retardantes de llama según producto (BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)

En España la representación de este sector no es muy importante y no se dispone de datos económicos.

Aspectos legales del subsector de productos retardantes de llama

Algunos retardantes de llama son contaminantes orgánicos persistentes y por tanto les es de aplicación la legislación europea relacionada con la composición de determinados contaminantes en los productos, como el Convenio de Estocolmo o Reglamento (CE) n.º 850/2004 del Parlamento Europeo ambos centrados en la reducción y progresiva eliminación de algunos Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs). En concreto el Reglamento 850/2005 incluye en su lista de sustancias sujetas a prohibiciones al Hexabromobifenil.

1.3.7.2. Plastificantes

Descripción del subsector

Un plastificante es una sustancia que se incorpora a un material para aumentar su flexibilidad, manejabilidad o elasticidad. Un plastificante reduce la viscosidad, reduciendo la temperatura de transición de segundo orden o reduciendo el modulo elástico del producto. Los plastificantes son sustancias orgánicas inertes, con una presión de vapor baja, normalmente esteres, que reaccionan físicamente con polímeros de peso molecular elevado, para formar una unidad física homogénea, sea por adición, por disolución o por cualquier otro. Actualmente se fabrican alrededor de 300 plastificantes, de los cuales 100 son de importancia comercial.

La Figura siguiente muestra algunos de los plastificantes más extensamente usados.

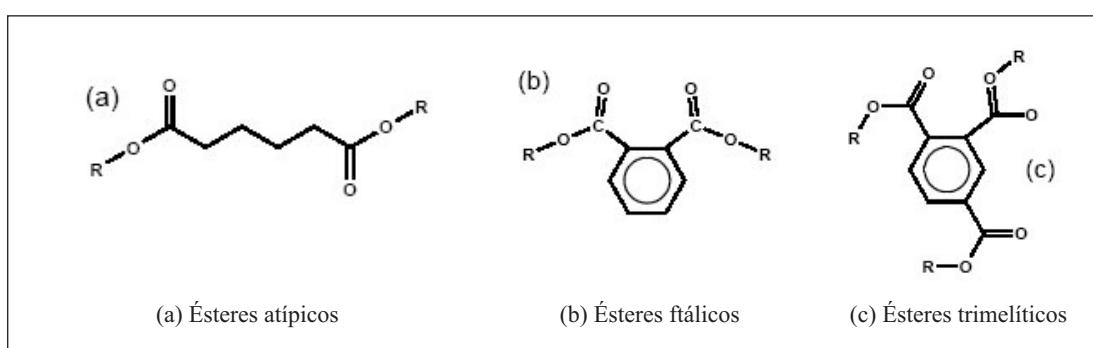


Figura 1.13. Ejemplos de plastificantes

Principales instalaciones y distribución geográfica del Subsector de Plastificantes

En España existen alrededor de 4 empresas fabricantes de plastificantes, todas ellas ubicadas en Cataluña. En algunas de estas empresas los plastificantes son de uso interno y no se comercializan.

| Comunidad Autónoma | Porcentaje de empresas ubicadas |
|--------------------|---------------------------------|
| Cataluña | 100% |

Tabla 1.23. Distribución geográfica de los principales fabricantes de plastificantes (B&B Asesores)

Aspectos económicos del subsector de Productos Plastificantes

El mercado de plastificantes de Europa Occidental tenía una capacidad de 969.000 t por año en 1989 y en aquella época crecía un 3% por año. En términos de tipo de plastificante, la mayoría de este mercado (>85%) se corresponde al ftalato estándar (esteres de ftalato anhidro con C8-C10 alcoholes). La razón es el relativo bajo precio y la disponibilidad de las materias primas. El resto del mercado se reparte entre los ésteres ftalatos de otros alcoholes, ftalatos especiales, adipatos, trimelitatos y otros ésteres.

2. Procesos y técnicas aplicadas en el sector QFO

Los procesos básicos en la Química Fina Orgánica son, de manera esquemática, los descritos en la Figura siguiente:

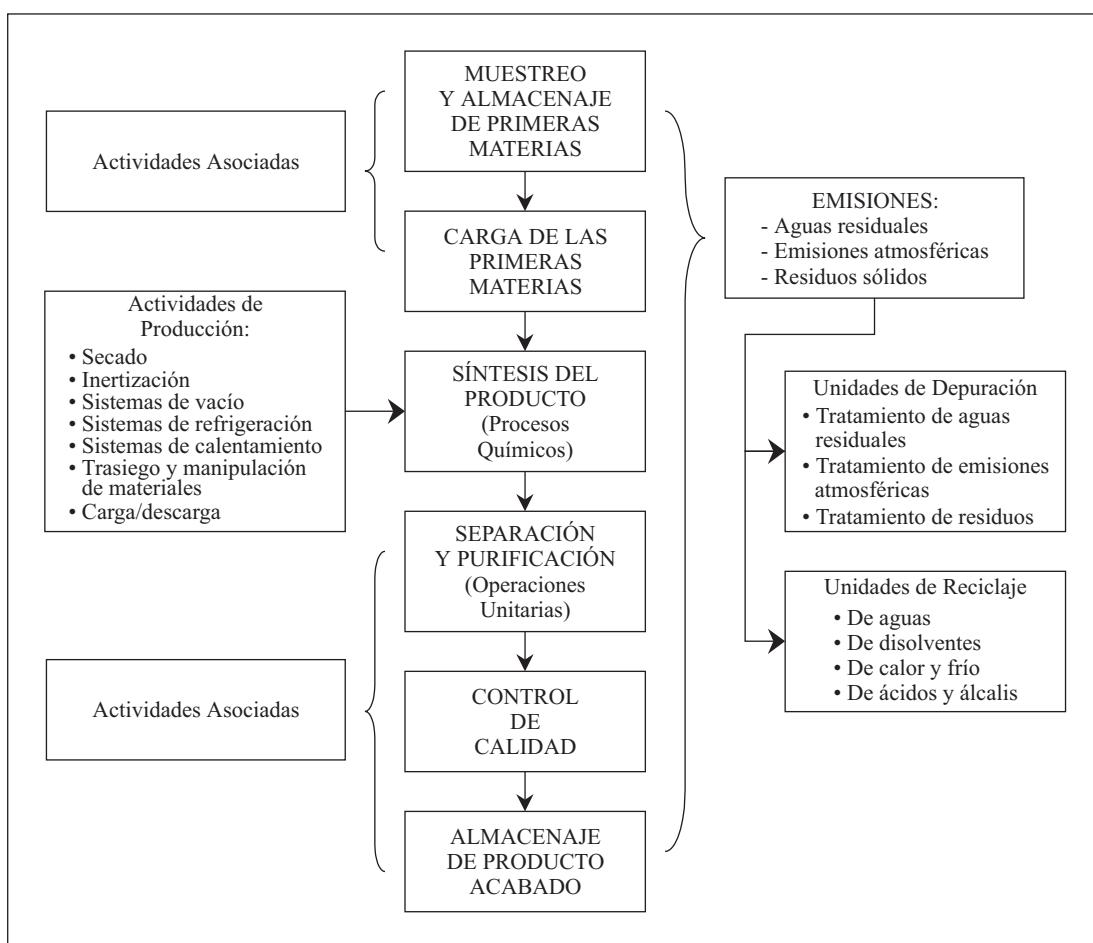


Figura 2.1. Esquema general de procesos en QFO

La complejidad del sector dificulta definir técnicas de referencia aisladas, ya que pueden darse varios procesos químicos diferentes en la obtención de un único producto y realizarse en la misma planta diferentes productos en el mismo tiempo y, en consecuencia, para contemplar los aspectos ambientales de cada fábrica habrá que referirse a todas las posibilidades de procesos químicos, encadenados o no, que se realizan en esa fábrica. Ello obliga a estudiar los procesos de producción agrupando cada familia de productos por su afinidad, aunque ello pueda suponer una aproximación parcial a la estructura clásica de una Guía, al reproducir en cada familia de productos las referencias individuales.

Algunos intermedios son comunes para varios subsectores (ingredientes activos farmacéuticos, agroquímico, colorantes y aromas comparten múltiples intermedios de síntesis),

pero en el momento en que se integran al proceso productivo del producto final, adquieren una forma específica de trabajarlos, diferente de actividad en actividad y llegan a mercados consumidores claramente separados y con características y normativas diferentes.

Los aspectos comunes de los procesos tanto en las reacciones químicas como en las operaciones unitarias, se revisarán de forma común ya que no hay grandes diferencias en las técnicas propiamente químicas entre las distintas familias de productos de los varios subsectores.

2.1. INFRAESTRUCTURA

Las empresas ocupan un terreno, en el que se dispone la infraestructura necesaria para facilitar los servicios e instalaciones adecuadas a fin de asegurar que los equipos fundamentales producen de forma eficiente, segura y controlada los diferentes productos del sector QFO, siguiendo los procesos establecidos.

Esta infraestructura se distribuye normalmente de la siguiente manera: zona de producción, almacén de materia prima, almacén de disolventes, zona de depósito de aguas madres, almacén de producto acabado, estación de recogida y tratamiento de aguas residuales, almacén de residuos, servicios industriales (energía, gases, circuitos térmicos, etc.), laboratorios y oficinas.

Dada la similitud de la infraestructura del sector QFO con el del resto de la Química, excepto en aspectos de tamaño, multipropósito de algunas instalaciones y otros aspectos que se comentarán, se repasan someramente estos aspectos de infraestructura extensamente recogidos en el BREF de Industria Química Orgánica de Gran Volumen (LVOCI) y en los BREF «horizontales», así llamados por ser de aplicación a aspectos ambientales de todos los sectores.

2.1.1. Actividades de Producción

Las plantas multipropósito permiten producir diferentes productos con una determinada flexibilidad de acuerdo con los requerimientos del mercado.

- El edificio de producción se suele dividir en diferentes zonas: almacén principal, área de producción y área de servicios.
- El almacén está separado dentro del edificio de la zona de producción.
- El área de producción está dividida en diferentes salas: vestuario exterior, corredor exterior, sala de lavado, pasillo limpio, almacén de material, sala de descarga y recepción, sala de producción, zona de envasado y zona de expedición.
- El Departamento de control de la calidad está siempre equipado con los equipos necesarios para garantizar la calidad del producto a través de continuos análisis: sistemas de cromatografía, HPLC, GC, TLC, espectrofotómetros, IR, UV....

2.1.1.1. Descripción de los equipos

Los equipos y su diseño juegan un importante papel en las emisiones del sector. Tanto su dimensión adecuada a los lotes procesados como su ubicación para permitir un correcto flujo de materiales, minimizan pérdidas de energía, derrames, contaminación por transportes y errores y accidentes.

Un diseño que facilite la limpieza y un transporte por gravedad, o a cortas distancias, es muy importante para unos correctos procesos.

Los equipos deben responder a las necesidades del proceso. Para garantizarlo, se recurre a técnicas de validación con una calificación de los equipos que garanticé su adecuación al proceso y asegure la repetitividad y robustez del proceso para alcanzar las especificaciones definidas. Se utiliza para este fin la técnica de Validación con distintas fases desde la Calificación de Diseño, DQ; la Calificación de Instalación, IQ; la Calificación Operacional, OQ y la Calificación de Proceso, PQ, siguiendo en estas calificaciones un Plan Maestro de Validación, VMP, en el que se fijan las especificaciones que se quiere alcanzar y los sistemas para valorar su progreso

Por tratarse de equipos muy conocidos no entraremos en los detalles de cada equipo, pero sí en la necesidad de que el flujo de materiales sea correcto, sin innecesarias esperas o cruces, que la calidad de materiales y de instrumentación se valide y que se asegure la calificación de la instalación y sus servicios para los procesos que se pretende realizar.

Los equipos de mayor uso en este sector son:

- Reactores: en su interior las materias primas adicionadas reaccionan y se transforman en producto. El más utilizado en las plantas multipropósito es el reactor con agitador, ya que es capaz de satisfacer las necesidades de flexibilidad al poder contener los diversos estados físicos de las materias primas usadas (polvos, sólidos húmedos, pastas, líquidos, emulsiones, gases). Disponen de sistemas de calentamiento o enfriado, en ocasiones automáticos, para controlar la temperatura durante las reacciones. El material de construcción depende del proceso y ha sido proyectado para que no reaccione con los productos en su interior, así se construyen de acero, de inoxidable, vitrificados, esmaltados, de goma, etc. En general se diseñan reactores versátiles capaces de realizar una amplia gama de operaciones y capaces de soportar las diferentes condiciones de proceso (presión, corrosión, temperatura), con dobles paredes para poder calentar y enfriar con fluido térmico, con agitación antideflagrante, inertización, con posibilidad de destilar y con condensadores para reflujo.
- Destiladores: equipos donde se realiza la purificación de sustancias líquidas por destilación, calentando en algunos casos bajo vacío. Están provistos de columnas con diferentes tipos de relleno y de equipos auxiliares como condensadores, intercambiadores de calor, etc.
- Centrífugas: construidas con el material apropiado, de inoxidable o ebonitadas, inertizables en general, de construcción con eje horizontal o vertical, con descarga superior o inferior o sistemas especiales de descarga por rascador y con distintos tipos de tela filtrante y varias velocidades.
- Bombas: neumáticas, rotativas, etc., con distintos tipo de sellado para adecuarlas al uso previsto.
- Filtros-Nutsche: sirven para separar precipitados por gravedad o por presión, sin la fuerza centrífuga, pero permitiendo mejor lavado de la torta filtrada.
- Atomizadores y liofilizadores: son sistemas especiales de secado a vacío o sobre un spray de líquido (que puede secarse en corriente de aire caliente) o por sublimación de un líquido congelado si se trata de productos poco estables.
- Unidades de micronizado o de molido: son equipos utilizados generalmente en las etapas finales de la obtención de los productos. Son fuentes de polvo y pueden contaminar otros productos y al personal o al ambiente. Se deben instalar en zonas cerradas de fácil limpieza y aire contenido.
- Generadores de vapor y otros equipos auxiliares: deben estar diseñados para minimizar la contaminación.

2.1.1.2. Descripción de las operaciones auxiliares

Como ejemplo se describen algunas operaciones auxiliares vinculadas a los equipos:

| Equipos y operaciones auxiliares | Tipos |
|---------------------------------------|--|
| Limpieza | Manual o CIP (<i>Cleaning in Place</i>) Mangueras |
| Secado | Secado a vacío Secado estático en estufas Lecho fluido |
| Inertización | Nitrógeno gas |
| Sistemas de vacío | Bombas de aceite con sistema de condensación de volátiles Bombas de anillo líquido con recirculación de agua |
| Refrigeración | Grupo de frío con recirculación para enfriar la camisa de los reactores hasta –15 °C Agua enfriada o a temperatura ambiente para condensadores |
| Calentamiento | Vapor/agua caliente (fuente de calor: combustible fósil) Aceite térmico a través de intercambiadores de calor (fuente de calor: energía eléctrica) |
| Trasiego y manipulación de materiales | Mediante conducciones Mediante recipientes móviles |
| Almacenamiento | Almacenamiento los productos y materiales según criterios de: — disponibilidad — alterabilidad — compatibilidad — peligrosidad. Aislamiento de los productos (inflamables, cancerígenos, pestíleos) del resto almacenándolos según las normas previstas para ello. Intercalar productos inertes entre los productos incompatibles. |
| Carga/Descarga | Transvase entre las unidades de transporte y el almacén o viceversa Transvase entre las unidades de almacenaje y las instalaciones de proceso Transvase entre recipientes fijos o móviles, durante distintas fases del proceso |
| Dosificación | Manual Automática |
| Acondicionamiento de aguas de proceso | Sistemas de descalcificación por intercambio iónico Ósmosis inversa |

Tabla 2.1. Tipos de equipos y operaciones auxiliares

2.1.1.3. Impacto ambiental de operaciones auxiliares

Sistemas de limpieza

Lavado: el sistema de lavado en estas fabricaciones multipropósito debe garantizar la ausencia de restos del producto anteriormente fabricado antes de iniciar una nueva etapa. Algunos sectores, como el farmacéutico, deben tener especiales cuidados en que los restos no lleguen a influir en los productos siguientes, limitando, en general, la cantidad de producto remanente de un proceso a cifras inferiores a 10 partes por millón en el siguiente proceso, lo que requiere procedimientos de limpieza muy bien establecidos. La limpieza de instalaciones

es por tanto una operación importante en este sector QFO que produce emisiones repetitivas que deben ser tratadas.

La limpieza de los reactores, centrífugas y tamizadores se realiza, utilizando agua, sosa, ácido clorhídrico, acetona, disolventes específicos y vapor, según los equipos o sustancias a limpiar. Se finaliza generalmente con agua para aclarar o, cuando se requiere sequedad del equipo, con un disolvente orgánico. Finalizada la limpieza, las aguas se envían a tratar en la unidad de tratamiento de aguas residuales de la propia planta.

Se lavan los equipos frecuentemente y cada vez que se cambia el producto fabricado. Para reducir el consumo de agua o disolventes de lavado y el coste y el impacto de los lavados, se realizan fabricaciones por campañas, manteniendo los equipos dedicados a la producción del mismo producto dentro de las posibilidades de programación de la producción.

Por lo menos una vez al año se realiza una limpieza completa de las instalaciones y de los equipos descomponiendo algunos en piezas procurando que coincida con operaciones de mantenimiento específicas. Las limpiezas se pueden realizar de diferentes maneras:

- Con mangueras: se realizan los lavados con agua a presión de las mangueras, la mayoría con sistemas tipo karcher para reducir consumo agua, y las aguas residuales se dirigen hacia depuradora o se recogen los disolventes de lavado para valorización.
- Unidades de limpieza in situ CIP: se han establecido distintos sistemas de limpieza eficientes para limitar las emisiones y mejorar la eficiencia, como los sistemas CIP, Cleaning In Place, que permiten tratar con eficiencia y con consumos discretos de líquidos de lavado los equipos de operación, directamente en su localización, mediante dispersores a presión y reciclado de los líquidos de lavado. Se realizan las limpiezas de los reactores sin tener que desmontar las piezas y controlando el consumo de agua. Los equipos pueden estar dotados con unas bolas que distribuyen a presión la sustancia limpiadora (detergente, alcohol, disolvente, según el producto a limpiar) y luego el agua a presión. Se seca con aire o calentando la camisa de los reactores, y se recoge el agua conduciéndola a deposito o directamente a depuradora.

Los principales aspectos ambientales a tener en cuenta son los residuos acuosos o los disolventes cargados con sustancias residuales de los procesos o de la limpieza y la emisión de COVs.

Secado

Los sistemas de secado mas usados son el secado a vacío, secado estático en estufas, o el de lecho fluido.

El secado del producto final es, en general, una operación que emite disolventes, polvo o agua en cantidad ya que muchos intermedios o productos finales contienen entre un 15% y un 25% de disolventes en la etapa de su separación final y la eliminación de ese disolvente, que no siempre es agua, produce emisiones notables. Los secadores son posibles focos de emisión de COVs y de polvo, por lo tanto, están conectados generalmente a un sistema de la eliminación del polvo (ciclones, filtros, scrubbers) y sistemas de recuperación de disolventes (*scrubbers*, adsorción, condensadores).

Los sistemas a vacío permiten una mejor captación del disolvente y son apropiados para disolventes con frases de riesgo. Cuando el disolvente es agua el secado en corriente de aire o lecho fluido puede ser adecuado con un ciclón para separar y recuperar el polvo del producto.

Los sistemas de secado estático y de lecho fluido están siendo cambiados por los de vacío cuando las emisiones son de naturaleza que obliga a separar el disolvente eliminado, ya que resulta más sencilla su recuperación cuando se condensan por frío o compresión.

Inertización

La mayoría de las fábricas del sector QFO trabajan con disolventes inflamables, especialmente desde que los disolventes clorados están siendo cuestionados y progresivamente sustituidos. Algunos subsectores como en el de fabricación de Fragancias y Aromas ya ha sustituido completamente estos últimos, pero los nuevos disolventes obligan, en general, a disponer de instalaciones antideflagrantes y a mantener inertizados los equipos.

Aunque pueden utilizarse otros gases, el agente inertizante habitual es el nitrógeno gas obtenido o por gasificación de nitrógeno a presión o líquido o por producción in situ a partir del nitrógeno atmosférico.

Es particularmente peligrosa la manipulación de disolventes y polvo en equipos con posibilidades de chispa o electricidad estática, por lo que debe mantenerse una correcta toma de tierra y la equipotencialidad entre todos los equipos.

Sistemas de vacío

Los sistemas de vacío más utilizados, de chorro de líquido o trompas, bombas de anillo líquido y bombas secas de vacío, son distintas posibilidades que deben estudiarse y adaptarse al sistema y al disolvente a evacuar. Existen varios criterios a la hora de elegir una bomba de vacío como la diferencia de presión, el volumen del flujo, temperatura, etc., y el tipo de bomba elegido condicionará las emisiones al medio.

| Tipo de bomba | Medio | Principales aspectos ambientales |
|-------------------------|-------------------------------|--|
| Bomba de anillo líquido | Agua | Cantidades relativamente grandes de residuos acuosos. Si hay emisión de COVs éstos contaminan el residuo acuoso. Especialmente los hidrocarburos halogenados pueden ser un problema. |
| | Disolvente | Contaminación con la sustancia bombeada, normalmente conectado a un sistema de recuperación |
| Bombas de vacío secas | Ningún medio, sin lubricación | No existe contaminación en ningún medio |
| | Ningún medio, con lubricación | El aceite lubricante debe ser recogido y eliminado |

Tabla 2.2. Tipos de bombas de vacío y aspectos ambientales asociados (BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)

Sistemas de refrigeración

La refrigeración se puede llevar a cabo de diversas maneras, directa o indirectamente.

La elección de los sistemas de refrigeración y torres adiabáticas dependen del grado de temperatura deseado llegando desde la simple refrigeración por aire o agua al uso de nitrógeno líquido.

Las torres adiabáticas requieren estricto control higiénico para prevenir la legionellosis.

Para obtener temperaturas por debajo de cero se utiliza la refrigeración por compresor utilizando salmueras o glicoles enfriados y si es necesario obtener temperaturas por debajo de -40°C se utiliza refrigeración por nitrógeno líquido.

| Tipo | Operación | Descripción | Principales aspectos ambientales |
|-------------|-------------------------------------|--|---|
| Directa | Inyección de agua | Se utiliza para enfriar fase vapor | Residuos acuosos con contaminantes vapor |
| | Adición de hielo o agua | Se utiliza para ajustar la temperatura de proceso | Mayor volumen de residuos acuosos |
| Indirecta | Superficies de intercambio de calor | El intercambio de calor indirecto se lleva a cabo mediante intercambiadores de calor, donde el refrigerante (agua, salmueras...) se bombea en un circuito separado | Aguas de refrigeración y salmueras agotadas |

Tabla 2.3. *Refrigeración directa e indirecta (BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)*

Sistemas de calentamiento

El calentamiento, por su parte, se realiza mediante vapor/agua caliente, aceite térmico a través de intercambiadores de calor. Evidentemente para generar la fuente de calor se requiere una fuente de energía primaria, ya sea un combustible fósil para generar vapor en la caldera o energía eléctrica para calentar el aceite térmico. El calor residual sobrante de operaciones de calentamiento se aprovecha para el calentamiento de otras operaciones que requieran menos calor.

Como se ha visto los equipos más utilizados para llevar a cabo las operaciones de enfriamiento y calentamiento son los intercambiadores de calor. Estos equipos deben diseñarse, tanto desde el punto de vista de su eficiencia como ambiental, de acuerdo con los siguientes criterios:

- Diseño adecuado para el intercambio de calor eficiente.
- Construcción apropiada para prevenir la contaminación del líquido de refrigeración por el fluido de proceso.
- Elección del material adecuado para la eficacia del traspaso térmico, para la resistencia a la corrosión en agua y a la corrosión debida al medio de proceso.
- Posibilidad de usar los dispositivos mecánicos de la limpieza.

Trasiego y manipulación de materiales

El transporte interno de productos químicos entre unidades de proceso se lleva a cabo, fundamentalmente, de dos formas distintas:

- Mediante conducciones
- Mediante recipientes móviles, desplazables hasta las unidades de producción

Las instalaciones de tuberías en las empresas normalmente están diseñadas para que las distancias de equipos o depósitos que se han de conectar entre sí para transferir líquidos o gases sean mínimas, aunque posteriores ampliaciones hacen que esto no siempre sea posible. El sistema de conducción está compuesto de tuberías, que por temas de seguridad están elevadas, vigilando las pendientes y codos para evitar acumulación de producto y facilitar el vaciado, evitando las vibraciones y sobre todo evitando la proximidad de tuberías que pudiesen conducir sustancias incompatibles. Todo el sistema de conducción debe estar provisto de válvulas que se cierran automáticamente cuando se produce algún fallo del sistema o de la corriente y además disponer de diferentes venteos durante el recorrido.

En el riguroso programa de mantenimiento de las empresas químicas se incluye el control de las conducciones, de las válvulas y tuberías para evitar fugas y accidentes. Se incluyen los programas de limpieza de tuberías, disponiendo algunas de sistemas automáticos o de estaciones de lavado de conducciones que envían un limpiador o émbolo que vacía las tuberías para evitar pérdidas y aumentar la eficiencia evitando tener que despreciar las primeras porciones de líquidos mezclados.

Los sistemas sin conducciones, son actualmente una mejora importante para evitar las limpiezas, pérdidas y mantenimiento de tuberías. Consisten en colocar los depósitos de disolventes en contacto directo con los reactores o utilizar un alimentador desplazable que se lleva al reactor desde los tanques de almacenamiento y con la dosis adecuada para el proceso.

Almacenamiento

En las plantas, de Química Fina Orgánica, los productos químicos, sean materias primas, materiales auxiliares, productos intermedios o acabados se disponen en áreas específicas de forma ordenada. Las operaciones que tienen lugar en el proceso de almacenamiento son las siguientes:

- Carga y descarga de productos.
- Transporte de los productos.
- Disposición y/o estiba de los productos.
- Toma de muestra.

La disposición de los productos en el almacén ha de observar una serie de condiciones:

- Se establecen zonas separadas para productos inflamables, tóxicos, corrosivos, comburentes, gases, etc.
- Se deben respetar distancias de seguridad que permitan el acceso fácil.
- Se deben respetar las distancias a edificios, unidades de proceso, calderas.
- Los productos deben estar etiquetados y ser fácilmente identificables.
- Los recipientes de substancias líquidas deben estar provistos de cubetas de retención de dimensiones adecuadas.
- El almacén debe prever que los derrames no afecten a otras dependencias, mediante sistemas de drenaje.
- Separar y alejar entre sí residuos incompatibles dentro del almacén:
 - Oxidantes de reductores.
 - Ácidos de bases.
 - Sensibles al agua de tomas o conducciones.

En la figura siguiente se puede ver un esquema del proceso de almacenaje de materia prima.

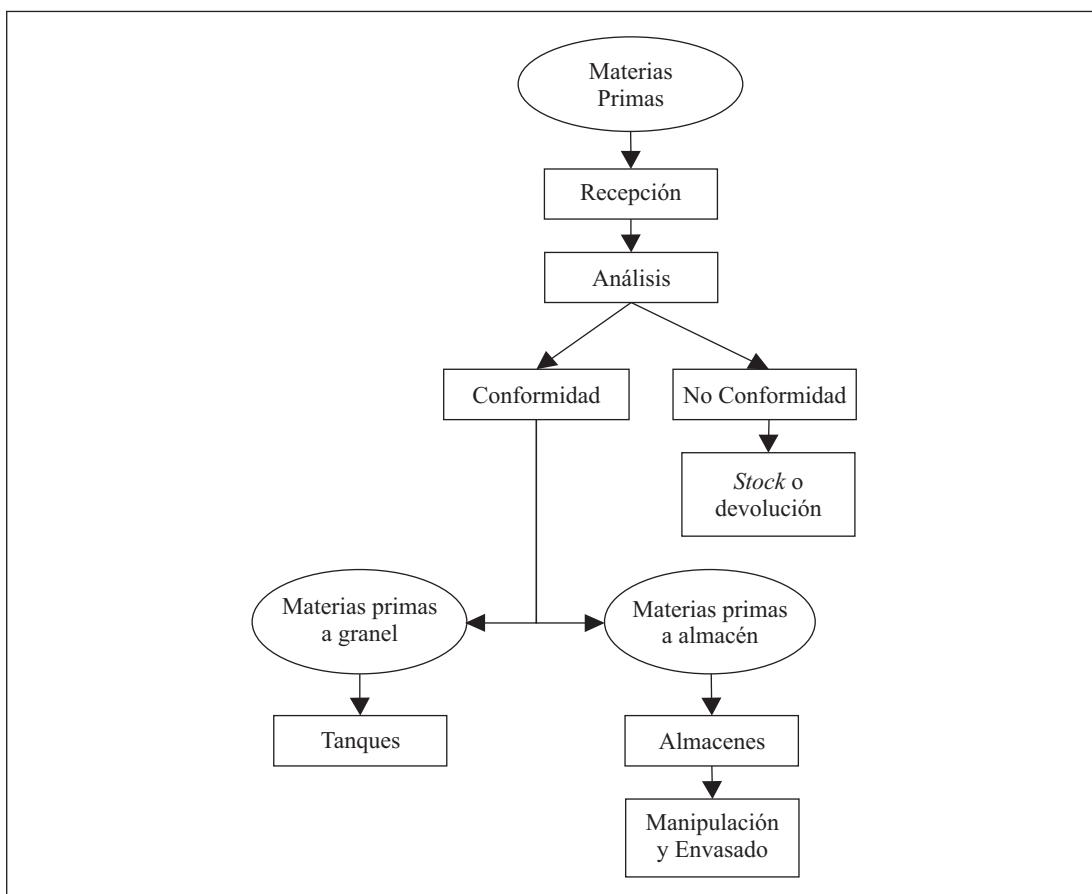


Figura 2.2. Esquema del proceso de almacenaje de materia prima

Carga/Descarga

Las operaciones de carga y descarga de productos se producen en diferentes áreas de la planta química y en varios procesos distintos:

- Transvase entre las unidades de transporte y el almacén o viceversa
- Transvase entre las unidades de almacenaje y las instalaciones de proceso
- Transvase entre recipientes fijos o móviles, durante distintas fases del proceso
- Descarga final de productos

Dosificación

Esta operación consiste en preparar las cantidades de producto precisas para la carga de reactores o mezcladores. La preparación puede hacerse por pesada o por medición volumétrica y la adición, dosificación, puede ser manual o automática.

Acondicionamiento de aguas de proceso

Para el acondicionamiento de las aguas de proceso, se realizan entre otras operaciones la descalcificación por intercambio iónico, la ósmosis inversa o la destilación. A continuación se presentan los esquemas para estas dos operaciones.

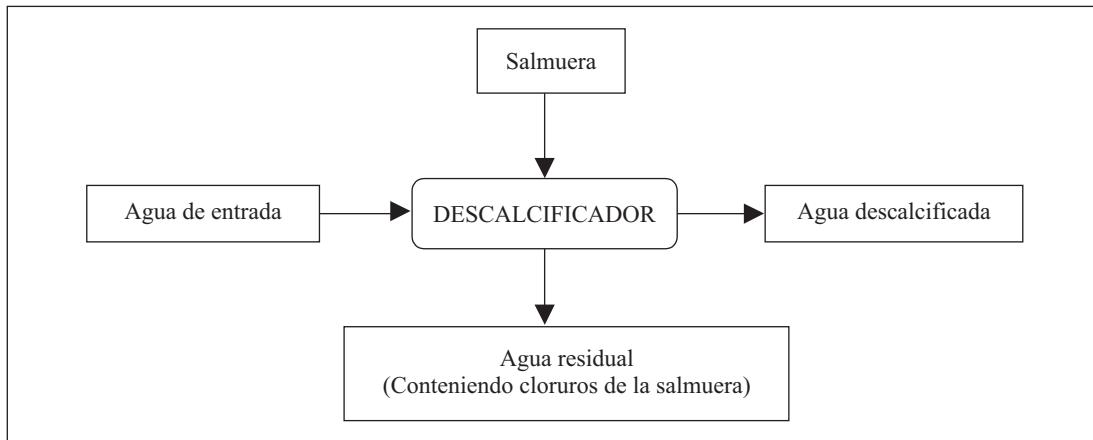


Figura 2.3. Esquema de la descalcificación por intercambio iónico

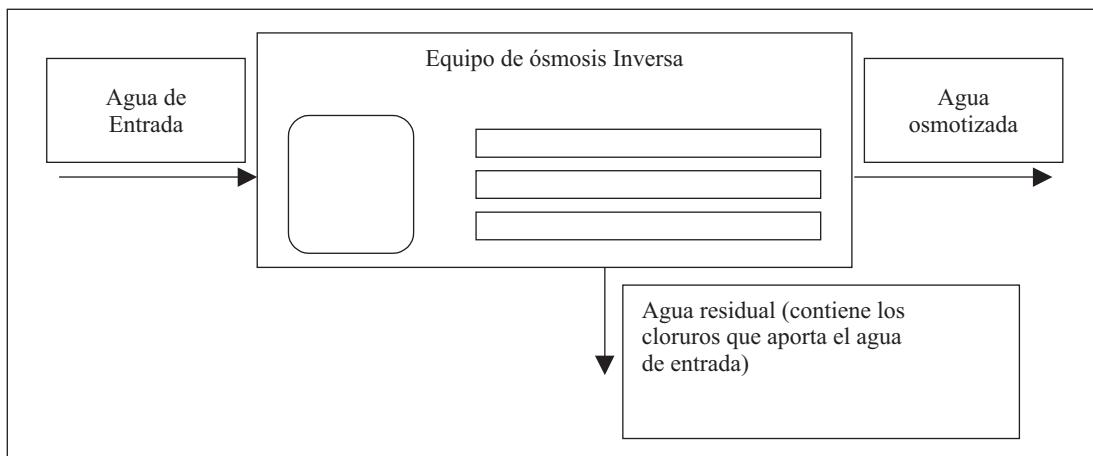


Figura 2.4. Esquema del acondicionamiento por ósmosis inversa

2.1.2. Actividades asociadas

Son todas las actividades relacionadas indirectamente con la producción a la que se puede asociar, como son el almacenado, muestreo y análisis, micronización, molido tamizado, mezclado, formulado, envasado, etc. Estas actividades pueden realizarse en la misma instalación del proceso principal, o separadas e incluso en otra empresa o planta de fabricación. Son operaciones que pueden tener un impacto medioambiental, provocar emisiones y, especialmente, contaminaciones cruzadas que en algunos sectores como el Farmacéutico, Biocidas o el de Aromas y Fragancias deben ser evitadas y requieren condiciones especiales. Describiremos las de mayor importancia:

Formulación

Algunos subsectores integran en sus plantas de fabricación alguna operación de formulación o mezcla de productos en determinadas proporciones o para estandarizar el producto o para estabilizarlo o simplemente para atender una demanda del mercado. Es normal esta operación en la fabricación de algunos Colorantes o Pigmentos, Biocidas/Fitofarmacéuticos y en Explosivos. Pueden estar vinculadas estas operaciones a la producción y envasado y a las campañas de fabricación, o pueden realizarse por separado.

La formulación puede dar lugar a emisiones como:

- COVs por disolventes
- Partículas procedentes de la manipulación
- Aguas de lavado de producto y de limpieza
- Residuos acuosos de las operaciones de separación

Extracción de materias naturales

Aunque la extracción, a partir de materiales naturales, puede ser parte del proceso en algunas fabricaciones, también puede ser una actividad asociada en el inicio de la fabricación que puede realizarse en el suministrador del material de partida (mataderos o recolectores de materias vegetales) o en instalaciones en la misma fábrica donde se realizarán las operaciones de síntesis sucesivas.

La extracción de materias naturales procedentes de animales o vegetales para algunos APIs, intermedios para productos farmacéuticos, alimentos, aditivos para cosméticos, aromas, etc., utiliza procesos en que la proporción de residuos iniciales es considerable, quedando residuos de productos orgánicos por desecho de partes vegetales o de animal no utilizables o por extracción con disolventes en proporciones elevadas para obtener cantidades bajas (del 10% o incluso inferiores al 0,1%) del principio activo deseado. Es aconsejable optimizar las técnicas de extracción para aumentar el rendimiento de la operación, por ejemplo usando extracción en contracorriente, percolación y otros sistemas que permitan reducir o reutilizar los disolventes empleados.

La selección de disolventes es importante dada la elevada cantidad de materia ya extraída que debe eliminarse como residuo valorizable o como alimento animal o como compost. Por ello se buscan disolventes biodegradables y no clorados.

El reciclado de disolventes de extracción en fases donde puede utilizarse antes de su saturación y su recuperación por purificación o destilado es una de las operaciones vinculadas a la extracción.

Como resultado de esta operación de extracción se generan cantidades importantes de residuos sólidos, disolventes agotados para su recuperación, emisiones a la atmósfera de COVs, emisión de olores, aguas residuales coloreadas por taninos u otros materiales y aguas residuales de elevada DQO.

2.1.3. Unidades de depuración

Durante los procesos de fabricación se dan emisiones inevitables que hay que controlar o tratar. Las unidades de tratamiento tienen que ser apropiadas al tipo de contaminante que tienen que tratar y a los límites impuestos.

Las instalaciones para la reducción de contaminantes se utilizan para reducir residuos sólidos, gases residuales y agua residual. Normalmente, estas instalaciones se encuentran en la

empresa aunque puede ocurrir que se utilicen instalaciones específicas fuera de la empresa que se dedican en exclusiva a estos tratamientos.

Las empresas disponen normalmente en sus instalaciones de:

- Instalaciones de tratamiento de aguas residuales.
- Instalaciones para el tratamiento de emisiones atmosféricas.

Las empresas pueden utilizar fuera de sus instalaciones, entre otras:

- Planta municipal de tratamiento de aguas residuales.
- Instalaciones para recuperación de disolventes.
- Planta de incineración de residuos (en escasas situaciones se puede encontrar en la misma empresa).

Instalaciones para tratar aguas residuales

Debido a la gran variedad de aguas residuales generadas por este sector, los tratamientos que reciben las aguas residuales en las empresas son muy variados en función de los contaminantes específicos que las aguas contengan. Normalmente hay una homogenización y un tratamiento físico-químico y biológico antes de su eliminación a la estación de aguas residuales, EDAR, pública aunque a veces se requieren tratamientos específicos antes o después del tratamiento principal para eliminar determinados aspectos de las aguas residuales que no se destruyen durante su depuración. Así actividades biocidas de los productos o aspectos no biodegradables de las aguas deben tratarse específicamente antes de su entrada a la EDAR para que no afecten a la flora de la depuradora y en otras ocasiones debe actuarse sobre las aguas ya tratadas en las depuradoras, en contaminantes tales como sales, color, etc., para que no afecten al medio ambiente.

Los procesos de depuración de aguas residuales pueden darse, en el sector QFO, ya sea en la propia instalación, en una instalación de tratamiento externa o bien mediante una combinación de tratamientos internos y externos.

Las aguas residuales provienen de:

- Aguas de proceso.
- *Scrubbers*.
- Columnas desionizadoras o equipos para tratamientos específicos del agua (biocidas, cal, inhibidores corrosión,...).
- Lavados de filtros arrastrando restos de partículas sólidas.
- Desinfecciones o lavados de equipos.
- Lavados de infraestructura o de derrames.
- Colas de destilaciones.
- Aguas pluviales contaminadas y derrames.

Las aguas emitidas, que realmente tienen una elevada carga contaminante, suelen representar no más de un 10-30% del total de aguas residuales. La carga contaminante del resto es baja. Para reducir el impacto ambiental, lo aconsejable es segregar ese porcentaje de agua contaminada y darle el tratamiento adecuado. Algunas empresas consiguen segregar, pero no siempre se puede porque el proceso de fabricación no lo permite por ser las aguas de proceso el componente mayoritario del efluente.

La tendencia actual es que se han caracterizado diferentes categorías de efluentes que se pueden acumular y tratar cada uno por separado optimizando así el tratamiento ya que se aplica la técnica más apropiada para cada efluente contaminante (filtración, centrifugación, neutralización...) evitando operaciones innecesarias.

Hay sectores que debido a las características contaminantes de la propia actividad (Fitosanitarios o APIs) tienen que realizar tratamientos específicos para eliminar los restos de sustancias activas.

Las técnicas más utilizadas en los tratamientos de aguas residuales y los contaminantes sobre los actúan, son las siguientes:

| Técnica | Aplicaciones | Observaciones |
|---|--|--|
| Floculación Coagulación Precipitación | DQO sólida Sólidos en suspensión Metales pesados | Insolubilización de compuestos metálicos para precipitarlos. Eliminación de la materia en suspensión mediante la adición de floculantes y coagulantes. |
| Sedimentación | DQO sólida Sólidos en suspensión Metales pesados no disueltos | Separación de los sólidos en suspensión en las aguas pluviales Clarificación de las aguas de proceso de sólidos en suspensión o flóculos. |
| Filtración | DQO sólida Sólidos en suspensión Metales pesados no disueltos | Separación de sólidos más finos que la sedimentación. Peligro de colmatar los filtros si los sólidos son demasiado finos. |
| Flotación | DQO no disuelta Sólidos en suspensión Metales pesados no disueltos Aceites y grasas | Separación de aceites y grasas. Las materias separadas se pueden recuperar |
| Microfiltración/ Ultrafiltración | Dispersiones de sólidos Pequeñas concentraciones de sólidos en suspensión DQO sólida | Capacidad para separar hasta partículas coloidales. Membranas vulnerables al ataque químico |
| Separadores de grasa | DQO Aceites y grasas | Muy simples y económicos. |
| Oxidación química avanzada | DQO DQO refractaria AOX Fenoles Compuestos con actividad | Gran capacidad de eliminación de contaminantes mediante H_2O_2 , UV, O_2 , O_3 , ClO_2 , etc. En algunos casos las condiciones de reacción son extremas. |
| Incineración | Todos | Útil para eliminación de todo tipo de compuestos, siempre y cuando se lleve a cabo en instalaciones con las debidas medidas de control de contaminantes. Algunos compuestos no son destruidos sino que se transfieren a las cenizas o al agua que después habrá que tratar o estabilizar. |
| Nanofiltración/ Ósmosis inversa | DQO DQO refractaria AOX Fenoles Compuestos con actividad | Separación de los iones por permeación a través de membrana. Buena capacidad para reutilizar el agua de salida. Presiones de trabajo elevadas. La ósmosis permite separar los cloruros. |
| Adsorción | DQO DQO refractaria AOX COVs Compuestos con actividad | Capacidad para eliminar olores, color, materia orgánica, compuestos no biodegradables y tóxicos. |

| Técnica | Aplicaciones | Observaciones |
|--------------------------------|--|--|
| Intercambio iónico | Compuestos orgánicos iónicos Metales | Sustitución de los iones contaminantes en las resinas. |
| Extracción | DQO DQO refractaria AOX | Transferencia de un contaminante a un disolvente con posibilidad de recuperarlo. |
| Destilación/rectificación | DQO DQO refractaria AOX COVs | Transferencia de los contaminantes volátiles a la fase vapor. Uso restringido según las características de las aguas. Transferencia de los contaminantes de elevado peso molecular a las colas de destilación, recuperándose, en este caso, la fracción destilada. |
| Evaporación | COVs Metales | Evaporación del agua para concentrar el residuo. |
| Stripping | COVs AOX Amoniaco | Eliminación de volátiles orgánicos e inorgánicos por transferencia a la fase gas. |
| Biológico anaeróbico | DBO AOX biodegradables Nitrógeno total Sulfatos | Eliminación de DBO por microorganismos sin oxígeno. Proceso muy sensible a posibles cambios. Reducción de sulfatos a sulfuros vía sulfitos. |
| Biológico aeróbico | DBO AOX biodegradables Fósforo y fosfatos Fenoles | Eliminación de la DBO por microorganismos en presencia de oxígeno. |
| Nitrificación/desnitrificación | Nitrógeno total Amoniaco | Destrucción de compuestos nitrogenados mediante microorganismos específicos. |

Tabla 2.4. Tratamientos de aguas residuales

La Figura 2.5 muestra un esquema de las técnicas aplicadas para la recuperación/dismisión aplicadas a los residuos acuosos. El efluente total se trata normalmente en una EDAR biológica.

Los residuos acuosos particulares que no son convenientes para el tratamiento biológico se segregan y se pretratan por separado o se eliminan como residuos (p.ej. incineración).

Para asegurar unas condiciones uniformes a la entrada de la EDAR biológica en la medida de lo posible, es frecuente el uso de balsas de estabilización. Estas balsas de homogeneización pueden reducir a menudo eficientemente la toxicidad a un nivel donde no afectará negativamente a los microorganismos de la EDAR.

Instalaciones para el tratamiento de emisiones a la atmósfera

La elección de una determinada técnica o de una secuencia de técnicas para reducir las emisiones de gases, depende de los contaminantes emitidos, del caudal, de las variaciones en la concentración y el caudal y especialmente de la cantidad de COVs.

Las empresas tienen que considerar:

- La intervención de diferentes contaminantes orgánicos volátiles en el ciclo de los oxidantes fotoquímicos, es un proceso que contribuye decisivamente a la formación y mantenimiento de unos niveles de ozono troposférico significativos en diversas áreas

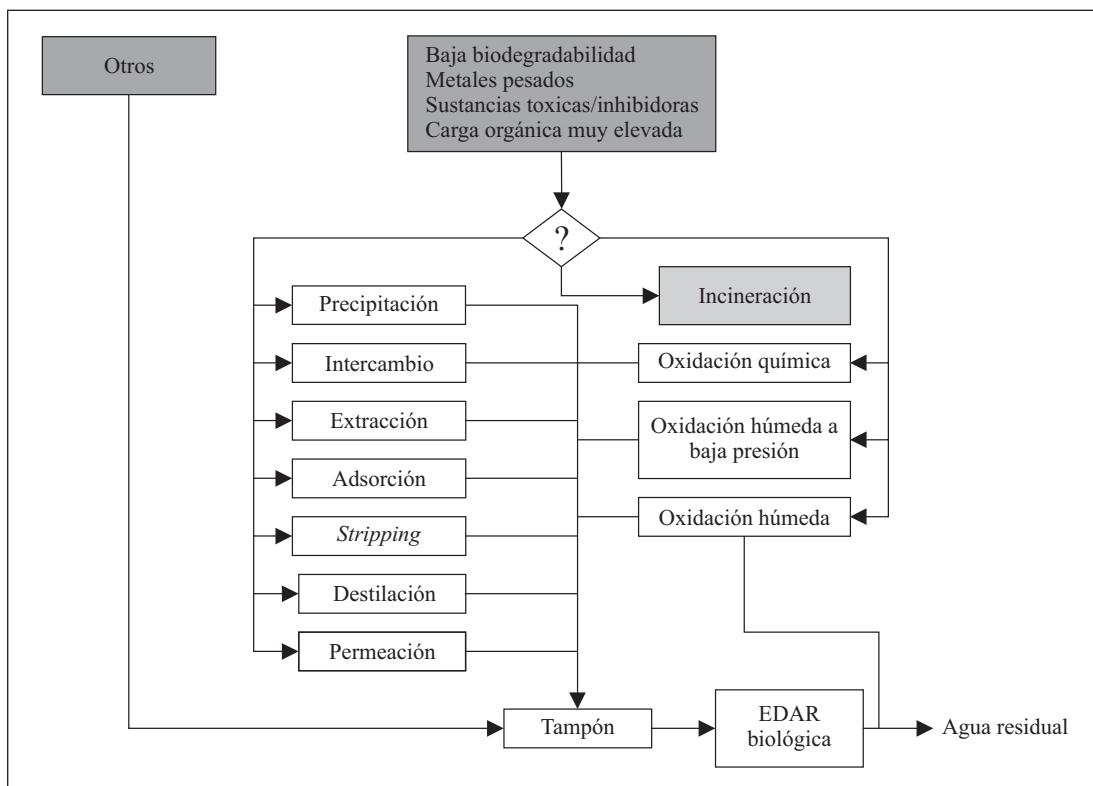


Figura 2.5. Técnicas de recuperación/disminución de emisiones acuosas típicas de QFO

(especialmente las que sufren el impacto de las actividades industriales y/o del tráfico de vehículos).

- La capacidad de participación de ciertos contaminantes orgánicos en relación con los procesos de reducción de la capa de ozono estratosférica.
- La constatación de la toxicidad aguda o crónica de diferentes especies contaminantes (como son los policlorobifenilos, los hidrocarburos aromáticos policíclicos, el benceno, los nitratos de peroxyacilo PAN, los nitrilos, los clorobencenos, la acroleína, etc.)
- Los olores, COVs sin toxicidad, pero con un umbral de detección muy bajo, como los mercaptanos y que en algún subsector como el de fragancias y aromas puede ser muy importante.

Estos hechos, entre otros, han provocado la realización de estudios con diferentes estrategias para establecer normativas limitando los niveles de contaminación atmosférica.

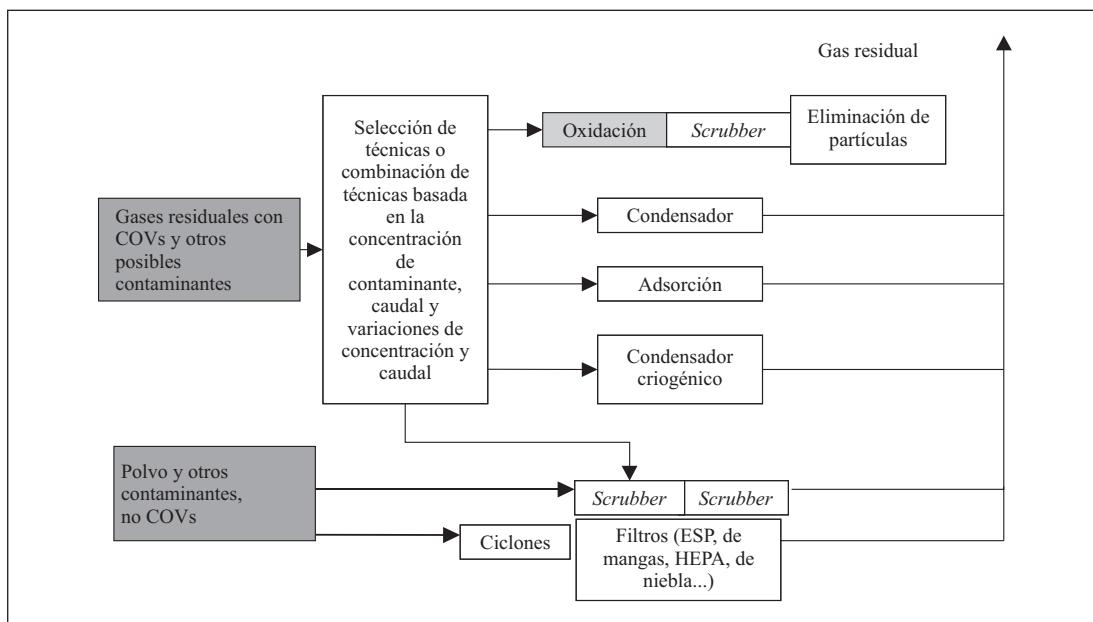
En la Tabla 2.5 se relacionan las técnicas más utilizadas según el tipo de emisión o contaminantes.

La oxidación de emisiones gaseosas incluye la oxidación térmica pero también la oxidación catalítica. En este documento el término oxidación térmica se aplica a la fase gas, mientras que para el cotratamiento del gas, de los líquidos y/o de los sólidos se utiliza la palabra incineración.

Los riesgos de explosión son controlados por la instalación de los detectores de la inflamabilidad dentro del sistema de la colección y guardando la mezcla de gas con seguridad debajo del límite inferior de la explosión («LEL», generalmente debajo de 25% de LEL) o sobre el límite superior de la explosión.

| Técnica | Aplicaciones | Observaciones |
|--|---|--|
| Separadores | Partículas orgánicas e inorgánicas secas o húmedas. | Separación por gravedad aplicable sólo como pretratamiento. |
| Ciclones | Buena capacidad para llegar hasta PM ₁₀ e incluso PM ₅ | Separación por gravedad y fuerza centrífuga. Económico y efectivo. Separación en condiciones secas y húmedas |
| Filtro electroestático (ESP) | Excelente rendimiento para polvo hasta PM _{2,5} Mezclas inflamables Nieblas ácidas | Separación por campo eléctrico. Grandes volúmenes de operación. Costes elevados. |
| Filtro de mangas | Polvo hasta < PM _{2,5} | Filtro de tela. Limitado por la temperatura del gas y la abrasividad de las partículas. |
| Filtros HEPA | Capacidad para eliminar partículas submicrónicas entre PM _{0,12} i PM _{0,3} | Filtros de fibra de vidrio con elevada densidad. Obligatorios en algunos sectores. |
| Filtros de niebla | Eliminación de gotas y aerosoles | Pretratamiento. |
| Membranas | COV | Se utiliza para tratar pequeñas cantidades de emisión que poseen también disolventes. Aplicando diferencia de presión, se hace pasar el efluente a través de una membrana selectiva que separa determinados compuestos permitiendo la posterior recuperación de los disolventes. |
| Absorción con o sin reacción química: <i>Scrubber</i> | < PM _{2,5} COV Compuestos inorgánicos | Transferencia del contaminante de la fase gas a la fase líquida (agua, soluciones de hidróxido sódico, agua oxigenada, hipoclorito sódico, etc.) Los contaminantes eliminados están en función del líquido utilizado. |
| Adsorción | COV Olores Dioxinas | Eliminación de compuestos tóxicos y peligrosos. Se usa en para pequeñas cantidades de emisión y de poca concentración. Consiste en la separación del contaminante gaseoso y su transferencia a un medio sólido. El adsorbente suele ser carbón activo, que se va regenerando con diferentes tratamientos hasta que pierde su capacidad de fijación de la carga contaminante. |
| Condensación | COV | Licuación por refrigeración de compuestos volátiles. Según la temperatura los fluidos refrigerantes van desde agua hasta nitrógeno líquido. Son destacables los sistemas de condensación de COVs muy volátiles (como el Diclorometano) que se condensan con trampas criogénicas, mediante el uso de nitrógeno líquido, combinándolo, en algunos casos con sistemas de adsorción finales. |
| Sistemas a presión | COV | Condensación de los gases por presión y recogida del líquido. |
| Tratamientos biológicos | NH ₃ ; H ₂ S Compuestos orgánicos Olores | Degradiación biológica de compuestos en bajas concentraciones. |
| Oxidación térmica | COV Sustancias tóxicas | Oxidación por combustión de compuestos orgánicos. |
| Oxidación catalítica | COV | Oxidación de compuestos orgánicos a baja temperatura mediante catalizadores. |

Tabla 2.5. Tratamientos de emisiones gaseosas

**Figura 2.6. Técnicas de recuperación/dismisión de emisiones al aire típicas de QFO**

Por su importancia y actualidad, la aplicación de la Directiva 99/13/CE de COVs y su transposición al derecho español, RD 117/2003 para el control de las emisiones de disolventes y sustancias volátiles con determinadas fases de riesgo, mencionaremos la relación de las principales familias donde se encuentran los COVs y su composición relativa en las emisiones atmosféricas de COVs totales del sector QFO:

| Familia de compuestos | Participación en la emisión del sector |
|-----------------------------------|--|
| Hidrocarburos alifáticos (C1-C14) | 32,5% |
| Hidrocarburos aromáticos | 21,2% |
| Alcoholes | 11,1% |
| Aldehídos | 6,7% |
| Cetonas | |
| Hidrocarburos olefinicos (C2-C14) | 7,8% |
| Disolventes halogenados | 5,7% |
| Ésteres | 1,9% |
| Freones y halones | |
| Éteres | |
| Ácidos libres | |
| Aminas | |
| Terpenos | |
| Mercaptanos | |
| Tioéteres | 13,1% |
| Nitrilos | |
| Nitratos de peroxyacilo (PAN) | |
| Nitroalcanos | |
| Nitroaromáticos | |
| Heterociclos de N, O o S | |
| Otros compuestos | |

Tabla 2.6. Familias de COVs y composición relativa respecto a las emisiones totales en el sector QFO (Datos tomados de 20 empresas del subsector farmacéutico. AFAQUIM)

El caso particular de la separación de partículas, aplicado al polvo producido en algunos procesos es muy importante en este sector, especialmente en los subsectores en que los productos finales tienen actividad alergénica, tóxica, antibiótica, etc.

Para evitar la emisión de polvo a la atmósfera se utilizan sistemas de contención interna del polvo. Para recoger el polvo producido en el proceso, especialmente en las etapas iniciales de carga y finales de secado, molido y envasado, se utilizan ciclones, lavadores de polvo, filtros de muy diferentes clases según la importancia o impacto de los sólidos emitidos sobre el medio o las personas. Cuando es posible estos «finos» se reprocesan o comercializan.

La técnica que menor polvo produce es el trabajo en sistemas y equipos cerrados con venteos controlados, evitando así la emisión al entorno de polvo del proceso. Se utilizan sistemas de transporte neumático por vacío o presión de aire desde los silos o secaderos, filtrando el aire de los sistemas de transporte neumático.

El molido, micronizado o cualquier otra operación que produce gran cantidad de polvo, se realiza con sistemas prácticamente cerrados y en locales con aire filtrado y fácilmente limpiables. El envasado también se efectúa con sistemas cerrados y en locales de aire tratado.

Se utilizan sistemas de depuración y captación de polvo específicamente diseñados para contener e inactivar, por ejemplo, los principios activos farmacéuticos o biocidas fitosanitarios antes de su envío a gestión externa. Esto obliga a captación con filtros absolutos, filtros HEPA.

Instalaciones para tratar residuos

Los residuos se gestionan por tratamientos adecuados, siempre externos a la empresa, mediante transportista especializado. Estos tratamientos son de varios tipos, correspondiendo a la necesidad de inertizar o no la potencial peligrosidad del residuo o a la posibilidad de depositarlos en vertedero autorizado.

Se generan residuos en muchas de la fase de la producción, tanto como residuos de material auxiliar a eliminar, como por el propio manejo y las operaciones de proceso.

Una buena limpieza de instalaciones además de prevenir la generación de residuos, evita la contaminación a otras áreas desde las zonas donde se produce polvo del proceso en mayor cantidad, como son almacenes y las etapas de muestreo, preparación de cargas para inicio del proceso, alimentación con sólidos de los equipos, descarga de equipos, especialmente secaderos y mezcladores, operaciones que producen polvo como molido, secado en corriente de aire, envasado, etc.

Después de una adecuada caracterización de los residuos sólidos, éstos se clasificarán en:

- Residuos tóxicos y peligrosos: cualquier residuo comprendido en el ámbito de la Directiva 91/689/CEE: residuo que por sus características toxicas o peligrosas, o a causa de su grado de concentración, precisa de un tratamiento específico.
- Residuos asimilables a urbanos: cualquier residuo no clasificado ni como inerte ni como tóxico y peligroso.
- Residuos inertes: cualquier residuo que depositado en un vertedero no experimenta transformaciones químicas ni físicas, ni biológicas y cumple los criterios de lixiviación determinados reglamentariamente.

Instalaciones para protección del suelo

Para garantizar una adecuada protección del suelo, las empresas del sector QFO deben, disponer de instalaciones adecuadas para la contención de derrames en carga de tanques, lavado de zonas de fabricación y otros vertidos incontrolados o fruto de arrastre por lluvia o aguas contra incendio. Estas instalaciones son de diverso tipo:

- Base de asfalto o hormigón con capas de material impermeable sellado o pinturas impermeables.
- Cubetas de retención en parque de tanques.
- Rejillas perimetrales a zonas de riesgo de derrame, con desagües a depuradora .
- Cierres de obra y peraltes que impiden la salida de líquidos en suelos impermeabilizados con revestimientos adecuados a los líquidos susceptibles de derrame.
- Balsas de retención de aguas contra incendio.

2.1.4. Unidades de reciclaje

Reciclaje de aguas

La escasez de agua y su precio, impulsan en España al reciclado del agua. Algunos procesos permiten la recuperación del agua junto a otros elementos importantes para el proceso, como aguas ácidas o alcalinas o salinas.

Para unidades de gran consumo de agua, como la fermentación, es necesario el reciclado para soportar el enorme consumo de agua.

En el sector de los medicamentos de base, el reciclado de aguas dentro del proceso esta regulado por GMP y solo se puede realizar en situaciones definidas, para no incluir impurezas o contaminaciones cruzadas.

Reciclaje de disolventes

Se puede realizar internamente en columnas de destilación o en empresas externas especializadas que tratan el disolvente y lo devuelven a la empresa purificado. Éste suele ser el caso más frecuente para todos o la mayor parte de los disolventes, ya que la propia discontinuidad del proceso en QFO no permite siempre la rentabilidad de unidades propias de destilación y/o rectificación.

Recuperación de calor y frío

En este sector son habituales los intercambiadores de frío y calor y torres adiabáticas, para recuperar parte de la energía consumida. Si se utilizan gases licuados como sistema de enfriamiento, se suele derivar a una torre adiabática el gas emitido tanto por las frigorías que puede intercambiar como para evitar nubes de condensación o arrastres de vapores.

Reciclaje de ácidos y álcalis

Su reciclado es muy aconsejable tanto por economía ambiental como para evitar la aparición de sales en las aguas residuales al tener que neutralizarlas al final del proceso, con el consiguiente problema de eliminación posterior de esas sales. Se reciclan por recogida en Scrubbers si son gases y evacuado de las aguas cuando llegan a proximidad de su saturación,

o por recogida selectiva y reutilización en otros procesos. En ocasiones su pureza permite su comercialización como soluciones de diversas concentraciones.

2.2. PROCESOS DESTACADOS DEL SECTOR QFO

De nuevo la complejidad del sector hace que la relación de los procesos utilizados para obtener los miles de productos, sea un compendio general de química, por lo que nos limitamos a enunciar los procesos de mayor interés y nos referimos otra vez a la posibilidad de que en la misma planta y para el mismo producto se realicen varias de estas operaciones y especialmente al carácter multipropósito de las fábricas del sector. No hay un orden especial en las operaciones unitarias ya que cada proceso de fabricación es específico y combina distintas operaciones unitarias.

Repasaremos después los procesos desarrollados de forma preferente en cada subsector definiendo sus aspectos destacables.

Las materias de partida usados para la fabricación/producción de productos como colorantes, productos farmacéuticos o biocidas se llaman intermedios y se preparan a escala industrial a partir de materias primas básicas orgánicas, normalmente aromáticas, mediante un número limitado de varios procedimientos químicos, los llamados procesos unitarios. El número de procedimientos físicos aplicados se limita de una forma similar a las denominadas operaciones unitarias.

Los principales procesos y operaciones unitarias se pueden observar en la Tabla 2.7.

Normalmente, el camino para conseguir el producto deseado a partir de las primeras materias incluye varios procesos unitarios y habitualmente también incluye varias operaciones unitarias (etapas físicas de purificación). El número de etapas físicas utilizadas (operaciones unitarias) es reducido y se limita a: destilación, condensación, precipitación, recristalización y separación de fases.

| Proceso químico | Operación unitaria |
|--|---------------------------------------|
| Acilación | Absorción |
| Adición | Adsorción |
| Alquilación | Carga de reactores y disolventes |
| Carboxilación | Condensación |
| Carboximetilación | Cristalización |
| Condensación | Descarga |
| Diazotación y modificación del grupo diazo | Destilación |
| Esterificación | Electrodiálisis |
| Halogenación | Extracción |
| Nitración | Filtración |
| Oxidación | Inertización |
| Reducción | Lavado |
| Sulfitación | Molido |
| Sustitución | Secado (atomización, liofilización..) |
| Sulfonación | Separación de fases |

Tabla 2.7. Principales procesos químicos y operaciones unitarias utilizados en la Química Fina Orgánica

En la tabla 2.8 se agrupan los procesos más comunes con las principales reacciones que intervienen en ellos.

Las principales reacciones del sector de QFO se pueden agrupar también según la interfase de reacción, como se puede observar en la Tabla 2.9.

| Proceso | Reacciones |
|--|--|
| Adición de hidrógeno | Reducción Hidrogenación Descarboxilación |
| Adición de oxígeno | Oxidación, Esterificación, Hidrólisis Carboxilación Biotransformación |
| Adición de nitrógeno | Aminación Amonólisis Nitritación Nitración Diazotación/ Diazoación Azoación Formación de hidrazone Cianación Reacción de Mannich |
| Adición de azufre | Tiolación Tioamidación Sulfonación |
| Formación de enlaces C-C | Alquilación Acilación (incl. Friedel Crafts) Condensación (incl. Claisen, Wittig, etc.) Carboxilación Cianación |
| Formación de enlaces C-Halógeno | Cl, Br, I, F, (reacciones, X ₂ , HX, N-halogenados) |
| Organometálicos y otros no especificados | Reactivos de Grignard Derivados del Boro Compuestos químicos con Si, Ti, Fe, etc. |

Tabla 2.8. Principales procesos y reacciones implicadas

| Interfase | Caracterización |
|-----------------|---|
| GAS-GAS | Oxidación, hidrogenación, deshidratación, condensación, isomerización |
| GAS-LÍQUIDO | Humidificación, absorción, destilación |
| GAS-SÓLIDO | Lecho fijo, lecho móvil, lecho fluido, sublimación, deshidratación |
| LÍQUIDO-LÍQUIDO | Extracción (incluidos fluidos supercríticos), reacciones catalizadas PTC, diálisis, separación de membranas |
| SÓLIDO-LÍQUIDO | Adsorción, intercambio iónico, secado, lixiviación, extracción (ej. de un absorbente, de un producto natural) |
| SÓLIDO-SÓLIDO | Molido |

Tabla 2.9. Reacciones del sector QFO según la interfase de reacción

2.2.1. Ejemplos de procesos unitarios en el sector QFO

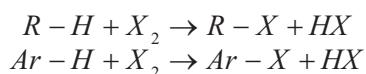
2.2.1.1. Proceso de síntesis: halogenación

La halogenación es uno de los procesos más importantes y versátiles en la química. La cloración es la reacción de halogenación más importante en el ámbito industrial, debido a la menor reactividad y mayor precio de las bromaciones, yodaciones y fluoraciones.

Las cadenas laterales alquil-aromáticas cloradas, particularmente las basadas en el tolueno y el xileno, así como los núcleos aromáticos halogenados, tienen una posición excepcional en el sector QFO, por su papel de intermedios químicos en la producción de prácticamente todos los productos, incluyendo colorantes, plásticos, principios activos farmacéuticos, fragancias y aromas, pesticidas, catalizadores y inhibidores.

La bromación es una pieza clave en la química de la antraquinona y en la producción de retardantes de llama orgánicos.

El proceso de halogenación consiste en introducir átomos halogenados en moléculas orgánicas por adición o sustitución. A escala industrial tienen mayor importancia las sustituciones de núcleos aromáticos y la sustitución de alifatos. En ambos casos, el hidrógeno es reemplazado por el halógeno (X), creándose el correspondiente haluro de hidrógeno, tal como se puede ver en las siguientes reacciones:



Ambas reacciones son exotérmicas pero la sustitución alifática sigue un mecanismo radical en cadena, iniciado por luz ultravioleta (irradiación con lámparas de vapor de mercurio), mientras que la halogenación de núcleos aromáticos se basa en un mecanismo electrófilo ayudado por catalizadores de Friedel-Crafts (p.ej. ácidos de Lewis como el FeCl_3 , AlCl_3 ...)

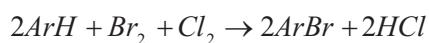
Normalmente se obtiene una mezcla de isómeros y/o compuestos con diferente grado de halogenación y no se pueden suprimir completamente las reacciones paralelas que siguen mecanismos alternativos. La mezcla de productos depende de la proporción aromático/halógeno, las condiciones de reacción y el catalizador elegido.

Actualmente se utilizan un amplio rango de disolventes acuosos y orgánicos, siendo especialmente recomendados para las halogenaciones el tetraclorometano, tetracloroetano, diclorobenceno y triclorobenceno.

Se puede utilizar como agente clorante el fosgeno, el oxicloruro de fósforo, tricloruro de fósforo, cloruro de tionilo, etc. En España lo normal es que este proceso no se realice con fosgeno.

En la Tabla 2.10 se detallan las ventajas y desventajas de algunos de los agentes clorantes.

El bromo es más eficaz usado en reacciones de sustitución aromática si este es generado *in situ* del bromuro de hidrógeno usando cloro, tal como se muestra en la siguiente reacción:



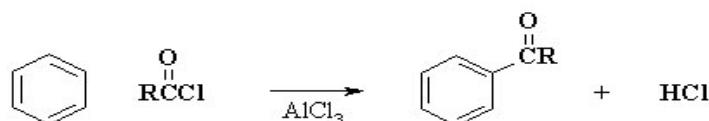
Otra cuestión es el uso de alcohol como disolvente para producir un bromuro de alquilo económicamente aceptable por la reacción del subproducto HBr con el alcohol. Normalmente se utiliza metanol como disolvente ya que se obtiene bromuro de metilo que se puede comercializar como fumigante.

| Agente halogenante | Ventajas | Desventajas |
|--|---|---|
| Cloro y bromo | Se generan corrientes gaseosas de sustancias fácilmente recuperables | Es muy peligroso y requiere condiciones especiales de almacenamiento y manipulación. |
| Yodo | No necesita condiciones especiales de manipulación y almacenado | Requiere condiciones especiales en la carga de reactores |
| Cloruro de tionilo | Forma gases que se pueden separar fácilmente de la mezcla. El exceso de Cloruro de tionilo se elimina fácilmente por destilación | Puede reaccionar violentamente con agua, alcoholes y otros productos, desprendiendo clorhidrato. |
| Dicloruro de carbonilo (fosgено) | Pocas impurezas en la síntesis | Producto muy peligroso y tóxico para operarios y con alto impacto ambiental en caso de emisión |
| Cloruro de aluminio | No requiere especiales condiciones de almacenamiento y manipulación. Hay sustancias que solo reaccionan con este agente | Emite vapores en contacto con humedad. Genera efluentes ácidos con sales de aluminio La carga a reactor requiere equipos especiales |
| Oxicloruro de fósforo Tricloruro de fósforo | Reaccionan muy bien con el agua | Son tóxicos y corrosivos. |
| Haluros de hidrógeno | Como se encuentran disponibles en disolución acuosa, generan menos emisiones gaseosas para separar | Requieren condiciones de almacenamiento y manipulación adecuadas. |

Tabla 2.10. Relación de agentes halogenantes (B&B Asesores)

2.2.1.2. Proceso de acilación de Friedel-Crafts

La acilación de Friedel-Crafts es un importante método de síntesis ampliamente utilizado en la industria para la creación de enlaces C-C entre anillos aromáticos y grupos acilo ($R-CO-$). La reacción conduce a cetonas alquilares y se lleva a cabo en presencia de un ácido de Lewis como catalizador, siendo el tricloruro de aluminio el más usado, y utilizando como agente acilante un haluro de acilo (también pueden usarse anhídridos de ácido o ácidos carboxílicos):



Las cetonas aromáticas obtenidas pueden ser la base de la obtención de otros productos orgánicos, como alcoholes secundarios por reacción con reactivos de Grignard, el paso de acilo a alquilo (la alquilación de Friedel-Crafts directa de cadenas más largas que el etilo no da buen rendimiento, y se forman mezclas) por reducción de Clemmensen o de Wolf-Kishner.

Equipos y modo de operación

La acilación de Friedel-Crafts se lleva a cabo usando un soporte de disolventes clorados prácticamente inmiscibles en agua y de elevado punto de ebullición, como por ejemplo, el monoclorobenceno o el diclorobenceno (ortho, meta o para).

El disolvente se carga en el reactor mediante bomba de vacío, enviando los vapores de disolvente producidos a un scrubber en el que se lavan los gases con agua y solución de hidróxido sódico. También pueden usarse otro tipo de bombas (de membrana principalmente), para la carga del disolvente. En este caso se evita la evaporación debida a la aplicación de vacío y el consecuente lavado de gases durante esta operación.

A continuación del disolvente se carga el reactivo y luego el catalizador, usando un adiconador de sólidos conectado a la boca de hombre del reactor. Por último se carga el otro reactivo, mediante bomba si es líquido o con adiconador de sólidos en caso de ser sólido.

El reactor debe ser vitrificado y equipado con condensadores (intercambiadores) refrigerados con aceite de poca viscosidad e inerte con el agua. También se requiere una camisa que permita la refrigeración, pues la reacción es exotérmica, así como la hidrólisis, y se requiere una temperatura controlada. La reacción es rápida y el tiempo que se emplea está en relación directa con la capacidad de extraer calor del sistema.

Finalmente se hidroliza el complejo cetona/catalizador, y se obtiene el producto final en la fase orgánica (se requieren 4.000 kg de agua para romper el complejo con 700 kg de catalizador), siendo importante la separación del catalizador.

A continuación se separan las fases acuosa y orgánica, inmiscibles. De la fase orgánica se extrae el producto por destilación del disolvente o por recristalización y posterior centrifugación. Finalmente el producto húmedo se seca al vacío.

2.2.1.3. Proceso biológico: fermentación

La fermentación es un proceso de obtención de materias primas por crecimiento de microorganismos u otras formas biológicas, con aumento de su masa y obteniendo el producto deseado por extracción y purificación posterior.

El microorganismo crece rápidamente en un medio nutriente de bajo coste aumentando su masa y produciendo gran cantidad del metabolito buscado que puede ser el resultado de la transformación primaria del medio durante la fase de crecimiento (ácido láctico, dextrosa, etanol, etc.) o se produce al alcanzar la fase estacionaria de la fermentación (la mayoría de los antibióticos) o el producto buscado está en el mismo organismo (genes o anticuerpos monoclonales). Esto diferencia los tiempos de crecimiento y la forma de manipulación de la fermentación y de los productos obtenidos de ella. El resultado de la fermentación y final purificación puede ser utilizado directamente o ser un intermedio para la síntesis posterior del producto comercial.

La fermentación se utiliza en el campo farmacéutico y de alimentación como base para obtener suplementos nutricionales o materias primas de medicamentos, como aminoácidos, vitaminas, glúcidos, antibióticos, antineoplásicos, ácido láctico, esteroides y antifúngicos y en la fabricación de lactonas para aromas. Recientes avances en el campo de la fermentación incluyen los crecimientos de organismos o células «infectados» con genes recombinantes que pueden a su vez dar lugar a importantes usos farmacéuticos.

Las fases de una fermentación dependen de si el producto buscado se obtiene en la fase primaria o estacionaria de la fermentación, pero se pueden resumir en:

- Selección de la cepa del microorganismo a utilizar.
- Conservación de esa cepa de alto valor productivo.
- Preparación del medio de cultivo.
- Incubación a escala de laboratorio de ese organismo seleccionado para preparar el inóculo, conteniendo un número importante de células.

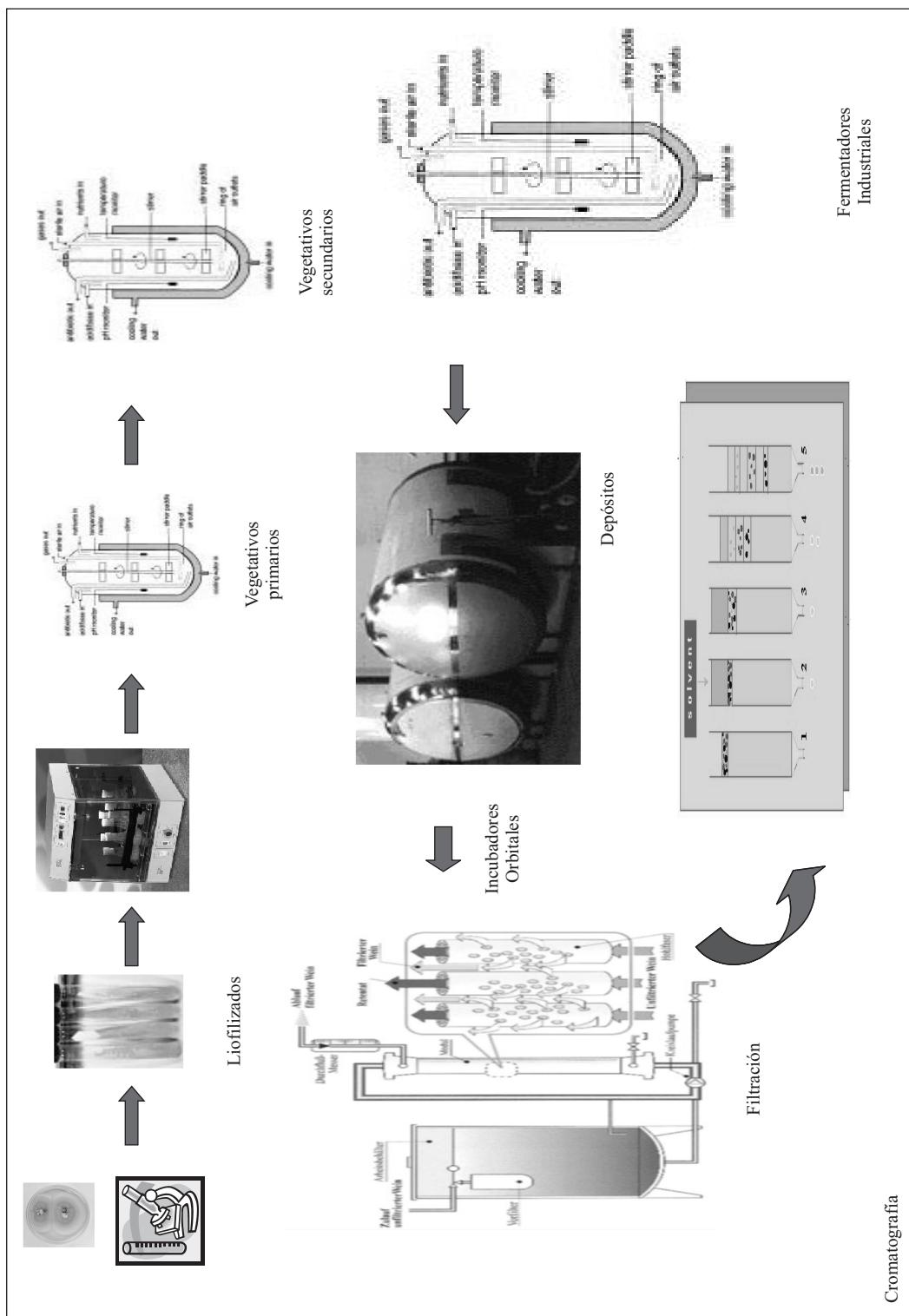


Figura 2.7. Esquema del proceso de fermentación

- Inoculación de uno o dos fermentadores, germinadores, de tamaño reducido para un crecimiento vegetativo.
- Inoculación del fermentador de producción, ya de gran volumen, 100.000 /200.000 l.
- Separación del caldo de fermentación de los residuos celulares.
- Extracción del principio activo buscado.
- Purificación para separar los restos de nutrientes, células y otras impurezas.
- Preparación final del principio activo, por concentración o dilución, o secado.

Proceso de fermentación

Los diferentes productos fabricados condicionan el tipo de instalación requerida; así las precauciones frente a la contaminación en una instalación para fabricar ácido láctico de corta estancia en el fermentador y autoprotegido frente a crecimientos anómalos por la acidez del medio, no es comparable a la permanencia durante una semana en el fermentador de procesos de fabricación de antibióticos, fácilmente susceptibles de contaminación por hongos o virus.

Durante la fermentación hay unas características comunes que deben ser vigiladas:

- Contaminación externa por otros gérmenes oportunistas o por virus o priones. Esto obliga a esterilizaciones de los equipos, con la problemática de su gran tamaño y a manipulación aséptica del proceso para impedir contaminaciones.
- Agitación de la masa, normalmente densa, formada por las células creciendo y que llegan a formar una masa espesa de difícil movimiento si se trata de fermentación de hongos formadores de micelio, como los penicilánicos. Esta agitación es importante para mantener la temperatura controlada y la cantidad de oxígeno requerida en todas las zonas del fermentador. Obliga a unos motores potentes y a un gran consumo de energía. La fermentación requiere:
 - Continuo aporte de oxígeno en las fermentaciones aerobias y control de los gases emitidos y de su olor.
 - Continuo control de la temperatura óptima de fermentación, con disipación del calor emitido por el metabolismo celular.
 - Continua alimentación del fermentador con los nutrientes que se consumen durante el proceso de crecimiento celular. Dependiendo de ese aporte o del control de los productos del metabolismo celular se pueden obtener distintos productos finales.
 - Continuo control de las condiciones del proceso monitorizándolo para asegurar los rendimientos esperados.

Selección de la cepa del microorganismo y conservación de la cepa de alto valor productivo

La selección del microorganismo inicial es un proceso realizado en el laboratorio de la industria fermentadora, durante la que se buscan las cepas capaces de dar el mayor rendimiento fermentativo tanto por pureza como por economía o de consumo o de cantidad de producto obtenido. Esta selección se suele realizar en el sector por selección natural (directa o frente a estrés) de los organismos más adecuados o, excepcionalmente, por ingeniería genética, pero en ese caso existen regulaciones como la Directiva CEE 2309/93 y otras relacionadas, para controlar el riesgo de impacto ambiental, en su amplio sentido, que pudieran producir los organismos genéticamente modificados, OMGs.

Los microorganismos utilizados en la fermentación para los distintos productos son bien conocidos, pero disponer de la cepa de alto valor productivo es lo que permite industrializar el proceso y su conservación, normalmente liofilizándola, además de un continuo trabajo de selección de las mejores cepas productoras es lo que hace que la fermentación obtenga rendi-

mientos notablemente mejores cada año. Es una característica del sector fermentador que se mantenga un grupo técnico de investigación constante para la selección de cepas.

Preparación del medio de cultivo

Dado el gran volumen de nutrientes utilizados es fundamental que los nutrientes sean relativamente baratos y su logística y almacenado, por su tamaño, ocupa un espacio importante. Suelen mantenerse en silos y tanques próximos a los fermentadores principales. Son aceites, hidrolizados de almidón y líquidos residuales de la industria alimenticia como el procedente del maíz, *corn steep liquor*, y otros nutrientes o catalizadores de determinadas reacciones preferentes durante la fermentación.

Incubación del microorganismo a escala laboratorio

En el laboratorio se incuba, en pequeñas porciones, el organismo seleccionado en un incubador con un medio de cultivo que acelera el crecimiento. Con ello se prepara un inóculo muy concentrado en microorganismos.

Inoculación y fermentación vegetativa

Con el inóculo de alta concentración del organismo deseado, se inocula un fermentador de tamaño pequeño o medio que actúa como germinador consiguiendo una masa de gérmenes que servirá de inóculo del fermentador industrial. En algunas fermentaciones se inocula directamente el fermentador industrial o incluso se utiliza como inóculo parte del crecimiento anterior dejada en el mismo fermentador.

Fermentación industrial

Los fermentadores, de gran tamaño, se alimentan con el caldo nutriente apropiado y se siembran con el inóculo preparado en las cantidades adecuadas al proceso, o bien directamente para fermentaciones primarias o desde los germinadores para las fermentaciones de fase estacionaria. Durante la fermentación se mantienen las condiciones de aireación, temperatura, pH y nutrientes óptimas para ese proceso. La fermentación suele ser un proceso largo que va desde un día a varias semanas.

En general el consumo industrial importante es la energía para mantener la masa en constante agitación, lo que significa mover la masa celular y de nutrientes que se va densificando conforme aumenta el número de organismos, especialmente si se trata del micelio de hongos, como en el caso de la obtención de la penicilina, para obtener el nivel de aireación requerido y de temperatura.

También es importante el consumo de energía para esterilizar los equipos y el consumo de agua tanto para este proceso de lavado y esterilización, realizado sobre grandes equipos que requieren volúmenes importantes, como por ser el agua el soporte del líquido nutriente. Los gases procedentes de la aireación de la masa contienen sustancias y olores que obligan a su tratamiento específico.

Separación del caldo y purificación

La gran cantidad de biomasa producida debe ser separada del caldo, donde se suele encontrar el producto de partida para obtener la materia prima objeto de la fermentación. Al finalizar el tiempo de fermentación adecuado para que el balance entre el constante crecimiento y muerte celular y la producción de la materia buscada, alcancen un valor económico.

óptimo, se interrumpe la fermentación y se separa la masa celular del caldo de fermentación. Este proceso se suele hacer por filtración o por centrifugación. Si el producto buscado está en la masa celular se sigue un proceso de lisis de la membrana y recuperación del material que sigue de forma parecida a la recuperación desde el caldo en la primera separación celular, con procesos de filtración.

A la primera separación del caldo de cultivo y la masa celular, siguen diversos sistemas de filtración purificante con filtraciones a vacío, ultrafiltraciones, separación por columna cromatográfica, permeación a contracorriente, etc., normalmente combinando varias de estas técnicas hasta obtener un líquido claro que pasa a un sistema de concentración y separación del material deseado. Se genera en este proceso separador distintas cantidades de biomasa y subproductos que deben ser eliminados garantizando la ausencia de actividad celular y de actividad del producto (actividad antibiótica, hormonal, etc.) por debajo del 99,99%. Esta inactivación puede iniciarse ya en el propio fermentador. La biomasa y subproductos sólidos inactivos separados, se eliminan por deposición, incineración o valorización, dependiendo de sus características.

Extracción del material buscado

Los líquidos separados y conteniendo el material activo, se tratan para extraer el producto con la pureza requerida. Dependiendo del producto buscado son muy variadas las técnicas de extracción utilizadas, desde simples precipitaciones por cambios del pH para las fermentaciones primarias a complicadas purificaciones con columnas intercambiadoras de iones o ultrafiltraciones en condiciones especiales.

Las técnicas habituales son la extracción con disolventes, la precipitación directa, la permeación por membranas de ultrafiltración y la adsorción en columnas cromatográficas. En esta fase es común utilizar cambios de disolvente extrayendo del líquido acuoso el principio activo en otro disolvente apropiado para luego precipitarlo por nuevos cambios de disolvente. Finalmente se concentran los líquidos pudiendo emplear recirculación a través de ósmosis inversa para cristalizar el producto desde el fluido o se seca a vacío desde los líquidos concentrados.

Obtención final del producto activo

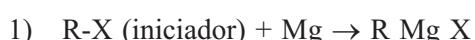
El producto activo final de una fermentación puede ser desde un líquido purificado (glúcidos, ácido láctico) hasta el principio activo cristalizado o de ese líquido (vitaminas, penicilina) o por transformación (6-APA, 7-ACA).

Son muchas las técnicas de obtención final del objeto de la fermentación a partir del líquido purificado en las etapas descritas anteriormente, o a partir del sólido (en el caso de buscar materiales intracelulares), pudiendo emplearse cualquiera de los métodos habituales en química fina.

Suelen utilizarse disolventes o para cristalizar o como método de simplificar el secado. La industria farmacéutica recurre a disolventes Clase 3 por su menor toxicidad.

2.2.1.4. Proceso mediante reacción de Grignard

La reacción de Grignard es un método bien conocido y ampliamente utilizado para la creación de enlaces C-C activando el carácter nucleofílico de un radical alquílico que a su vez podrá reaccionar con centros electrófilos.



- 2) $R \text{ Mg X} + R'X' \rightarrow R' \text{ Mg X}'$
- 3) $R' \text{ Mg X}' + R''R'''CO \rightarrow R'R''R'''COH$

La elevada reactividad de estos compuestos exige una serie de precauciones a tener en cuenta en las diferentes etapas del proceso:

1. *Inertización del Equipo*

- a. Para cada proceso existirá un protocolo de inertización del equipo que evite la presencia de oxígeno durante el proceso. Esto se consigue con ciclos de vacío y ligera presurización con gases inertes, típicamente N₂. Durante todo el proceso se mantendrá una corriente de N₂ que asegure la correcta inertización del equipo.
- b. Deben redactarse los protocolos de limpieza y secado del equipo que aseguren que en ninguna parte del mismo queden restos de agua que podría reaccionar con los reactivos del proceso.

2. *Refrigeración*

- a. El sistema de refrigeración del equipo debe asegurar que el fluido refrigerante no reaccione con el medio de reacción. Esto se consigue de dos formas posibles:
 - i. Sistemas de refrigeración basándose en agua con presiones de diseño superiores a la presión de servicio y elementos de protección de sobrepresiones.
 - ii. Sistemas de refrigeración basados en fluidos inertes.
- b. Emisiones a la atmósfera. El sistema de reacción debe tener un sistema postcondensador auxiliar al refrigerante principal que evite emisiones a la atmósfera.

3. *Agitación e Instrumentación*

- a. El diseño del agitador deberá permitir agitar igualmente pequeños volúmenes como todo el reactor igualmente la disposición de las sondas de temperatura deberá ser capaz de reflejar la lectura de la temperatura a volúmenes mínimos y a plena carga. Es importante la lectura de temperatura en los momentos iniciales del proceso.

4. *Disolventes*

- a. Los disolventes de la reacción de Grignard son típicamente éteres apróticos que por una parte estabilizan los compuestos organometálicos formados y por otra evitan su hidrólisis al ser apróticos. No obstante suelen tener una gran volatilidad y suelen ser inflamables.
- b. Para su manipulación se tendrá en cuenta:
 - i. Inertización del equipo.
 - ii. Conexión equipotencial de los recipientes.
 - iii. Análisis de contenido en agua. Es importante que todos los reactivos e instalaciones estén exentos de agua que pudiera reaccionar con los reactivos del proceso.

5. *Reactividad del Mg y sus compuestos*

- a. Carga de Materiales. Típicamente el magnesio es cargado al reactor estando éste vacío, seco e inertizado. Posteriormente se cargará el disolvente y se conectarán el sistema de agitación del reactor que asegurará una buena dispersión de Mg (usualmente limaduras aunque puede presentar otras formas) en el disolvente.
- b. Inicio de la reacción. La reacción de Grignard requiere en la mayoría de los casos de una activación que asegura la reactividad posterior del proceso. Este inicio de reacción se consigue mediante diferentes técnicas y una de las más usuales es la formación de un reactivo de Grignard con un haluro de alquilo, típicamente bromuro de etilo, aunque pueden añadirse cantidades del haluro de alquilo que intervendrá en el proceso y añadir cantidades catalíticas de I₂, HCl u otros iniciadores. Es muy importante asegurar la reacción del magnesio con los iniciadores antes de continuar con el proceso. Esta operación debe ser supervisada por operarios expertos y contrastada con la instrumentación del equipo (sonda de temperatura). En ningún caso se continuará el proceso sin observarse el inicio de la reacción.
- c. Adición de R-X. Una vez iniciada la reacción, ésta continúa con la adición del reactivo R-X que formará el compuesto organomagnésico de interés: R-Mg-X (o más exactamente: R₂-Mg-X₂ Disolvente). La adición progresará observando una exotermia de reacción que permite mantener el contenido del reactor a reflujo si fuera el requerimiento de proceso o bien este se deberá enfriar para controlar la temperatura de proceso. Es aconsejable por razones de seguridad mantener la adición en condiciones de reflujo.
- d. Adición del Electrófilo. Una vez formado el compuesto organomagnésico, el proceso continúa con la adición del electrófilo correspondiente. Esta adición es igualmente exotérmica y debe dotarse al equipo de un control de temperatura que asegure una monitorización de la temperatura del proceso.

6. *Work-up*

- a. El proceso seguirá con el tiempo necesario de reacción para después efectuar el tratamiento de la masa de reacción. Según el proceso puede requerirse:
 - i. Destilación parcial del disolvente. Suele ser necesario eliminar parte del disolvente. Se debe asegurar que en el proceso de destilación no se someterá a una destilación total del disolvente.
 - ii. Hidrólisis. Finalizado el proceso es necesaria una hidrólisis que según los casos puede ser con soluciones acuosas de HCl, NH₄Cl, etc. Las hidrólisis son exotérmicas y debe controlarse la temperatura mediante el sistema de refrigeración del reactor.
 - iii. Precipitación. En el caso de que el producto de interés precipite se mantendrá enfriando de manera que se produzca la cristalización.
 - iv. Filtración. Se empleará un método de separación sólido-líquido en condiciones de inertización.
 - v. Otros. Según los casos se pueden aplicar otros métodos de aislamiento del producto ya sea mediante extracciones, destilaciones, etc.

Esquema de un proceso típico de reacción de Grignard:

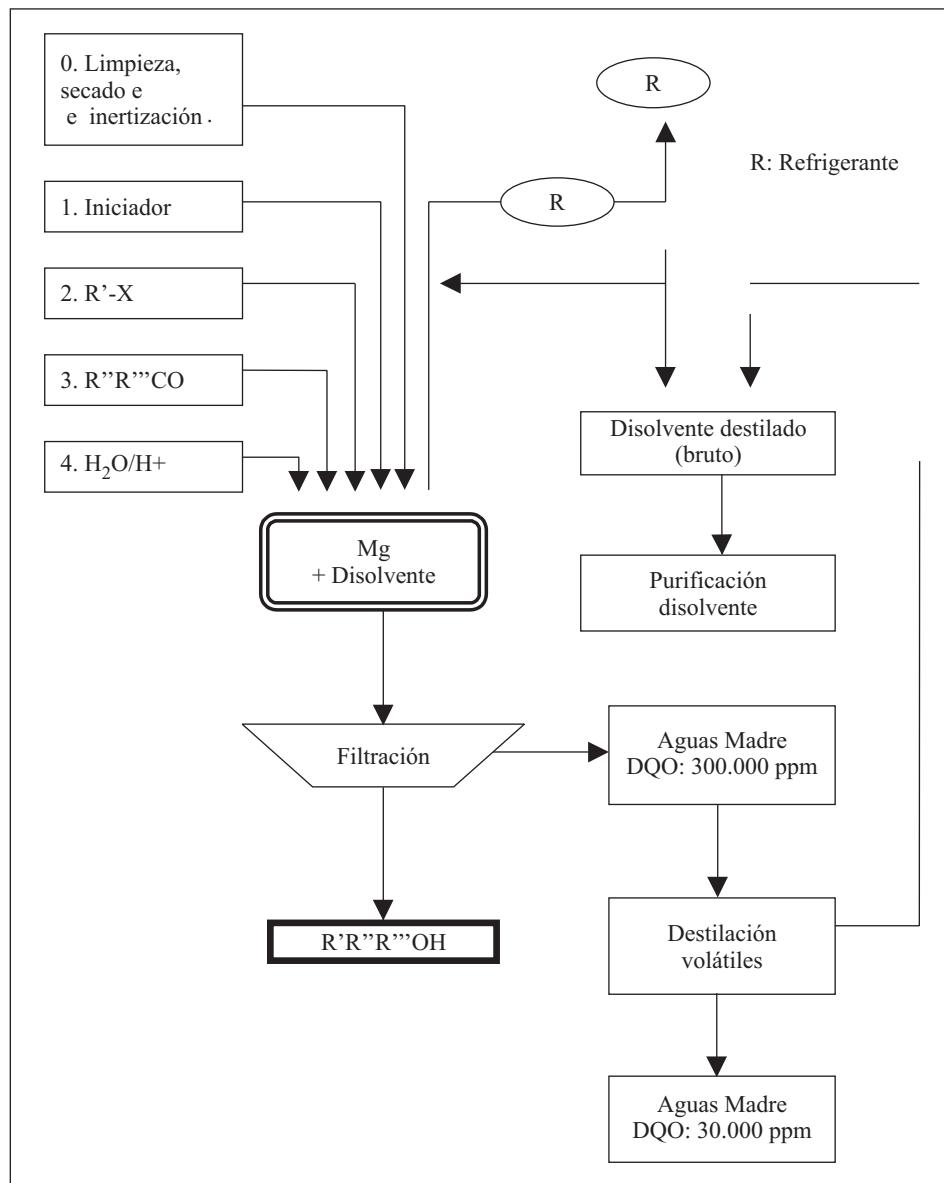


Figura 2.8. Proceso típico de la reacción de Grignard

2.2.2. Operaciones más significativas en QFO

Las operaciones más representativas de las realizadas en el sector QFO las podemos agrupar como:

- Manejo de materiales
- Molido, granulación, homogeneizado, envasado, tamizado
- Secado, atomizado, liofilizado
- Extracción
- Destilación
- Sublimación
- Destilación fraccionada
- Cristalización

- Adsorción (intercambiadores iónicos)
- Otros procesos
- Laboratorios de I+D y de Análisis y Control
- Almacenamiento
- Mantenimiento y Servicios auxiliares

La Tabla 2.11 agrupa una referencia de operaciones destacadas del sector QFO agrupadas por procesos:

| Procesos | Operaciones unitarias |
|---------------|--|
| Reacción | Inertización |
| | Aplicación vacío |
| | Aplicación presión |
| | Carga materias primas, reactivos y disolventes |
| | Calentamiento del reactor |
| | Enfriamiento del reactor |
| | Reacción a presión |
| Work-up | Destilación de disolventes con vacío o a presión atmosférica. |
| | Reflujo a Presión atmosférica o con vacío. |
| | Aplicación vacío |
| | Aplicación presión |
| Aislamiento | Destilación de los disolventes a presión atmosférica o con vacío |
| | Hidrólisis. |
| | Lavado sólidos |
| | Separación de fases inmiscibles. |
| Acabado final | Centrifugación |
| | Filtración |
| | Secado |
| | Tamizado |
| | Molido |
| | Micronización |
| | Homogeneización |

Tabla 2.11. Operaciones destacadas en el sector QFO

2.2.3. Procesos y técnicas aplicadas en el subsector QFO Farmacéutica

En las empresas de este subsector se definen unas áreas críticas que son aquellas en las que se realizan etapas del proceso en las que los materiales, materias primas o productos se encuentran expuestos a condiciones ambientales que pueden perjudicar la calidad o los atributos del producto final y que obligan a cumplir con estrictas condiciones ambientales. En estas zonas se depura el aire por filtración absoluta (filtros HEPA) para evitar contaminaciones cruzadas entre productos o del exterior al producto.

Los principales procesos de fabricación de medicamentos de base son:

- Síntesis: procesos que consisten en adicionar a un reactor sustancias que reaccionan entre sí formando un nuevo producto. Pueden ser reacciones químicas de adición (halogenaciones, hidrogenaciones,...) o de sustitución (sustitución de unos átomos por otros en procesos como las halogenaciones, sulfonaciones...) o cualquier otro proceso químico general. La síntesis química es la forma más extendida de obtención de principios farmacéuticos activos. Es asimilable a la síntesis general del sector QFO tanto en las tecnologías como en las operaciones.

- Fermentaciones: reacciones posteriores a la maduración de microorganismos o procesos de Biotecnología similares.
- Procesos enzimáticos: utilizando enzimas aislados o sistemas enzimáticos celulares, para hidrólisis o síntesis específicas.
- Purificación: procesos de eliminación que incluyen operaciones muy diferentes para separar impurezas del producto esperado, para recuperar las sustancias adicionales del producto que no han reaccionado, para reducir emisiones o para preparar el producto final (extracción, lixiviado, destilación, precipitación, filtración, secado, adsorción, cristalización...).
- Extracciones: a partir de plantas o restos de animales para obtener productos que normalmente están sometidos a diferentes procesos de reacciones para cambiar moléculas, añadir o cambiar átomos o grupos y operaciones de acondicionado final. Se obtienen de diversas formas:
 - Ingredientes Activos Farmacéuticos obtenidos de plantas y de vegetales marinos, que se pueden utilizar directamente, previo molido o corte, o sirven para extraer sus principios activos y utilizar directamente estos extractos, o para manipularlos por transformación sintética en los API utilizables.
 - APIs de origen animal, obtenidos de animales enteros, glándulas, órganos, fluidos, o tejidos y que pueden utilizarse directamente, o bien utilizar sus extractos purificados o que son materia prima para la obtención del Ingrediente realmente Activo.
- Unidades de reciclaje y tratamiento: por la regulación GMP se pueden reciclar los productos y las aguas de proceso para obtener los principios activos o intermedios contenidos, como segundas cosechas o reciclado de materias y recuperar para otras fases los envases en situaciones específicas y siempre con unos exigentes condicionantes que vienen descritos en la norma ICH Q7a y controlando continuamente a través de análisis la calidad de la sustancia reciclada. La recuperación de disolventes en este sector con plantas multipropósito y que utilizan diferentes disolventes, suele ser externa y sólo interna para los disolventes mayoritarios. Presenta un condicionante añadido de pureza de disolvente requerido que puede impedir o condicionar el reciclado para el mismo u otros procesos por cambiar el perfil de impurezas de la materia prima farmacéutica.
- Laboratorios de Investigación, I+D y de Control y Análisis: son instalaciones siempre presentes en el subsector, que realizan procesos similares a los de planta o complementarios, en laboratorio y repiten el uso de materiales similares a los de proceso y tienen un impacto ambiental parecido a escala menor.

Las principales operaciones en las fabricaciones de este subsector son:

- Manipulación de materiales: comprende operaciones de carga y descarga de materiales, toma de muestras y almacenamiento.
- Operaciones de separación y purificación de la sustancia: extracción, destilación, sublimación, destilación fraccionada, cristalización.
- Lavado de equipos, que producen aguas residuales que hay que reciclar, si es posible o tratar.
- Operaciones de I+D y de Análisis y Control: producen gran variedad de residuos en pequeñas cantidades que hay que gestionar.
- Operaciones de tratamiento del producto acabado: secado, atomizado, liofilizado, molido, granulación, homogeneizado, tamizado, envasado, entre otras.
- Mantenimiento y servicios auxiliares: comprende todas las operaciones auxiliares como las de combustión, refrigeración, tratamientos de agua, operaciones de mantenimiento de las instalaciones y equipos, etc.

2.2.4. Procesos y técnicas aplicadas en el subsector Explosivos

Los productos químicos explosivos se obtienen industrialmente por nitración siguiendo los procesos y operaciones unitarias que se enumeran a continuación:

- Purificación: separación líquido-líquido, separación sólido-líquido, secado, destilación.
- Tratamiento de gases residuales: absorción (*Scrubbing*).
- Tratamiento de ácidos residuales: destilación.
- Tratamiento de aguas residuales: neutralización, separación sólido-líquido.

2.2.4.1. Nitración

La nitración se define como la reacción entre un agente nitrante y un compuesto orgánico que resulta en uno o más grupos nitro (-NO₂) que se enlanzan con dicho compuesto. Como resultado, un grupo nitro sustituye un átomo de hidrógeno en el compuesto orgánico.

Desde el punto de vista químico se pueden definir los siguientes tipos de nitración:

1. Las C-Nitraciones consisten en la formación del compuesto nitrado con el grupo nitro enlazado a un carbono (-C-NO₂). Algunos antiguos explosivos militares como el TNT (no afectado por esta Guía) se sintetizan por esta vía.
2. Las O-Nitraciones resultan en compuestos llamados ésteres nítricos, con el grupo nitro enlazado a un átomo de oxígeno (-C-O-NO₂). Algunos de los más conocidos explosivos civiles como la nitroglicerina, el nitroglicol y la nitrocelulosa son también ésteres nítricos que están incluidos en este documento.
3. Las N-Nitraciones son principalmente la formación de nitraminas con el grupo nitro enlazado a un átomo de nitrógeno de un amina o amida (-C-N-NO₂). La mayoría de los explosivos militares modernos como el hexógeno (RDX), octógeno (HMX), etc. se obtienen mediante este tipo de nitración.

Los métodos de nitración suaves para sustratos con afinidad ácida incluyen el uso de pentóxido de dinitrógeno (N₂O₅) generado electrolíticamente como fuente de ión nitrito (NO₂⁻) que es el agente nitrante más efectivo. Sin embargo, en la actualidad, solo es viable este método en plantas a pequeña escala y por lo tanto, aún no se puede considerar de interés para la industria de los explosivos civiles.

La nitración indirecta, también puede ser llevada a cabo a través de diferentes procesos incluyendo la sustitución de un grupo amino por un grupo nitro por diazotación, pero este documento se centra en la sustitución directa, en la cual el agua es un subproducto de la reacción.

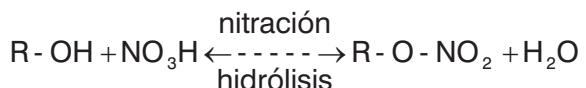
O-Nitración

La O-Nitración es la más común y simple de los métodos de nitración para producir ésteres nítricos consiste en hacer reaccionar alcoholes con ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico u óleum.

Las mezclas de ácido (normalmente conocidas como mezclas nitrantes, ácidos nitrantes o mezclas de ácidos) que contienen ácido nítrico y un ácido fuerte se usan como materia prima nitrante para la O-Nitración. El ácido fuerte es el catalizador que forma el ión nitroso NO²⁺ y actúa como agente deshidratante del medio de reacción.

El ácido sulfúrico es casi siempre el ácido fuerte que se usa industrialmente por su efectividad y su coste relativamente bajo. La operación de mezcla de los ácidos se lleva cabo en recipientes equipados con camisas refrigerantes y agitación para disipar la elevada entalpía de la mezcla.

La reacción es reversible mediante la hidrólisis típica de las reacciones de esterificación. El ácido sulfúrico promueve la hidrólisis del éster, pero el rendimiento de la hidrólisis no es significativo respecto a la esterificación.



Además de estas reacciones, también tienen lugar algunas reacciones de oxidación durante el proceso de nitración/esterificación. Estas reacciones no son significativas cuando la nitración de productos orgánicos como el glicerol o la celulosa se lleva a cabo a baja temperatura (0-20 °C) con la mezcla de ácidos para la obtención de explosivos.

Identificación de riesgos en el proceso de nitración

Control de la temperatura

Las nitraciones y en particular la O-Nitración son reacciones altamente exotérmicas y el calor de reacción varía según el compuesto orgánico que se nitra. La mayoría de nitraciones para la producción de explosivos se llevan a cabo a baja temperatura (0-20 °C) y como consecuencia el sistema de refrigeración es un elemento importante de las plantas de nitración. Los reactores para la nitración están siempre provistos de camisas refrigerantes y/o serpentines para obtener un área de intercambio máxima.

La temperatura de nitración tiene efectos considerables sobre la seguridad del proceso de nitración. El uso de altas temperaturas provoca que la reacción tenga lugar de forma violenta y en general, el peligro de explosión de un producto nitrado aumenta con la temperatura.

A altas temperaturas los subproductos y especialmente los relacionados con la reacción de oxidación se forman rápidamente. Las reacciones de oxidación se acompañan con la formación de dióxido de nitrógeno con el consecuente aumento de las emisiones de gases ácidos. Por esta razón, la temperatura debe ser mantenida lo más baja posible y especialmente en las etapas iniciales de la reacción. El límite de seguridad de la temperatura depende de la estructura química del compuesto que se nitra.

Separación de fases

En las nitraciones existen dos fases: una fase orgánica (líquida o sólida) y una fase ácida (con los agentes nitrantes no reaccionados). Se necesita una gran área interfacial entre las dos fases para facilitar la transferencia de los reactantes a la interfase y de los productos a la fase orgánica. Para conseguir grandes áreas interfaciales se usan reactores con fuerte agitación. Los reactores de nitración más recientes utilizan inyectores de bajo volumen que producen una intensa agitación sin la necesidad de partes móviles.

Cuando la reacción se completa, el contenido del reactor de nitración se transfiere a un separador. Para separar rápidamente la fase con el producto de la fase ácida «gastada» se utilizan separadores centrífugos. Una parte del ácido gastado se recicla mientras que el restante se destila en un proceso especial de destilación que se llama «denitración».

La separación rápida reduce enormemente la cantidad de materiales nitrados acumulados en la planta en todo momento. Además, la rápida separación y la refrigeración permiten que la fase con el producto sea rápidamente procesada para extraer el ácido nítrico disuelto, los NO_x, etc. Estas materias disueltas son precursoras de reacciones paralelas y causan inestabilidad en el producto explosivo.

Como consecuencia de lo expuesto, los decantadores o los separadores por gravedad han sido reemplazados por los separadores centrífugos en casi todas las plantas de nitración para fabricación de explosivos.

Purificación del producto

En las C-Nitraciones de compuestos aromáticos se detectan muchos subproductos, sin embargo, en el caso de las O-Nitraciones como la producción de nitroglicol y de nitrocelulosa, las reacciones tienen rendimientos muy elevados y apenas se generan subproductos. De todos modos, la fase que contiene el producto, debe ser intensamente lavada con agua y soluciones alcalinas para eliminar los ácidos y obtener el producto puro en la forma física requerida, como se muestra en el siguiente diagrama de flujo.

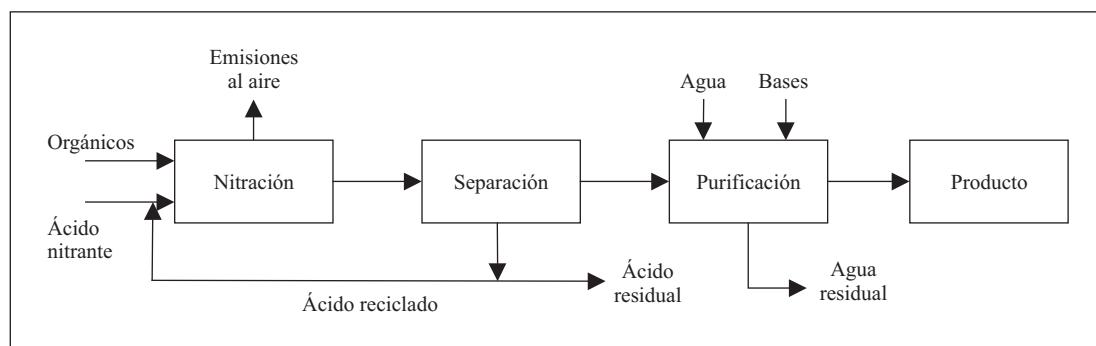


Figura 2.9. Diagrama de flujo de la o-nitración

La estabilidad de un explosivo se puede considerar como su capacidad para permanecer invariado durante un largo período de almacenamiento. La estabilidad es un problema de importancia capital en los esteres nítricos donde por su estructura existe el riesgo de que se hidrolice.

La pureza del producto nitrado reduce enormemente el riesgo de hidrólisis, por ello, es muy importante mantener el producto libre de impurezas (como residuos de ácidos nitrantes) que pueden provocar la descomposición. Por esta razón los procesos industriales de nitración están seguidos siempre de varias etapas con soluciones básicas fuertes o agua fresca para obtener los nitrocompuestos en la forma más pura.

La mayoría de los productos líquidos nitrados se lavan primero con agua y a continuación con solución de carbonato de sodio de la cual el producto final se separa como una fase orgánica.

Modo de operación

Las plantas de producción de explosivos nitrados han cambiado significativamente desde sus inicios. Las nitraciones por cargas que se utilizaban casi exclusivamente en las primeras décadas del siglo XX han sido sustituidas por unidades en continuo desde los 90, especialmente porque las plantas en continuo bien diseñadas ofrecen una mayor seguridad que es uno de los parámetros principales en la producción de explosivos.

Al mismo tiempo, la producción en continuo implica un descenso del consumo de energía, una reducción de las aguas residuales, menos mano de obra y menores gastos de operación. La capacidad de producción en las plantas de producción en continuo es más bien pequeña, normalmente se encuentran en un rango de 300 Kg/h hasta 800 Kg/h en las de producción de nitroglicol. Además, se utilizan tecnologías propias para asegurar el mínimo de producto en los sistemas de reacción.

Debido al elevado calor de reacción, Las reacciones fuera de control pueden ocurrir en los reactores industriales. Para minimizar este riesgo potencial, la composición de la carga ácida y de las condiciones de reacción debe ser cuidadosamente controlada. El objetivo es conseguir que el máximo de ácido nítrico reaccione en el reactor y que la mezcla de ácido gastado sea mayoritariamente ácido sulfúrico con agua.

2.2.5. Procesos y técnicas aplicadas en el Subsector Tensioactivos y Agentes de Superficie

La fabricación de tensioactivos se realiza a través de operaciones básicas de síntesis donde reaccionan dos sustancias, una con el grupo hidrofilico y la otra con la cadena hidrofóbica, para producir una nueva sustancia que será la molécula tensioactiva. Normalmente las etapas de fabricación en la que se hacen reaccionar las materias primas son pocas (una o dos normalmente) y el producto fabricado no suele requerir ninguna etapa sucesiva de purificación o de acondicionamiento.

La fabricación de la mayoría de los tensioactivos se realiza en reactores automatizados con controles continuos durante todo el proceso. Los casos más significativos son los de etoxilación-propilación y la sulfonación-sulfatación.

Tensioactivos no-iónicos

El grupo etoxilado se introduce por la reacción del óxido de etileno y una sustancia que contiene hidrógeno activo como alcoholes, fenoles grupos carboxi y aminas. En la etoxilación hay dos etapas:

- Una primera etapa de adición del óxido de etileno con la sustancia hidrofóbica para obtener una nueva molécula.
- Una segunda etapa de polimerización o de adición de otras moléculas de óxido de etileno.

Los catalizadores más comunes son: hidróxido potásico, hidróxido sódico, metóxido sódico, etóxido sódico, etc., y su uso depende de la sustancia hidrofóbica empleada. Las reacciones se realizan en procesos consecutivos discontinuos, completamente automatizados con amplias y estrictas medidas de seguridad.

Tensioactivos aniónicos

El grupo sulfonato o sulfato se introduce por reacción entre la sustancia orgánica hidrocarbonada y el agente sulfonante o sulfatante. Cuando se trata de los grupos mayoritarios, tales como los dodecilbencenos sulfonados o los alcoholes grasos etoxilados o no sulfatados, el agente sulfonante/sulfatante suele ser el trióxido de azufre, obtenido generalmente a través de una planta de conversión de trióxido de azufre a partir de azufre. Todas estas plantas operan en continuo con reactores automáticos y exclusivos para este tipo de reacciones. Hay diferentes tipos según se muestra en la tabla 2.12.

| Tensioactivos aniónicos | Proceso principal de fabricación |
|---|---|
| Jabones | Saponificación de aceites naturales y triglicéridos por neutralización de los ácidos grasos |
| Alquilbenceno sulfonado: • ABS • LABS | Sulfonación con SO_3 Neutralización: NaOH, TEA |
| Alcoholes y alcoholes etoxilados sulfatados | Sulfatación con SO_3 Neutralización |
| Alfa olefinas sulfonadas | Sulfonación con SO_3 Hidrólisis y neutralización |
| Derivados del Alquilsulfosuccínico | Reacción de anhídrido maleico con alcohol, alcohol etoxilato, amina... |
| Otros: Alquil éter carboxilato Alquil éter fosfato | Diferentes reacciones de los ácidos grasos |

Tabla 2.12. Tipos de tensioactivos aniónicos

También existen otros tipos de tensioactivos aniónicos como por ejemplo los tensioactivos fosfatados. Su producción es limitada en España.

Tensioactivos catiónicos

Se producen en grandes volúmenes en reactores multiuso.

| Tensioactivo catiónico | Procesos principales |
|---------------------------------------|--|
| Ésteres de alcanolamina cuaternizados | Reacción de ácidos grasos con alcanolaminas y agentes cuaternizantes |
| Sales de aminas | Reacción de Sales de aminas grasas con ácidos (ácido clorhídrico) |
| Amonio cuaternario | Reaccionan aminas grasas con agentes cuaternizantes |

Tabla 2.13. Tipos de tensioactivo catiónicos

Tensioactivos anfóteros

Se producen en grandes volúmenes en reactores multiuso.

Los más relevantes son los aminoácidos propiónicos, las alquildimetilbetaínas y las alquilamidobetaínas.

2.2.6. Procesos y técnicas aplicadas en el subsector Colorantes y Pigmentos

El principal cambio en la fabricación de colorantes o pigmentos orgánicos o inorgánicos son las materias primas, los diferentes aditivos y el estado físico en el que se adicionan durante el proceso. La producción de colorantes y pigmentos orgánicos se inicia con la preparación de las materias primas con los diferentes aditivos, disolventes orgánicos o plastificantes, en un reactor para la síntesis del colorante o pigmento intermedio o final, según especificaciones. El producto pasa a los tanques de filtrado donde, en el caso de los pigmentos, se adiciona agua u otros disolventes para el lavado. Finalmente, el producto se seca y se prepara como producto final.

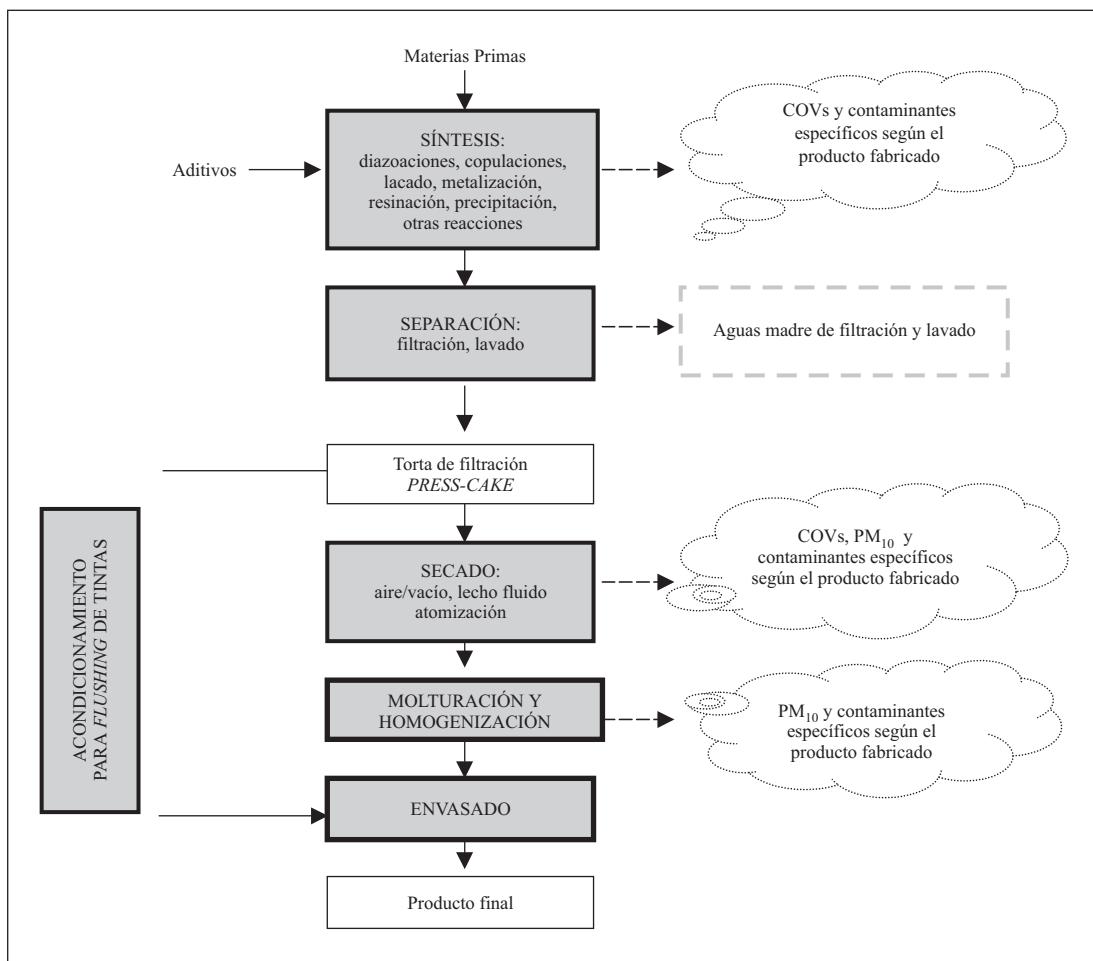


Figura 2.10. Diagrama de flujo para la fabricación de colorantes y pigmentos

Los colorantes y pigmentos se pueden clasificar según su estructura química o según su método de aplicación. Los productos comercialmente más importantes son los colorantes azo, antraquinonas, sulfuros, índigos, trifenilmetanos y ftalocianinas. A continuación, en la tabla 2.14, se muestra la clasificación de los colorantes según el método de aplicación.

También existen otros tipos de tensioactivos aniónicos como por ejemplo los tensioactivos fosfatados. Su producción es limitada en España.

| Método colorantes | Sustrato favorito | Principal estructura química | Solubilidad en agua |
|---------------------------------|---|--|--------------------------------------|
| Colorantes reactivos | Algodón | Azo, azo metalizados, ftalocianinas, antraquinonas | Solubles |
| Colorantes dispersos | Poliéster, fotografía electrónica | No-iónicos | Insolubles |
| Colorantes directos | Algodón, celulosa regenerada | Aniónicos, poliazo | Solubles |
| Colorantes de tina | Fibras de celulosa | Atraquinonas, índigos | Insolubles Soluble en leuco sales |
| Colorantes de azufre | Algodón | Sulfuros | Solubles |
| Colorantes catiónicos o básicos | Papel, poliacrilonitrilo, poliéster | Trifenilmetano | Soluble |
| Colorantes ácidos | Nylon, lana, seda, piel, papel, tintas de inyección | | Soluble |
| Disolventes colorantes | Plásticos, gasolina, ceras, aceites | Azo, antraquinona | Insolubles |

Tabla 2.14. Clasificación de colorantes según método de aplicación

Algunos pigmentos y colorantes orgánicos tienen la misma estructura química básica. La insolubilidad requerida para los pigmentos puede ser obtenida excluyendo los grupos solubles, formando sales insolubles, formando complejos metálicos y en particular incorporando grupos que reducen la solubilidad.

Reacciones de síntesis:

- Diazoaciones: son reacciones de síntesis donde se produce un colorante o pigmento añadiendo un grupo azo a aminas aromáticas para conseguir sales de diazonio.
- Copulaciones: son reacciones donde se une una sal de diazonio conseguida en la reacción de diazoación con fenoles y aminas.
- Lacado: es una operación específica de los pigmentos.
- Aditivos: productos añadidos para dar diferentes propiedades.

2.2.7. Procesos y técnicas aplicadas en el subsector de Fitofarmacéuticos y Biocidas

Los principales procesos utilizados en la fabricación de productos fitosanitarios podemos agruparlos en las siguientes categorías:

- Síntesis de la molécula: es un proceso o conjunto de procesos que consisten en hacer reaccionar sustancias químicas para obtener un compuesto nuevo. Generalmente se trata de reacciones de adición en la que a una molécula se le adiciona otra molécula o una parte de ella. Aunque la obtención del biocida puede ocurrir en una sola reacción lo habitual es que se requieran varias reacciones químicas consecutivas.
- Purificación: en el proceso de síntesis además del compuesto buscado se obtienen impurezas que es preciso eliminar, este paso es el que denominamos purificación. Dependiendo de la naturaleza química de los compuestos se utilizan distintas técnicas para separar las impurezas del producto esperado.
 - Destilación cuando se trata de eliminar disolventes.
 - Extracción para eliminar impurezas solubles en otros disolventes
 - Cristalización y filtración para purificar sustancias poco solubles

- Formulación y envasado: en esta fase se combinan los distintos principios activos junto con el excipiente y se procede a su envasado y etiquetado. Las presentaciones pueden ser muy variadas (en forma líquida, polvo, granulados, pastillas etc.).
- Recuperación de disolventes: los disolventes utilizados son purificados por destilación y reutilizados en el proceso, con ello se reduce su consumo y también los residuos generados
- Tratamiento de residuos: la fabricación de productos fitosanitarios implica la generación de residuos, a éstos se les realiza un tratamiento adecuado a la naturaleza de los mismos y se gestionan de forma apropiada.
- Control de calidad: todos los productos son sometidos a un estricto control de calidad que garantice la pureza de los compuestos. Esto se realiza en un laboratorio de calidad equipado con moderno instrumental analítico.
- Laboratorio I+D: en este laboratorio se realiza la optimización de los distintos procesos antes de implementar las mejoras en el proceso productivo.

2.2.8. Procesos y técnicas aplicadas en el subsector de Aromas y Fragancias

Además de los métodos tradicionales para la obtención de sustancias odoríferas tales como compresión, destilación, extracción (más recientemente con CO₂) maceración, etc. La principal fuente de sustancias odoríferas es a través de la síntesis orgánica.

Compresión

Solamente la corteza de los frutos hesperidios es suficientemente rica para poder exprimir sus esencias naturales. Una vez separada del fruto, la corteza se agujerea finamente y se comprime mecánicamente. El extracto obtenido se decanta y se filtra sobre papel mojado, con el fin de separar las partes acuosas de los aceites esenciales.

Este tratamiento en frío conviene particularmente a naranjas, limones y otros cítricos, cuyo aroma muy fresco no resistiría el calor.

Destilación

La destilación consiste en separar por evaporación los sólidos de los diferentes componentes volátiles de una mezcla. Se calienta dicha mezcla de agua y de vegetales aromáticos. El vapor de agua arrastra los elementos aromáticos hacia la columna de destilación, que una vez enfriados son recogidos. Por decantación el agua se separa de las sustancias aromáticas, resultando las llamadas esencias.

Extracción

La extracción mediante disolventes: puestos en contacto con la planta de la que se va a extraer el aceite, los disolventes se impregnan de materias aromáticas.

Tradicionalmente, esta técnica era practicada en frío con grasas animales. Se obtenían de esta forma pomadas o aceites aromáticos. Las grasas animales han sido reemplazadas por disolventes volátiles (etanol, metanol, tolueno, etc.) en caliente. Estos disolventes son eliminados por evaporación. Se consigue de esta manera una materia con consistencia de cera que se mezcla con alcohol. Posteriormente se calienta y se enfriá después, para separarlo de los compuestos vegetales y de las ceras que contiene. Una vez eliminado el alcohol por evaporación se obtiene el producto final.

Maceración

La maceración de flores en frío, es el método más antiguo utilizado para la obtención de perfumes. Esta técnica ha sido prácticamente abandonada. Se utilizan con flores muy frágiles

como la flor de azahar, el jazmín o los tuberos. Los pétalos, se disponen en una fina capa sobre una película de grasa animal dispuesta a su vez en una plancha de vidrio, llamada *châssis*. Cada 24 ó 48 horas (72 horas para los tuberos) se retiran minuciosamente los pétalos. Se repite varias veces estas operaciones hasta la saturación de las grasas. Una vez terminado el proceso, la pomada resultante cargada de aromas se rasca, lavándola a continuación con aguardiente de vino para obtener infusiones

Extracción mediante CO₂

Colocado bajo presión y a una temperatura inferior a 40 °C, el CO₂ pasa a estado líquido. Adquiere de esta forma las cualidades de un disolvente, aliadas a la fluididad de un gas. Gracias a esta técnica se pueden obtener extractos de una calidad olfativa, y de una pureza inigualable sin ningún resto de disolvente y sin utilizar altas temperaturas. Se puede hablar de extracción suave. El CO₂ permite conseguir sustancias aromáticas poco volátiles, como las que desprenden las especias por ejemplo, y más generalmente las de las materias primas secas, recalcitrantes a las técnicas de extracción tradicionales. El CO₂, reciclado en el interior del sistema no contamina: es un gas totalmente inofensivo que se puede liberar sin riesgos en la atmósfera.

Síntesis química

En estos momentos, es la tecnología de la síntesis la que aporta más recursos. A menudo en una composición, entre el 50 y 90% de los ingredientes provienen de productos sintéticos.

A los aromas vivos se les captura el aroma. Para captar un aroma, se seleccionan y valoran esmeradamente, diferentes extractos, mediante la cromatografía gaseosa y la espectrografía de masa. Se puede reconstruir la complejidad y la sutileza de un aroma acercándolo lo máximo posible a la naturaleza

Una vez que una nueva molécula ha sido seleccionada —después de uno o varios años de investigación— se ponen en marcha las técnicas para poder producir dicha molécula pura, estable y en grandes cantidades. El proceso de fabricación total puede ser más o menos largo, o más o menos complejo siendo cada vez motivo de un estudio concreto. Pueden ser necesarias una serie de operaciones (destilación, cristalización, etc.) para su purificación final.

Las síntesis más utilizadas son asimilables a las generales del sector QFO, tales como esterificaciones, oxidaciones, reducciones, alquilaciones, hidrogenaciones, etc.

La complejidad de cada reacción química así como el número de etapas sucesivas influyen sensiblemente en el coste de una materia prima y en el tiempo utilizado para su fabricación.

Además de la síntesis hay otros procesos en la fabricación de sustancias odoríferas que hay que considerar al igual que en el subsector farmacéutico:

- Purificación: proceso que consiste en separar impurezas del producto deseado, para recuperar las sustancias adicionales del producto que no han reaccionado, para reducir emisiones o para preparar el producto final mediante destilación o destilación fraccionada.
- Unidades de reciclaje y tratamiento: al igual que en el subsector de fabricantes de medicamentos de base, este subsector, también utiliza gran variedad de disolventes que se recuperan siempre que es posible externamente o internamente cuando se trata de disolventes muy mayoritarios. En algunos casos, la recuperación está condicionada por los requisitos de pureza de los diferentes procesos.
- Laboratorios de Investigación, I+D y de Control y Análisis: Son instalaciones siempre presentes en el subsector, que realizan procesos similares a los de planta o comple-

mentarios, en laboratorio y repiten el uso de materiales similares a los de proceso y tienen un impacto ambiental parecido a escala menor.

Las principales operaciones en las fabricaciones de este subsector coinciden con las descritas para el subsector de los fabricantes de materias primas farmacéuticas: manipulación de materiales, operaciones de separación y purificación de la sustancia, lavado de equipos, operaciones de I+D y de análisis y control, operaciones de tratamiento final de la materia prima, mantenimiento y servicios auxiliares, etc.

2.2.9. Procesos y técnicas aplicadas en los subsectores de Plastificantes, Retardantes de llama y otros

Los procesos aplicados en estos subsectores son similares a los generales de todo el sector de Química Fina Orgánica y utilizan las técnicas comunes, aunque el subsector de plastificantes incide preferentemente en las esterificaciones, en especial con radicales de cadena larga y el subsector de retardantes de llama utiliza compuestos bromados.

3. Consumos actuales y emisiones en el sector QFO

En un sector tan variado y con tan gran cantidad de productos no resulta posible relacionar consumos y emisiones para todos los productos y comparar tecnologías diferentes para realizar los mismos productos. Por ello efectuaremos una aproximación a los principales aspectos ambientales del sector QFO en conjunto y después a los aspectos ambientales destacados de cada subsector.

La principal problemática medioambiental del sector QFO reside en:

- Aguas residuales con alta concentración de compuestos orgánicos no degradables.
- Aguas residuales con alta carga salina.
- Emisiones a la atmósfera (principalmente COVs).
- Residuos (si bien un alto porcentaje es valorizable).
- Gran consumo de disolventes.

Otro de los aspectos ambientales que hay que considerar es la gran peligrosidad de muchas de las sustancias que intervienen en los procesos, muchas de ellas tóxicas para las personas y contaminantes del medio en caso de vertido incontrolado.

En general se puede afirmar que pueden emitirse cualquiera de los contaminantes del Anejo 3 de la Ley 16/2002 de Prevención y Control Integrados de la contaminación.

3.1. VERTIDOS AL AGUA

Las aguas residuales que se generan provienen del proceso productivo, de operaciones de limpieza y también de procesos auxiliares como procesos de ósmosis.

- Corriente inorgánica o salina.
- Corriente fuertemente orgánica con efluentes tóxicos.
- Corriente ligeramente orgánica.

Se deberían caracterizar todas las corrientes residuales de los diferentes procesos, siendo imprescindible conocer y mantener un control de los vertidos y su impacto a través de auto controles dentro de la misma empresa, controles oficiales voluntarios e inspecciones obligatorias.

3.1.1. Situación del sector QFO en tratamientos de aguas residuales en España

Muchas fábricas disponen de sus propias plantas de tratamiento de aguas residuales en la misma planta. Posteriormente las aguas tratadas se envían, en la mayoría de los casos, a un sistema de tratamiento conjunto o en el polígono industrial donde está la fábrica o a una depuradora de aguas residuales urbanas y allí siguen un nuevo proceso de depuración con las características variadas de ese sistema. Esto permite que algunos productos menos biodegradables por la flora de la EDAR de la empresa, puedan ser degradados por la nueva flora en condiciones de dilución y mezcla con otras aguas residuales de varios orígenes.

Existen fábricas que disponen de sistemas propio de tratamiento y vierten bien a cauce público o al mar mar. En estos casos es todavía más importante la segregación de corrientes residuales y su tratamiento específico.

La tabla 3.1 indica los valores de emisiones de DQO y DBO_5 antes y después del tratamiento de varias empresas europeas del sector QFO, entre ellas diversas fábricas españolas. Como se puede observar, las emisiones son muy variadas y reflejan la diversidad de procesos existentes en el sector.

Muchos de los datos se refieren al tratamiento total del efluente biológico en EDARs aunque en algún caso particular la eliminación de DQO necesita etapas de pretratamiento, o de lo que describimos como tratamientos adicionales.

3.2. EMISIONES A LA ATMÓSFERA

Se deben caracterizar todas las corrientes residuales de los diferentes procesos. Es imprescindible conocer y mantener un control de las emisiones y de su impacto a través de sistemas de registro de emisiones o inventarios de emisiones a la atmósfera. Una ayuda interesante son los llamados «ecogramas» con flujo de entradas y salidas en cada proceso, en forma de balance y descripción del impacto y tratamiento corrector.

Balance másico: Una herramienta ambientalmente importante es establecer un balance de materiales y productos incorporados a la reacción y de materiales y emisiones salidos de esa reacción.

Monitorización: Es necesario determinar qué se mide, cómo y dónde se miden las variables dentro y fuera de la planta, indicadores ambientales.

En la tabla 3.2, se detallan valores de emisiones mediante balance másico, medidas puntuales de emisión o mediciones en continuo que provienen de diferentes plantas.

| Referencia | DQO | | DBOs | | Caudal m ³ /d | Tratamientos adicionales, observaciones | |
|--|-------------------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------------------|---------------------------------|---|--|
| | Antes del tratamiento mg/l | Después del tratamiento mg/l | Elim. DQO % | Antes del tratamiento mg/l | Después del tratamiento mg/l | | |
| Fábrica 002 A, APIs | 25.000 | 1.500 | 94 | | | 250 | Posterior tratamiento en EDAR municipal |
| Fábrica 003 F, Fragancias | 3.500 | 130 | 96 | | | 300 | Descarga directa al río |
| Fábrica 004 D,O Pigmentos Abrillantadores ópticos | 5.000 | 250 | 95 | | | 150 | Nanofiltración para ciertos abrillantadores ópticos, planta de oxidación humeda, planta municipal adicional en proceso |
| Fábrica 008 A,I APIs, Intermedios (2003) | 2.500 | 89 | 97 | 1.900 | 5 | 99,8 | |
| Fábrica 009 A,B,D APIs, Colorantes, Biocidas (2003) | 292 | 12 | 96 | | 1 | 4.500 | |
| Fábrica 010 A,B,D,I,X APIs, Biocidas, Colorantes, Otros QFO, Intermedios (2003) | 2.892 | 184 | 94 | 1.521 | 12 | 99 | 47.500 |
| Fábrica 011 X, Otros QFO (2003) | | 360 | | | 8 | | 1.300 |
| Fábrica 012 X, Otros QFO (2002) | 600 | 41 | 93 | | 3,4 | | 8.260 |
| Fábrica 013 A, V, X APIs, Vitaminas, Otros (2003) | 1.084 | 51 | 95 | 612 | 8 | 98,7 | 5.180 |
| Fábrica 014 V,I Vitaminas, Intermedios (2003) | 2.660 | 133 | 95 | 1.130 | 7 | 99,7 | 8.000 |
| Fábrica 016 A,I APIs, Intermedios (2003) | 1.340 | 40 | 97 | | | 1.500 | Valores del 2003 |
| Fábrica 026E Explosivos | 2.600 | 182 | 93 | | 2 | | 20 |
| Fábrica 043 A,I APIs, Intermedios | 2.290 | 189 | 92 | | | 2.400 | Striping de hidrocarburos clorados |
| Fábrica 044E Explosivos | 200 | | | | | | Reciclado de todos los ácidos utilizados, tratamiento de aguas residuales en EDAR |
| Fábrica 045E Explosivos | 100 | | | | 100 | | Reciclado de todos los ácidos utilizados, evaporación de residuos acuosos en balsas solares (sin consumo de energía) |
| Fábrica 055 A,I APIs, Intermedios (2002) | 729 | | | | | 2.000 | Striping, adsorción por carbón activo, segregación y eliminación |
| Fábrica 086 A,I APIs, Intermedios | 5.734 | 192 | 96,5 | 3.071 | 8,3 | 99,8 | Enero-junio 2004 |
| Fábrica 090 A,I,X APIs, Intermedios, aditivos alimentarios | | 79 | 95 | | | | |
| Fábrica 103 A,I,X APIs, Intermedios, reactivos análisis, otros productos química fina orgánica | 1.310 | | 83 | 765 | | 60 | Dos días de retención antes de descargarlo en el sistema de alcantarillado municipal |

Tabla 3.1. Valores de emisiones de DQO y DBOs, porcentaje de eliminación y método de tratamiento en algunas fábricas del sector europeo BREF
(QFO Borrador Final, septiembre 2005)

| Referencia- | HC1 | HBr | SO2 | NOX | NH3 | Partículas | COVs | Dioxinas/ furanos | De NOX eficiencia % | Referencia |
|---|--------------------|------|------|------|------|------------|-----------|----------------------|---------------------------|--|
| | mg/Nm ³ | | | | | | | | | |
| Fábrica 016. ^a I Intermédios, APIs | | | | | | | 108-184 | | | Adsorción en carbón activo |
| Fábrica 016. ^a I Intermédios, APIs | | | | | | | 1,6-18,5 | | | Adsorción en carbón activo |
| Fábrica 019. ^a I Intermédios, APIs | 0,37 | 0,08 | 25 | 0,71 | 1,37 | 0,6 | | | 96 | Incinerador, DeNOX (NH ₃), scrubber con disolvente |
| Fábrica 019. ^a I Intermédios, APIs | 0,35 | 0,09 | 26 | 0,77 | 1,19 | 0,8 | 0,00 | | | Incinerador, DeNOX (NH ₃), scrubber; test de dioxinas |
| Fábrica 020A,I Intermédios, APIs | 0,66 | 0,11 | 5,04 | 124 | 3,1 | 0,7 | 0,03 | | | Oxidante, DeNOX (urea), scrubber alta carga de disolventes |
| Fábrica 020A,I Intermédios, APIs | 1 | | | | 1 | 1 | | | | Dos scrubbers |
| Fábrica 020A,I Intermédios, APIs | 1 | | | | 1 | 1 | | | | Scrubber |
| Fábrica 020. ^a I Intermédios, APIs | 0,5 | | | | 1 | 0,5 | | | | Cuatro scrubbers en paralelo |
| Fábrica 020A,I VOC1 Intermédios, APIs | | | | | | | 1688 | | | |
| Fábrica 020A,I COV2 Intermédios, APIs | | | | | | | 602 | | | Dos scrubbers (THF, tolueno, CH ₂ Cl ₂ , metanol, i-propanol, heptano) |
| Fábrica 020A,I COV3 Intermédios, APIs | | | | | | | 159 | | | |
| Fábrica 020A,I COV4 Intermédios, APIs | | | | | | | 195 | | | |
| Fábrica 037A,I Intermédios, APIs | 1 | 5 | 126 | 1 | 2 | 2 | 0,01 | | | Incinerador, DeNOX (urea), scrubber |
| Fábrica 038F Fragancias | | | | | | 35 | | | | Incinerador |
| Fábrica 044E Explosivos | | | | 615 | | | | | | Nitrocetulosa, recuperación de HNO ₃ |
| Fábrica 045E Explosivos | | | | 307 | | | | | | Scrubber |
| Fábrica 048A,I Intermédios, APIs | | | | | | 279 | | | | Scrubber; etanol, metanol |
| Fábrica 048A,I Intermédios, APIs | | | | | 4 | | | | | Scrubber |
| Fábrica 048A,I Intermédios, APIs | | | | | | 3 | | | | Filtro |
| Fábrica 048. ^a I Intermédios, APIs | | | | | | | | | | Tres scrubbers: HNO ₃ , H ₂ O, NaOH (de nitración) |
| Fábrica 049. ^a I Intermédios, APIs | | | | | 2,5 | | 10,8-44,6 | | | Tres scrubbers |
| Fábrica 049. ^a I Intermédios, APIs | | | | | | | 0,05 | | | Filtro (de taniz) |
| Fábrica 053 D,X Pigmentos, Auxiliares impresión | | | | 1,4 | 25,6 | 0,2 | 1 | | | Oxidante, filtro eléctrico, filtro de manga |
| Fábrica 053 D,X Pigmentos, Auxiliares impresión | | | | | | 1 | | | | Filtro de manga, de formulación |
| Fábrica 053 D,X Pigmentos, Auxiliares impresión | | | | | | | 0,7 | | | Oxidación catalítica, solo tolueno y metanol |
| Fábrica 055 A,I Intermédios, APIs | | | | | | | 13-20 | | | Sin eliminación/recuperación |
| Fábrica 055 A,I Intermédios, APIs | | | | | | | 5,6 | | | Oxidación térmica |
| Fábrica 055 A,I Intermédios, APIs | | | | | | | 17,5 | | | Oxidación catalítica, solo gas natural |
| Fábrica 055 A,I Intermédios, APIs | | | | | 3 | | 0,04 | | | |

| Referencia- | mg/Nm ³ | | | | | | Dioxinas/furanos | De NOX eficiencia % | Referencia |
|--|--------------------|------|-----------------|---------|-----------------|------------|------------------|---------------------|---|
| | HCl | HBr | SO ₂ | NOX | NH ₃ | Partículas | COVs | | |
| Fábrica 055 A,I Intermédios, APIs | | | | | | | | | |
| Fábrica 056 X Auxiliares textiles | 0,2 | | | | 0,09 | | 42-57 | | Scrubber: NaOH o H ₂ SO ₄ , condensador criogénico, filtro eléctrico |
| Fábrica 057 F Fragancias/Aromas | 0,23 | 0,23 | | | 0,1 | 37-177 | 1-12 | | Tres scrubbers: H ₂ O, NaOH, H ₂ SO ₄ , absorbedor de carbón activo 2 x 285 Kg |
| Fábrica 057 F Fragancias/Aromas | | | | | | 124-228 | | | Scrubber; NaOH (reemplazado por oxidador térmico) |
| Fábrica 057 F Fragancias/Aromas | | | | | | 38-53 | | | Scrubber; NaOH (reemplazado por oxidador térmico) |
| Fábrica 058 B Herbicidas | | | | | | 0,3 | | | Scrubber; NaOH (reemplazado por oxidador térmico) |
| Fábrica 058 B Herbicidas | | | | | | 0,4 | | | Filtro (de formulación) |
| Fábrica 059B,1 Intermédios, biocidas | | | | 13 | | | 5,4 | | Filtro (de formulación) |
| Fábrica 062 E Explosivos | | | | 480 | | | | | Oxidante sin DeNOX |
| Fábrica 063 E Explosivos | | | | | 425-836 | | | | Sin eliminación/recuperación |
| Fábrica 082 A,I Intermédios, APIs | 3-7,5 | | | | | | | | Nitrocelulosa, recuperación de HNO ₃ en un scrubber en cascada |
| Fábrica 098 E Explosivos | | | | | | | 1,3 | | Oxidante, scrubber |
| Fábrica 103 A, I, X Intermédios, APIs, reactivos analíticos, otros QFO | | | | 113-220 | | | | | Scrubber en cascada: H ₂ O, H ₂ O ₂ |
| | | | | 1,5 | | | | | Dos scrubbers: NaOH y H ₂ SO ₄ |

*Tabla 3.2. Valores de balance másico para las emisiones atmosféricas en algunas fábricas del sector europeo
(BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)*

3.2.1. Emisiones COV

El Real Decreto 117/2003 (transposición de la Directiva 99/13) da las orientaciones sobre la realización del plan de gestión de disolventes, los principios que han de aplicarse y la manera de hacer el balance másico en las tres opciones previstas, sistema de reducción, límites de emisiones difusas y directas o límite de emisiones total.

Los principales parámetros para el balance de disolventes son:

- El consumo de disolventes.
- La entrada de disolvente.
- La emisión total (en referencia a la entrada de disolvente).
- Las emisiones difusas.
- Las emisiones de gases residuales.
- Plan de control de emisiones de COV.

Se establece un plan global para minimizar las emisiones COV. Para ello se han de realizar las siguientes acciones

- Determinar y evaluar los valores de emisión.
- Determinar y evaluar los niveles en aire ambiente y modelizar la movilización y la distribución de los contaminantes orgánicos en los diferentes vectores ambientales.
- Determinar los mecanismos de participación de los contaminantes orgánicos en los procesos atmosféricos (a macro o mesoescala).
- Identificar los focos de emisión y desarrollar factores de emisión *ad-hoc* para diferentes actividades y/o fuentes.
- Diseñar e implantar tecnologías de control de estos compuestos en los diferentes medios.
- Establecer normativas limitando los niveles de contaminación atmosférica admisible.

Los principales COV y su porcentaje relativo con relación a las emisiones al aire en el sector QFO de España quedan reflejados en la Figura 3.1.

Los residuos generados por el sector QFO están relacionados con su actividad. Del total de residuos generados en Cataluña en el año 2002, si se distribuyen por subsectores, los residuos originados por el subsector de productos farmacéuticos representa el 60% de residuos generados en el sector de QFO, pero es consecuencia de la externalización de la valorización de sus disolventes que representa el 73% de todos los residuos de ese subsector.

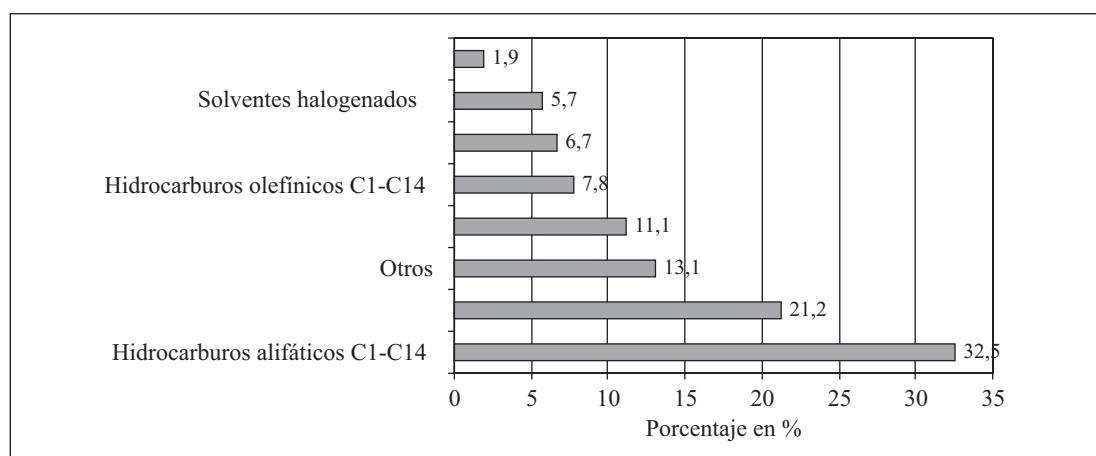


Figura 3.1. Composición de emisiones de COV en el sector QFO en España (AFAQUIM)

3.3. RESIDUOS

Un estudio sobre los residuos generados por una muestra de 20 empresas de Química Fina en Cataluña durante el año 2002, da un total de 111.122 t de residuo. La disposición final de estos residuos se distribuyó de la siguiente manera:

| RESIDUO GENERADO | t/año 2002 | Porcentaje |
|------------------------------------|------------|------------|
| Disolventes no halogenados | 47.187 | 42,5% |
| Líquidos orgánicos no halogenados | 43.798 | 39,4% |
| Lodos del tratamiento de efluentes | 8.476 | 7,6% |
| Soluciones salinas | 4.319 | 3,9% |
| Disolventes halogenados | 2.271 | 2,0% |
| Residuos especiales | 1.983 | 1,8% |
| Aguas de lavado | 1.620 | 1,5% |
| Residuos banales | 1.468 | 1,3% |

| EL DESTINO DE LOS RESIDUOS DURANTE EL 2001 FUE EL SIGUIENTE: | | |
|--|--------|-------|
| Valorización | 96.075 | 80,9% |
| Incineración | 11.203 | 9,4% |
| Deposición controlada | 7.147 | 6,0% |
| Tratamiento físico-químico | 4.221 | 3,5% |

Tabla 3.3. Residuos generados por 20 empresas QFO en Cataluña (AFAQUIM)

El reparto y destino de residuos se mantiene en la actualidad de forma similar, confirmando que son los disolventes el mayor volumen de residuos y la externalización de estos disolventes para su valorización.

| AF'93 | CÓDIGO CER | CLASE | DESCRIPCIÓN | CANTIDAD 2002 (t/a) | % DEL GRUPO | TOTAL POR CNAE 2002 | % DEL TOTAL |
|---------------|------------|-------|--|---------------------|-------------|---------------------|--------------|
| 24120 | 070312 | NE | Lodos del tratamiento <i>in situ</i> de efluentes distintos de los especificados en el código 070311 | 6.357,30 | 52,75 | | |
| 24120 | 200301 | NE | Mezclas de residuos municipales | 1.048,92 | 8,70 | | |
| 24120 | 070303 | ES | Disolventes líquidos de limpieza y licores madre organohalogenados | 844,20 | 7,91 | | |
| 24120 | 070311 | ES | Lodos de tratamiento <i>in situ</i> de efluentes que contienen sustancias peligrosas | 522,70 | 4,34 | | |
| VARIOS | | | RESTANTES RESIDUOS EN % INFERIOR AL 4% NO SE MUESTRAN | | | 12.051 | 4,72 |
| 24410 | 070704 | ES | Otros disolventes, líquidos de limpieza y licores madre orgánicos | 57.833,27 | 37,53 | | |
| 24410 | 070701 | ES | Líquidos de limpieza y licores madre acuosos | 45.080,61 | 29,25 | | |
| 24410 | 140603 | ES | Otros disolventes y mezclas de disolventes | 7.983,32 | 5,18 | | |
| VARIOS | | | RESTANTES RESIDUOS EN % INFERIOR AL 4% NO SE MUESTRAN | | | 154.114 | 60,32 |
| 24420 | 070508 | ES | Otros residuos de reacción y de destilación | 10,38 | 26,33 | | |
| 24420 | 200199 | NE | Otras fracciones no especificadas en otra categoría | 29,04 | 73,67 | | |
| 24421 | 070501 | ES | Líquidos de limpieza y licores madre acuosos | 6.065,66 | 19,25 | | |
| 24421 | 200301 | NE | Mezclas de residuos municipales | 5.240,82 | 16,63 | | |
| 24421 | 070599 | NE | Residuos no especificados en otra categoría | 2.892,70 | 9,18 | | |
| 24421 | 200101 | NE | Papel y cartón | 2.887,01 | 9,16 | | |
| 24421 | 070708 | ES | Otros residuos de reacción y destilación | 1.573,65 | 4,99 | | |
| 24421 | 200199 | NE | Otras fracciones no especificadas en otra categoría | 1.501,32 | 4,76 | | |
| 24421 | 200139 | NE | Plásticos | 1.358,29 | 4,31 | | |
| VARIOS | | | RESTANTES RESIDUOS EN % INFERIOR AL 4% NO SE MUESTRAN | | | 31.511 | 12,33 |
| 24422 | 200301 | NE | Mezclas de residuos municipales | 1.594,63 | 76,35 | | |
| 24422 | 200199 | NE | Otras fracciones no especificadas en otra categoría | 119,50 | 5,72 | | |
| 24422 | 200101 | NE | Papel y cartón | 117,21 | 5,61 | | |
| 24422 | 070599 | NE | Residuos no especificados en otra categoría | 70,80 | 3,39 | | |
| 24422 | 191201 | NE | Papel y cartón | 43,00 | 2,06 | | |
| 24422 | 040222 | NE | Residuos de fibras textiles procesadas | 26,70 | 1,28 | | |
| VARIOS | | | RESTANTES RESIDUOS EN % INFERIOR AL 4% NO SE MUESTRAN | | | 2.089 | 0,82 |
| 24520 | 070601 | ES | Líquidos de limpieza y licores madre acuosos | 3.741,94 | 19,24 | | |
| 24520 | 200101 | NE | Papel y cartón | 3.327,38 | 17,11 | | |
| 24520 | 200301 | NE | Mezclas de residuos municipales | 2.218,00 | 11,40 | | |
| 24520 | 070699 | NE | Residuos no especificados en otra categoría | 1.666,91 | 8,57 | | |
| 24520 | 160709 | ES | Residuos que contienen otras sustancias peligrosas | 1.398,30 | 7,19 | | |
| 24520 | 190206 | NE | Lodos de tratamientos fisicoquímicos distintos a los especificados en el código 190205 | 1.132,92 | 5,82 | | |
| 24520 | 200199 | NE | Otras fracciones no especificadas en otra categoría | 1.125,32 | 5,79 | | |
| 24520 | 150110 | ES | Envases que contienen restos de sustancias peligrosas o están contaminadas por ellas | 922,28 | 4,74 | | |
| VARIOS | | | RESTANTES RESIDUOS EN % INFERIOR AL 4% NO SE MUESTRAN | | | 19.451 | 7,61 |

| AE'93 | CÓDIGO CER | CLASE | DESCRIPCIÓN | CANTIDAD 2002 (t/a) | % DEL GRUPO | TOTAL POR CNAE 2002 | % DEL TOTAL |
|--|------------|-------|---|---------------------|-------------|---------------------|-------------|
| 24611 | 150102 | NE | Envases de plástico | 4,32 | 100,00 | 4 | 0,00 |
| 24612 | 191201 | NE | Papel y cartón | 7,74 | 27,97 | | |
| 24612 | 190812 | NE | Lodos procedentes del tratamiento biológico de aguas residuales industriales distintos de los especificados en el código 190811 | 7,00 | 25,30 | | |
| 24612 | 200301 | NE | Mezclas de residuos municipales | 5,75 | 20,78 | | |
| 24612 | 191207 | NE | Madera distinta de la especificada en el código 191206 | 4,00 | 14,46 | | |
| 24612 | 160402 | ES | Residuos de fiugos artificiales | 1,50 | 5,42 | | |
| 24612 | 200139 | NE | Plásticos | 1,50 | 5,42 | | |
| 24612 | VARIOS | | RESTANTES RESIDUOS EN % INFERIOR AL 4% NO SE MUESTRAN | 27 | 0,01 | | |
| 24660 | 150110 | ES | Envases que contienen restos de sustancias peligrosas o están contaminadas por ellas | 5,94 | 74,54 | | |
| 24660 | 200140 | NE | Metales | 1,20 | 15,05 | | |
| 24660 | 160507 | ES | Productos químicos inorgánicos desecharados que consisten en, o contienen, sustancias peligrosas | 0,78 | 9,78 | | |
| 24660 | VARIOS | | RESTANTES RESIDUOS EN % INFERIOR AL 4% NO SE MUESTRAN | 8 | 0,00 | | |
| 24661 | 020204 | NE | Lodos del tratamiento <i>in situ</i> de efluentes | 2.909,66 | 31,67 | | |
| 24661 | 150110 | ES | Envases que contienen restos de sustancias peligrosas o están contaminados por ellas | 1.715,11 | 18,67 | | |
| 24661 | 200301 | NE | Mezclas de residuos municipales | 988,53 | 10,76 | | |
| 24661 | 070608 | ES | Otros residuos de reacción y de destilación | 587,00 | 6,39 | | |
| 24661 | 070701 | ES | Líquidos de limpieza y licores madre acuosos | 460,30 | 5,01 | | |
| 24661 | VARIOS | | RESTANTES RESIDUOS EN % INFERIOR AL 4% NO SE MUESTRAN | 9.187 | 3,60 | | |
| 24662 | 070712 | NE | Lodos del tratamiento <i>in situ</i> de efluentes distintos de los especificados en el código 070711 | 4.469,14 | 16,54 | | |
| 24662 | 200301 | NE | Mezclas de residuos municipales | 3.387,06 | 12,54 | | |
| 24662 | 150110 | ES | Envases que contienen restos de sustancias peligrosas o están contaminados por ellas | 2.972,30 | 11,00 | | |
| 24662 | 200199 | NE | Otras fracciones no especificadas en otra categoría | 1.771,88 | 6,56 | | |
| 24662 | 070710 | ES | Otras tortas de filtración y absorbentes usados | 1.760,00 | 6,51 | | |
| 24662 | 060203 | ES | Hidróxido amónico | 1.344,45 | 4,98 | | |
| 24662 | 150203 | NE | Envases de madera | 1.216,90 | 4,50 | | |
| 24662 | VARIOS | | RESTANTES RESIDUOS EN % INFERIOR AL 4% NO SE MUESTRAN | 27.019 | 10,57 | | |
| TOTAL RESIDUOS GENERADOS EN ESTOS SUBSECTORES EN EL 2002 | | | | 255.499 | 100,00 | | |

Tabla 3.4. *Tipo y cantidad de residuos generados en el 2002 por el sector QFO en Cataluña (Agencia de Residuos de Cataluña)*

3.4. ASPECTOS AMBIENTALES ASOCIADOS A PROCESOS

En las Tablas 3.5, 3.6 y 3.7 se pueden observar los aspectos ambientales asociados a los procesos más significativos:

- a) Según las diferentes reacciones de síntesis.

| Proceso | Principales reactivos | Principales Aspectos Ambientales |
|--|--|---|
| OXIDACIÓN | Aire, oxígeno, peróxidos, cloratos, NaOCl, permanganatos, cromatos, ácido nítrico, metales con valencia intercambiable, etc. | Exceso de reactante, subproductos, ej. MnO ₂ , sales, NO _x , materiales sobreoxidados. |
| REDUCCIONES, HIDROGENACIONES, DESHIDROGENACIONES | Hidrógeno + catalizadores, borohidruros, organoborohidruros, metales + ácidos, Al(OiPr) ₃ , trifenilfosfina+cloruros metálicos, H ₂ N-NH ₂ , ácido fórmico-formaldehído, vitamina C, etc. | Emisión de Hidrógeno y Nitrógeno saturado con compuestos orgánicos, catalizadores en los disolventes, regeneración de catalizadores, gases y vapores implicados en la regeneración. |
| HALOGENACIONES | Cloro, bromo, yodo, fluor, HF, HCl, HBr, HI, hipohalogenitos, N-organohalogenados, P-,N-,S-haluros, | HF, HCl, HBr, HI, metalohaluros, otras sales SO ₂ , etc. |
| ALQUILACIONES, CICLACIONES, FRIEDEL-CRAFTS, GRIGNARD | Alquilhaluros, olefinas, alcoholes, alquilsulfatos, alquilfosfatos, sales cuaternarias, derivados orgánicos alquilados, organometálicos, AlCl ₃ , ZnCl ₂ , FeCl ₃ , etc. | Exceso de reactivos, aguas madre muy ácidas o básicas, aguas madre con elevado contenido de metales o disolventes orgánicos como los derivados de benceno. |
| ACILACIONES (incluida Friedel-Crafts), FOSGENACIONES, CONDENSACIONES, ESTERIFICACIONES, HIDRÓLISIS | Acilhaluros, ácidos, anhídridos, nitrilos, fosgeno, cloroformatos y catalizadores como AlCl ₃ , ZnCl ₂ , FeCl ₃ , Na, K, alcoholatos, amidas, hidróxidos, etc. | Exceso de reactivos, aguas madre muy ácidas o básicas, aguas madre con elevado contenido de metales o disolventes orgánicos como el benceno o sus derivados. |
| SULFONACIÓN, CLOROSULFONACIÓN | Ácido sulfúrico, ácido clorosulfúrico | Exceso de reactivos, aguas madre muy ácidas, producto defectuoso, SO ₃ , SO ₂ , HCl. |
| AMINACIÓN, AMONOLISIS, AMINACIÓN REDUCTORA | Amoníaco, aminas, sales de aminas o amoníaco, metales + ácidos, catalizadores + H ₂ , hidracina | Subproductos, aminas volátiles, metales (Cu, Zn, Ni, etc.) |
| NITRACIÓN, NITROSACIÓN | Ácido nítrico, sales del ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido acético, etc. | Gases nitrosos, aguas madre muy ácidas, compuestos orgánicos nitrados como parte de los residuos. |
| DIAZOACIONES, DIAZO-REACCIONES, COPULACIONES | NaNO ₂ , ácidos, Sales de Cu, Compuestos oxi y amino | Gases nitrosos, aguas madre muy ácidas, alto contenido en sales con impurezas en los reactivos |
| TIOLACIÓN | Sulfitos metálicos, SCN-metálicos, CS ₂ , tiourea | H ₂ S, mercaptanos en las aguas residuales, exceso de reactivos |
| NITRILACIONES | Cianuros metálicos, HCN | HCN, cianuros en los residuos |
| FERMENTACIONES | Microorganismos, almidón, azúcares, sales minerales, aire, aceites naturales | Residuos muy diluidos con sales metálicas, partes orgánicas y disolventes residuales |

Tabla 3.5. Aspectos ambientales según las reacciones de síntesis

b) Según los enlaces formados:

| Proceso | Reacciones | Contaminación atmosférica | Aguas residuales |
|--|---|--|---|
| ADICIÓN DE HIDRÓGENO | Reducción Hidrogenación Descarboxilación | H ₂ , COV, CO, CO ₂ , SO ₂ | Metales (Pd, Pt, Ni, B, Li, Al, Ca, Na) HSO ₃ , etc. |
| ADICIÓN DE OXÍGENO | Oxidación Esterificación Hidrólisis Carboxilación Biotransformación | COV, CO ₂ , CO | Metales, sales, biomasa |
| ADICIÓN DE NITRÓGENO | Afinación, Amonólosis Nitritación, Nitración Diazoación, Azoación Formación de hidrazona Cianación Reacción de Mannich | COV, NO, NO ₂ , NH ₃ , HNO ₃ , HCN, CH ₂ O, etc. | Aminas, sales de aminas, sales de amonio, nitrógeno en las aguas residuales |
| ADICIÓN DE AZUFRE | Tiolación Tioamidación Sulfonación | H ₂ S, SO ₂ , COV, mercaptanos, CO ₂ | Sales orgánicas e inorgánicas con azufre |
| FORMACIÓN DE ENLACES C-C | Alquilación Acilación (incl. Friedel Crafts) Condensación (incl. Claisen, Wittig, etc.) Carboxilación Cianación | Halógenos, HCl, HBr, HF, COV, CO, CO ₂ , HCN | Sales ácidas y alcalinas, AlCl ₃ , derivados del boro y fósforo, otras sales |
| FORMACIÓN DE ENLACES C-HALÓGENO | Cl, Br, I, F, (reacciones, X ₂ , HX, N-halogenados) | Exceso de reactantes, COV, COCl ₂ , Cl ₂ , etc. | |
| ORGANOMETÁLICOS Y OTROS NO ESPECIFICADOS | Grignard Derivados del Boro Compuestos químicos con Si, Ti, Fe, etc. | | Metales, microcontaminantes |

Tabla 3.6. Aspectos ambientales según los enlaces formados

c) Según las principales operaciones y los medios de contención que ayudan a minimizar el impacto ambiental que producen.

| Operaciones | Características | Medios de contención ambiental |
|--|---|--|
| Manejo de materiales | Gas (incluidos sólidos en estado de fluidos) | Lavado de gases, cilindros de llenado, captación de gases desprendidos |
| | Fluidos (incluidas suspensiones) | Red de tuberías, bombas de trabajo, condensación |
| | Sólidos | Carga, descarga, cargas estáticas |
| Molido, granulación, homogeneizado, envasado, tamizado | Manipulación de sólidos | Separación y captación de polvo, llenado a prueba de polvo con sistemas herméticos |
| Secado, atomizado, liofilizado | Sistemas de vacío, fluidos | Separadores de polvo, recuperación de disolventes |
| Extracción | Extracción de un producto desde un medio líquido o sólido | Tratamiento de emulsión, recuperación de disolventes |
| Destilación | Evaporación, destilación (atmosférica, a vacío, película fina, molecular, trompa de agua, extractiva, etc.) | Condensación, separación, rectificado, reciclado de disolventes |
| | Atmosférica, a vacío | Condensación, carga de polvo |
| Destilación fraccionada | Atmosférica, a vacío | Condensación |
| Cristalización | Precipitación desde una solución del producto | Separación de líquidos madre |
| Adsorción (intercambiadores iónicos) | Captación superficial de líquidos o gases | Regeneración |
| Otros procesos | Diálisis, preevaporación, permeación, filtración de membrana | Procesos de purificación selectiva |
| Laboratorios de I+D y de Análisis y Control | Reacciones similares a las de proceso con reactivos, residuos, disolventes, etc. Especial consideración a la variedad de residuos y a su pequeña cantidad | Segregación y recogida en origen. Acumulación con los residuos similares de proceso. Implantación de sistemas de buena gestión ambiental en laboratorios |
| Almacenamiento | Emisiones difusas de volátiles. Productos obsoletos. Residuos de materiales de embalaje. | Sistemas cerrados de carga y descarga. Sistemas FIFO (Primero recibido es el primero entregado). Gestión de residuos controlada. |
| Mantenimiento y Servicios auxiliares | Aceites, gases, chatarra y otros residuos. | Segregación y gestión de residuos controlada |

Tabla 3.7. Aspectos ambientales según las operaciones

De los aspectos ambientales resumidos en las tablas anteriores, se comentan a continuación, a modo de ejemplo, los aspectos medioambientales de los procesos unitarios descritos en el capítulo 2: Halogenación, Acilación de Friedel-Crafts, Fermentación y Proceso mediante reacción de Grignard.

3.4.1. Aspectos medioambientales de la halogenación

Las principales corrientes residuales generadas durante la halogenación son:

- Gas residual, que contiene halógenos, el correspondiente haluro de hidrógeno y COV/HHC (hidrocarburos halogenados).
- Aguas madre acuosas, con grandes cantidades de DQO/AOX (hidrocarburos halogenados adsorbibles en carbón activo) procedentes de los subproductos y del producto perdido.
- Aguas de lavado, que también contienen DQO/AOX debido a los subproductos y al producto perdido pero en menor cantidad.
- Aguas madre orgánicas, que contienen disolventes, subproductos y producto perdido.
- Residuos de la destilación y subproductos indeseados, que contienen una mezcla de compuestos halogenados.

Gases residuales

El principal impacto ambiental de la halogenación deriva de la inevitable consecuencia del proceso químico de producción de vapores ácidos que contienen pequeñas cantidades de elementos halogenados y compuestos orgánicos volátiles (HX, X₂ y COV/HHC).

Las emisiones que provienen de tanques, destilaciones y venteos del proceso se pueden recoger por un tratamiento que incluye *scrubber*, para retener productos ácidos que se recogen de las emisiones de gases. Esto se realiza pasando los gases por una torre de absorción conteniendo hidróxido sódico (o cualquier otra base) que neutraliza la corriente de gases ácidos, absorbiéndola antes de su emisión a la atmósfera. El tratamiento de gases ácidos requiere un equipo apropiado resistente a ácidos.

Un elevado porcentaje de halógeno (80% en el caso del cloro) se puede eliminar mediante un *scrubber* (torre absorción), que contenga un compuesto fácilmente halogenable, preferiblemente una materia prima usada en el proceso de halogenación y un catalizador. El gas residual se quema a temperaturas de aproximadamente 1.100 °C para eliminar los hidrocarburos halogenados. Entonces se absorbe el haluro de hidrógeno en agua en un *scrubber*. Después del *stripping* se puede obtener el haluro de hidrógeno de suficiente calidad para la venta (libre de AOX). Después la corriente de gas se trata en otro *scrubber* para eliminar el halógeno remanente.

Otra alternativa es lavar los constituyentes orgánicos gaseosos de la reacción con un disolvente de elevado punto de ebullición en otra torre de absorción.

Si la emisión no contiene una cantidad mínima de compuestos orgánicos, el tratamiento puede limitarse a etapas de absorción (*scrubbing*).

Residuos de la destilación y subproductos no deseados

Los compuestos aromáticos que contienen halógenos son quemados en hornos especiales que proporcionan temperaturas de aproximadamente 1.100 °C con un tiempo de residencia de 1 ó 2 segundos. De esta manera se asegura que no se forman policlorodibencenodioxinas/furanos durante la combustión. En un exceso de oxígeno los compuestos halogenados se convierten en haluros de hidrógeno, dióxido de carbono y agua. El haluro de hidrógeno se elimina mediante *scrubbers* de agua.

Aguas madre acuosas y aguas de lavado

Las aguas madre acuosas y aguas de lavado contienen grandes cantidades de DQO/AOX con propiedades toxicas y/o refractarias y se requiere un pretratamiento en origen, previo al tratamiento de todo el efluente.

Hidrocarburos aromáticos fuertemente halogenados

Especialmente como resultado de la persistencia ambiental de los bencenos, toluenos y bifenilos fuertemente clorados, en los últimos años se han aplicado medidas drásticas a esta gama de productos químicos como prohibiciones, restricciones en su producción y uso y legislación que regula la deposición de los residuos que se generan. Algunas reacciones paralelas que tienen lugar en el proceso de cloración pueden resultar en la formación de bifenilos policlorados o de hexaclorobenceno. La combustión de cloro en presencia de compuestos aromáticos puede conducir a la formación de policlorodibenzodioxinas/-furanos (PCDD/PCDF).

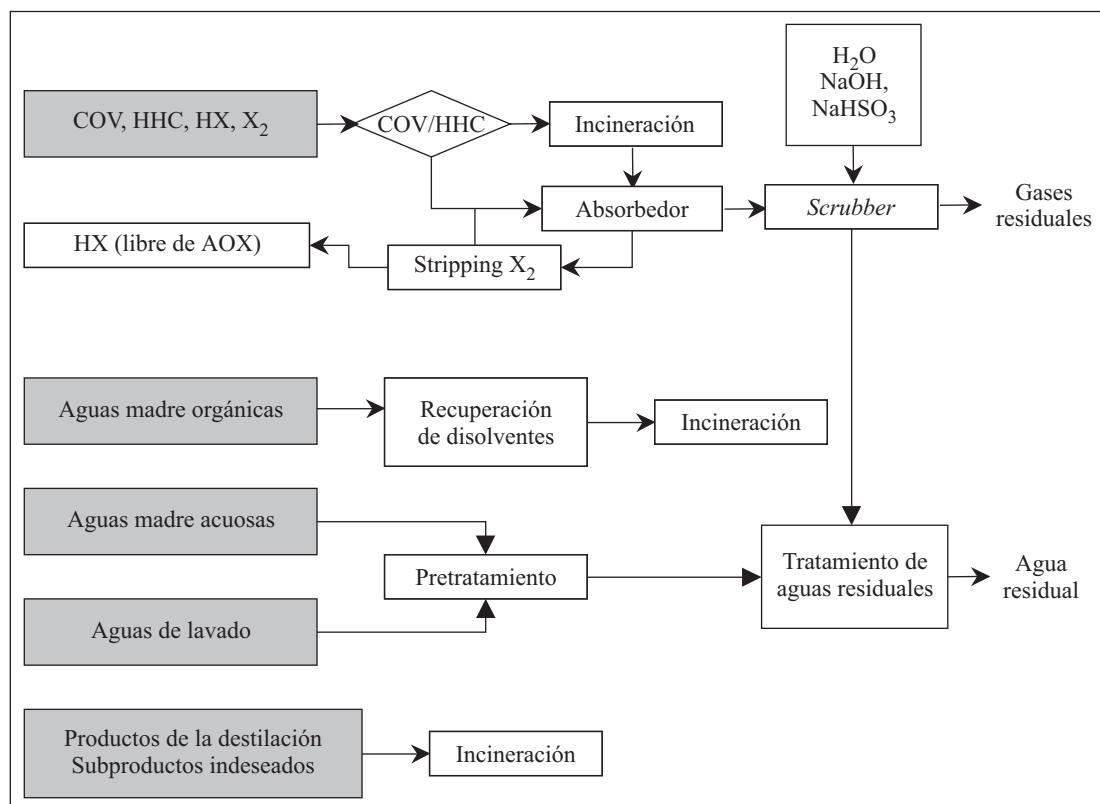


Figura 3.2. Sistemas de eliminación de corrientes residuales de la halogenación

3.4.1.1. Ejemplo de halogenación

En un reactor esmaltado se carga el oxicloruro de fósforo y la sustancia a clorar (R-OH) que contiene un grupo hidroxilo en su estructura en el punto donde se pretende incluir el cloro y tricloruro de fósforo. Se añade cloro bajo condiciones de agitación y control de temperatura. La cloración tiene lugar con reflujo durante varias horas. Se van condensando y devolviendo a reactor los vapores para mantenerlos a reflujo durante varias horas. Se destila el oxicloruro que se forma durante la reacción. Una vez finalizada la reacción, se

transfiere la mezcla a un segundo reactor que contiene agua. La sustancia clorada, producto de la cloración ($R-Cl$), precipita y se aísla por filtración.

Impacto ambiental de esta halogenación

Aguas

Durante el proceso se han generado unas aguas madres con restos de fosfatos. Se llevan a precipitación para un posterior tratamiento de los fangos en la planta de residuos.

Emisiones

Durante la reacción se forma oxicloruro de fósforo que se destila y se reutiliza en el proceso.

En la hidrólisis se forma HCl gas que se envía a una columna de absorción de gases que contiene agua, formándose una solución de ácido clorhídrico. El lavador está conectado a un *scrubber* con sosa para eliminar trazas de gases ácidos.

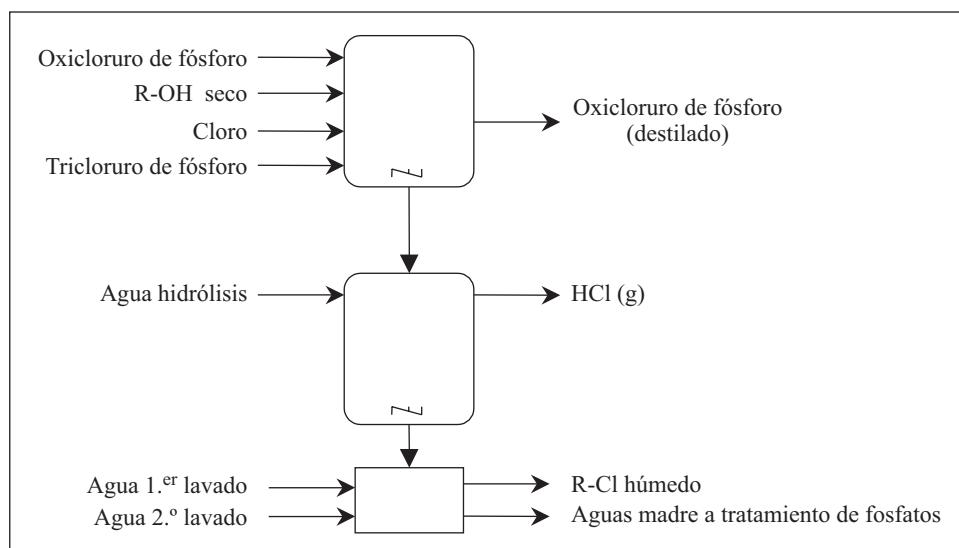


Figura 3.3. Ejemplo de halogenación (Fuente: AFAQUIM)

3.4.1.2. Cloración de una amina en dos etapas

El proceso del ejemplo se realiza en dos etapas y consiste en la cloración de una amina. En la primera etapa se clora el grupo amina mediante cloro gas, mientras que en la segunda etapa se utiliza Cloruro de Tionilo.

ETAPA 1.^a

El proceso consiste en una reacción de oxidación de una amina y posterior cloración. El Intermedio obtenido se emplea tal cual en la etapa siguiente. Las aguas obtenidas se concientran retornando al proceso un 50% de las mismas.

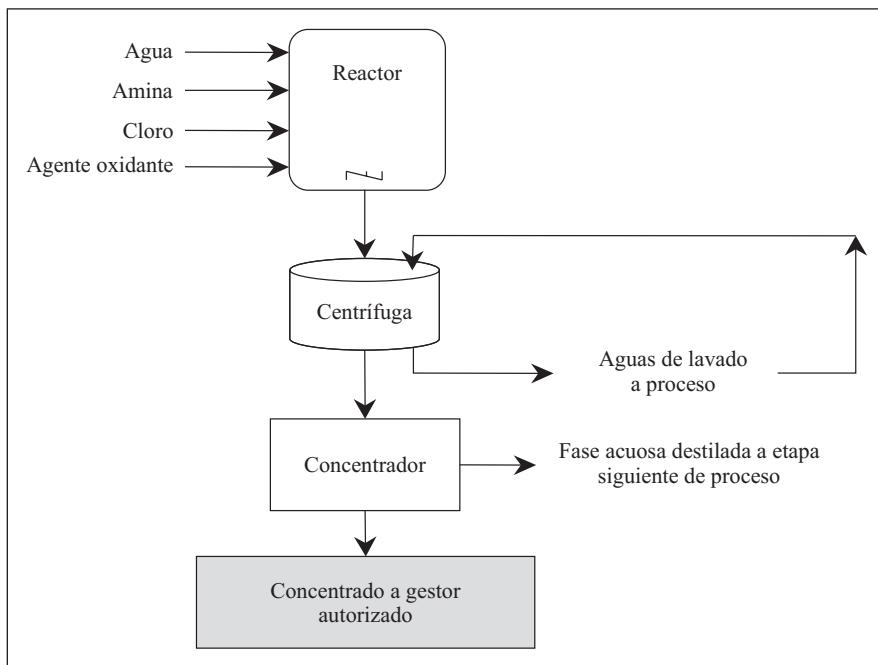


Figura 3.4. Etapa 1 Oxidación y cloración de una amina (Fuente AFAQUIM)

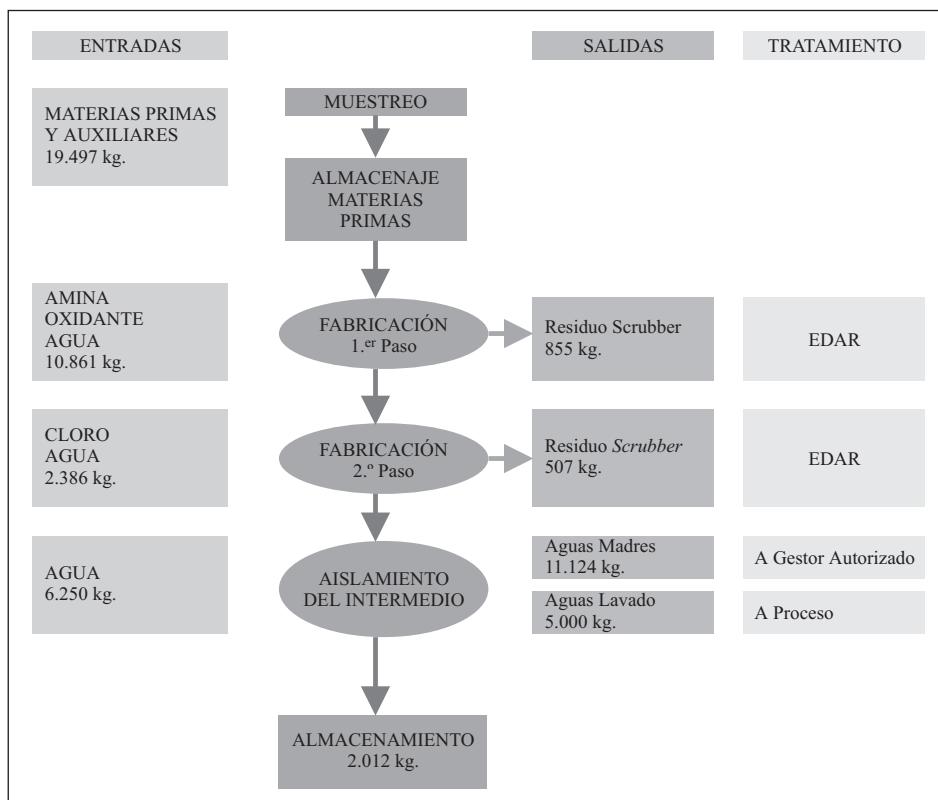


Figura 3.5. Emisiones durante el proceso en la 1.^a etapa (Fuente AFAQUIM)

ETAPA 2.^a

El proceso consiste en la cloración de un intermedio clorado mediante Cloruro de Tionilo. Las aguas obtenidas son enviadas directamente a la EDAR.

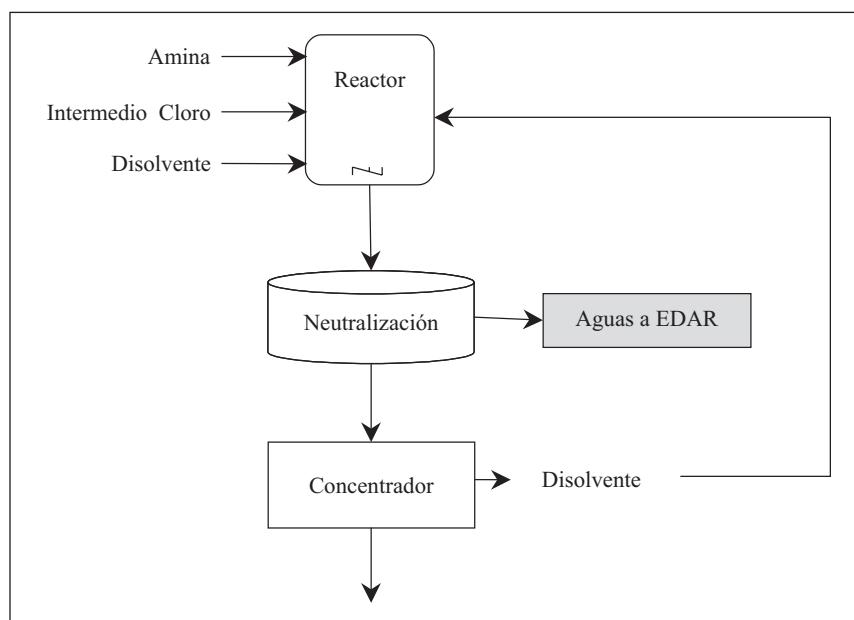


Figura 3.6. Segunda etapa: cloración del intermedio clorado (Fuente AFAQUIM)

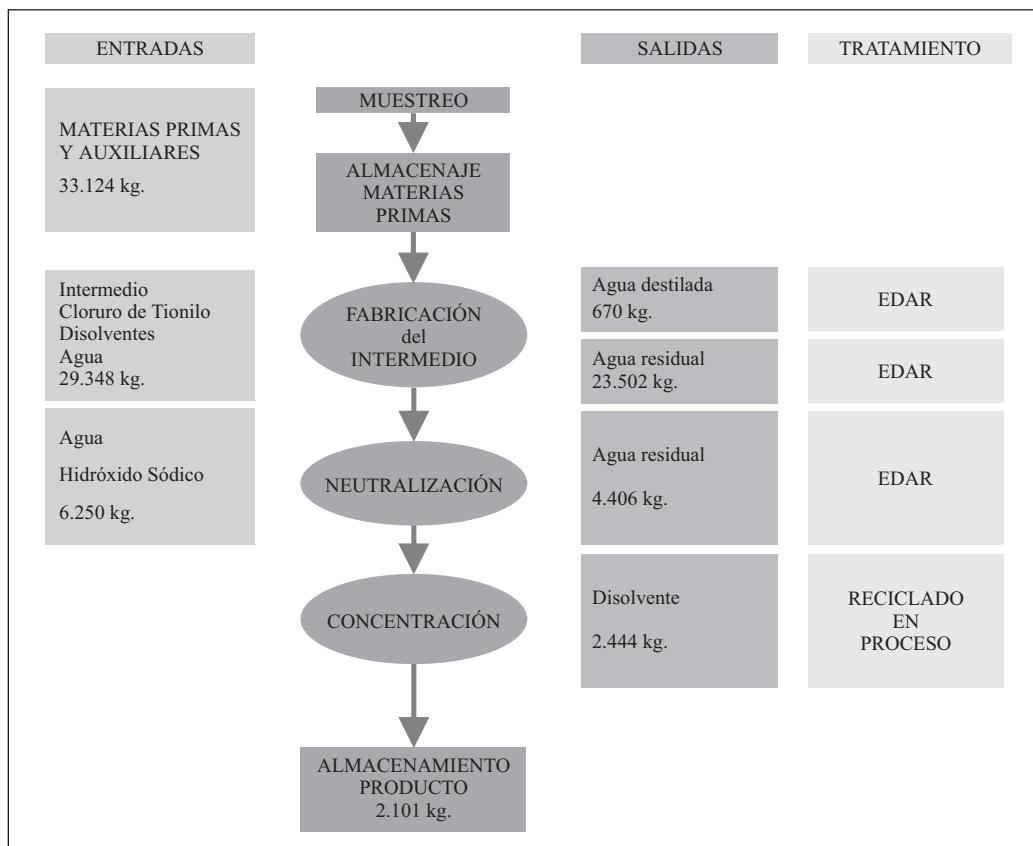


Figura 3.7. Emisiones durante el proceso en la 2.^a etapa (Fuente AFAQUIM)

Las mediciones realizadas confirmarán el seguimiento del esquema de proceso seguido y cuadran los materiales entrados con los transformados y sus emisiones.

3.4.2. Aspectos medioambientales de la acilación de Friedel-Crafts

Emisiones al aire

Las principales emisiones en las reacciones de Friedel-Crafts son el ácido clorhídrico producto de la propia reacción y los disolventes usados como soporte de la misma.

Las emisiones de ácido clorhídrico tienen lugar en el reactor y se envían a un *scrubber* en donde se aplica un lavado con disolución de hidróxido sódico.

Las emisiones de disolvente se pueden producir en la carga del reactor, durante el proceso de reacción, la destilación, el centrifugado y el secado al vacío del producto final. Por tanto es conveniente que en todas estas operaciones se disponga de un sistema de condensación que permita recuperar el disolvente. Normalmente el sistema consta de un intercambiador de calor tubular y a continuación de un balón, provisto de serpentín, en el que se recoge el disolvente. Dado que los disolventes empleados tienen un punto de ebullición algo elevado, la eficacia del sistema de condensación es elevada. Por último, las emisiones que escapan del sistema de condensación/recuperación se envían a un scrubber donde se lavan con disolución acuosa de hidróxido de sodio.

Vertidos al agua

La reacción de Friedel-Crafts genera una gran cantidad de agua residual, debido a que se precisa un gran exceso de agua en la hidrólisis del complejo cetona/tricloruro de aluminio. Estas aguas madre de la reacción contienen ácido clorhídrico, tricloruro de aluminio hidratado y otros complejos de aluminio y disolvente clorado.

Las aguas se filtran en carbono activo consiguiendo de esta forma disminuir la concentración de disolvente a valores por debajo de los 30 µg/L.

Las aguas filtradas tienen una carga orgánica baja (menos de 1000 mg/L de DQO) y pueden tratarse en la depuradora físico-química/biológica, una vez neutralizada su acidez. Además los compuestos alumínicos presentes actúan como floculantes, y pueden sustituir al cloruro férrico en el sistema físico-químico.

Las aguas procedentes del *scrubber* se filtran con carbón activo para eliminar el disolvente y pueden tratarse como salmueras o adicionar al sistema de depuración, siempre y cuando éste admita un incremento en la concentración de sales.

Residuos sólidos

No se generan residuos sólidos propios en esta reacción. Tenemos, sin embargo, un carbono activo residual, producto de las filtraciones a las que sometemos las aguas residuales del proceso. Su destino es la regeneración para su posterior reutilización.

3.4.3. Aspectos ambientales de la fermentación

En la siguiente Tabla se pueden observar los aspectos ambientales más importantes del proceso de fermentación:

| Operación | Impacto ambiental | Emisiones atmosféricas | Vertidos al agua | Disposición de sólidos |
|---|--|--|--|---|
| Limpieza de equipos CIP Esterilización de equipos | Alto consumo de agua Aguas residuales | Vapor de agua Olores | Aguas residuales con producto, COT. Si hay actividad envío a «Biowaste» | |
| Preparación de nutrientes | Importante consumo de agua y materias primas por su gran volumen | | Contaminantes específicos según nutrientes | Residuos y envases |
| Fermentación | Emisión de gases: CO ₂ y Vapor de agua. | Olores Gases de combustión Gases refrigerantes | | |
| Extracción y separación | Descarga de líquidos del caldo y de sólidos de la masa celular. Disolventes | Fugas y venteos COVs Valorización de residuos de disolventes | Gran cantidad de agua para reciclar y aguas residuales finales para tratar | Membranas y filtros. Biomasa en gran cantidad para incinerar o valorizar. Debe estar inactivada. |
| Secado y envasado final | Emisión de polvo activo. COVs en el secado | COVs Vapor de agua Gases técnicos | Aguas de lavado | Sólidos retenidos en filtros |

Tabla 3.8. Principales aspectos ambientales de la fermentación

3.4.4. Aspectos ambientales de la síntesis de Grignard

La importante cantidad de disolventes como residuo y las aguas madre con alto contenido en DQO y con metales, son el principal impacto de este proceso. Se minimiza este impacto de la siguiente forma:

Disolvente usado. El disolvente obtenido durante el proceso en forma de destilados debe ser tratado de diferentes formas:

- Reciclado. Mediante destilaciones, purificaciones para evitar contaminaciones con arrastres de proceso, puede ser utilizado en proceso posteriores o bien ser utilizado en operaciones de limpieza de equipos.
- Valorización, de los disolventes no reutilizables mediante aprovechamiento térmico.

Soluciones acuosas o aguas madre. Estas soluciones tienen un contenido alto en DQO, una forma eficaz de reducción es la destilación parcial de volátiles.

3.5. ASPECTOS AMBIENTALES ASOCIADOS A SUBSECTORES

3.5.1. Aspectos ambientales principales del subsector QFO Farmacéutica

Se utilizan gran cantidad de materias primas para fabricar pequeñas cantidades de producto, utilizando aditivos y reactivos en las síntesis y con un gran consumo de disolventes tanto en los procesos de fabricación (reacción, extracción, fermentación) como en el de lavado. Los disolventes en general se recuperan pero provocan emisiones difusas y vapores de COV que constituyen las principales emisiones de este sector. No todos los disolventes son recuperables en las propias instalaciones de la empresa, tanto por su variedad y utilización en cantidades relativamente modestas, como por el grado de pureza y ausencia de contaminantes que esta industria requiere.

En cuanto a los vertidos al agua, cabe destacar que, debido a las exigencias del sector que trabaja regulado por las GMP (Good Manufacturing Practice), a las aguas madres de proceso se añaden los frecuentes lavados durante todo el proceso de fabricación, generando en total gran cantidad de aguas residuales que normalmente no se pueden recircular y se tienen que tratar. Las aguas residuales y las partículas emitidas al aire, pueden requerir un tratamiento especial para eliminar su actividad hormonal, antibiótica, etc.

En la tabla 3.9 se detalla la lista de las principales etapas que se realizan en el sector de la fabricación de materias primas farmacéuticas de base, y las principales emisiones, vertidos y residuos que se producen.

Una de las características diferenciales de este sector es que cualquiera de las operaciones descritas puede variar notablemente en sus efluentes dependiendo del producto que se pretende realizar, por lo que resulta imposible dar una referencia numérica general para un mismo proceso.

Como ejemplo clarificador, describiremos las etapas de obtención de un producto farmacéutico de base, API, utilizando la misma tecnología, en la misma empresa y con equipos similares.

Compararemos dos procesos de extracción y purificación de materias primas de origen animal, en la misma fábrica y con las mismas instalaciones. El hecho de tratarse de dos productos distintos genera una utilización de disolventes y unas emisiones con grandes diferencias. También la comparación de los rendimientos obtenidos a partir de cantidades similares de materia prima, nos indica que uno de los productos se obtiene con un 7% de rendimiento y el otro con menos del 0,01% de rendimiento. Esto muestra también que la relación materia de partida/ producto final es muy baja en todos los casos para estas extracciones.

En definitiva, para un mismo objetivo se obtienen resultados con un impacto en las emisiones muy diferente.

El subsector QFO Farmacéutico español externaliza muchos de sus disolventes para su regeneración y venta, normalmente a otras empresas, por la variedad de disolventes utilizados, por su tamaño discreto y la pureza especificada en sus procesos, que no rentabilizan las instalaciones necesarias para recuperar en el mismo proceso los disolventes

| Etapa | Emisiones atmosféricas | Vertidos al agua | Residuos sólidos |
|--|--|---|--|
| Síntesis: Entrada de reactivos, productos naturales o substrato — Reacción química: Las materias primas reaccionan entre sí en el seno de disolventes. | COVs por el uso de disolventes | Efluente acuoso con COVs según las materias primas utilizadas | Polvo de las operaciones de carga de materia prima en polvo |
| Fermentación: Inoculación de microorganismos en un líquido de cultivo en presencia de nutrientes. | | Restos de líquidos de cultivo | Restos depositados en los filtros de fermentación, |
| Purificación: Se introduce agua o disolventes Se separa el ingrediente activo de los productos que no han reaccionado y de los contaminantes — Extracción: es una alternativa a la síntesis química que consiste en extraer ingrediente activo de materiales naturales — Lixiviado — Destilación — Precipitación — Cristalización — Filtración — Centrifugación | COVs | Efluentes que contienen COVs Según las materias primas utilizadas Aguas madres con productos de reacción que pueden tener actividad ecotóxica | Residuos provenientes de los restos de la extracción de materiales naturales |
| Acondicionado final | | | |
| Molido | Se utilizan para garantizar que no hay elementos extraños y que las materias primas se encuentran en la correcta forma física. | COVs | |
| Atomización | | PM ₁₀ | COVs Según las materias primas utilizadas |
| Micronización | | | Partículas y polvo |
| Secado: se utiliza para eliminar el exceso de disolvente Pesado: Es una operación delicada porque hay que evitar contaminaciones durante la manipulación. Envasado | | | Aguas madres con productos de reacción que pueden tener actividad ecotóxica |
| Almacenamiento y manipulación Acondicionado final de los productos obtenidos | | Fugas y venteos de los depósitos y conducciones | Fugas y venteos |
| Operaciones auxiliares Combustión Refrigeración Fluidos técnicos Limpiezas: Se realizan con detergentes (con tensioactivos), álcalis, halogenados... y ácidos | Gases de combustión Gases refrigerantes Gases técnicos | | Aguas con restos de productos, materias primas y productos de lavados (tensioactivos, álcalis, halogenados, ácidos...) |
| Reducción de emisiones y vertidos Adsorción Scrubbers Tratamientos de aguas | Pequeñas fugas Purgas | | Aguas de lavado Aguas residuales |

Tabla 3.9. Principales etapas que se realizan en el sector de la QFO Farmacéutica y principales emisiones, vertidos y residuos que se producen

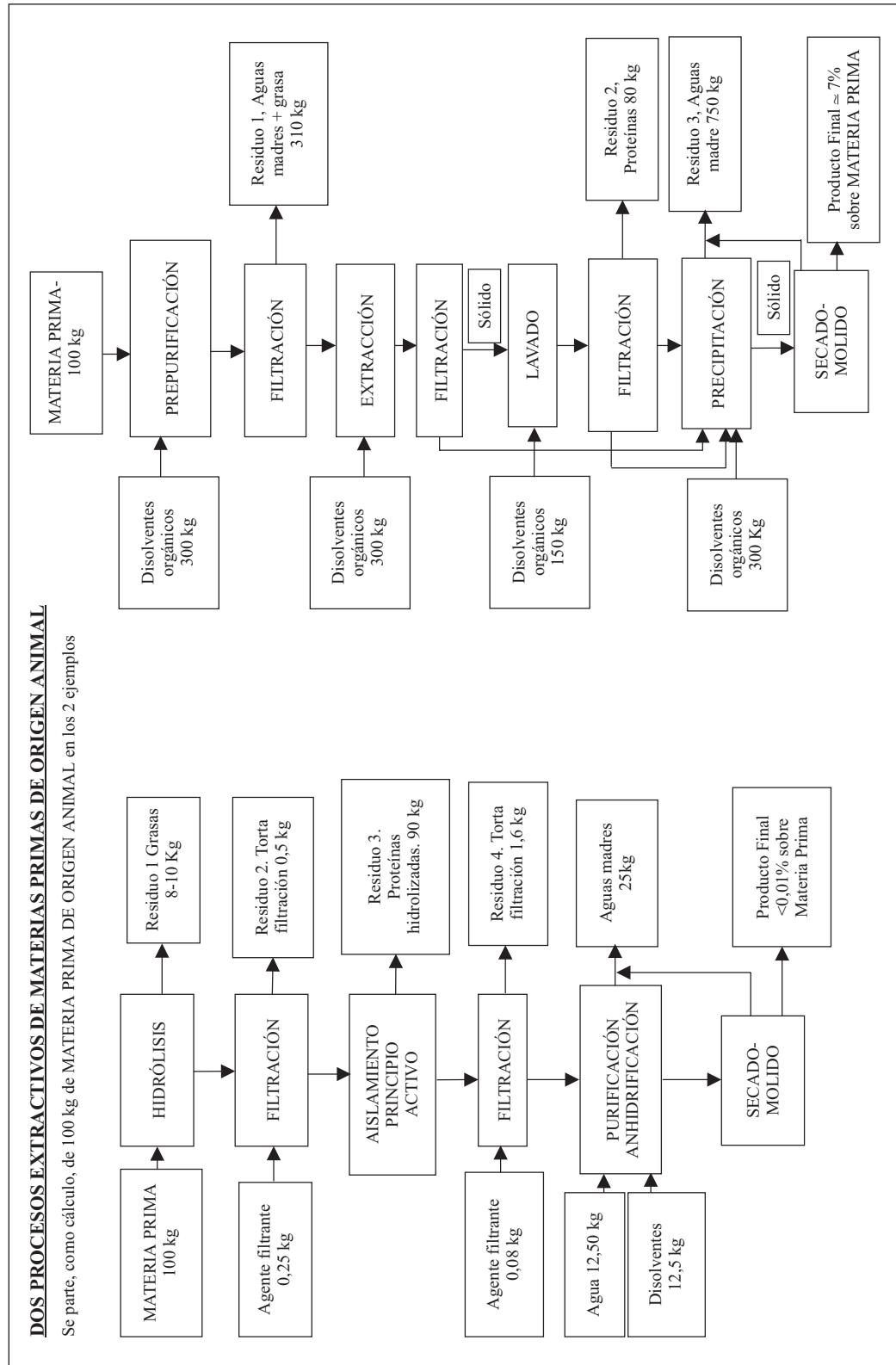


Figura 3.8. Ejemplos de procesos extractivos de materias primas de origen animal (Fuente AFAQQUIM)

3.5.2. Aspectos ambientales del subsector de Explosivos

| Etapa | Entradas | Emisiones atmosféricas | Vertidos al agua | Residuos sólidos |
|--|---|---------------------------------------|---|---|
| Nitración | Compuesto orgánico y mezcla de ácidos | NO _x y SO _x | Ácido gastado | |
| Lavado Separación con centrifugas | Soluciones alcalinas | | Aguas de lavado ácidas o básicas Con DQO, Sólidos en Suspensión, Nitratos, Sulfatos, Nitrógeno Kjeldahl y pH. Además, trazas de explosivos | |
| Purificación | Soluciones alcalinas | PM ₁₀ | Fases residuales | |
| Almacenamiento y manipulación de materia prima Requiere sistemas de protección contra las sobrepresiones y para la prevención de emisiones fugitivas. | Ácido sulfúrico y nítrico en grandes cantidades para la nitración | Venteos de ácidos nítrico y sulfúrico | Derrames y pérdidas en válvulas y otras piezas del equipamiento | |
| Almacenamiento y expedición de producto acabado | | | | Gestión del material fuera de especificaciones y/o caducado |
| Sistemas de control y reducción de las emisiones al aire Absorción con scrubbers y soluciones alcalinas | PM ₁₀ , NO _x y SO _x del proceso de nitración | Emisiones no capturadas | | Soluciones gastadas |
| Control y tratamiento de aguas residuales Además de los contaminantes propios del proceso, los restos de producto son totalmente eliminados por razones de seguridad y medioambiente | DQO, SST, Nitratos, Sulfatos, Nitrógeno Kjeldahl y pH | | Aguas para uso como fertilizantes | Fangos para uso como fertilizantes |
| Manipulación de residuos e instalaciones de reciclaje Denitración del ácido gastado con recuperación del nítrico y el sulfúrico por separado | Ácido gastado | | | Residuos de la recuperación a tratar como explosivos |

Tabla 3.10. Principales etapas que se realizan en el sector de explosivos, y las principales emisiones, vertidos y residuos que se producen

3.5.2.1. Aspectos ambientales de la Nitración

Por ser el proceso fundamental, insistiremos en los aspectos de emisión del proceso de Nitración en este subsector.

Emisiones al aire

Las principales emisiones de los procesos de nitración son los NO_x, SO₂, CO, CO₂ y las partículas sólidas. Normalmente, las emisiones gaseosas se recogen mediante conducciones. Los NO_x se reducen por absorción química en torres de relleno (*Scrubbers*) con agua o soluciones básicas como medio de absorción.

Otras fuentes de emisiones de NO_x y SO₂ son debidas a las emisiones difusas o a las perdidas por venteos a la atmósfera en los tanques de nítrico y sulfúrico. Estas emisiones se controlan normalmente con scrubbers cáusticos previos a la descarga a la atmósfera.

Algunas emisiones minoritarias de COVs provienen de los venteos de los tanques de almacenamiento de los compuestos orgánicos que se usan como materia prima para nitrar.

Vertidos al agua

Además de los efluentes generales (agua de alimentación, ácido nítrico diluido de los scrubbers, sosa cáustica gastada de los venteos de los scrubbers) existe una corriente específica de agua de proceso correspondiente al lavado de los compuestos nitrados. El agua utilizada en el transporte de los nitrocompuestos, desde el área de nitración hasta el polvorín normalmente se recicla internamente en la planta y no supone ninguna corriente residual.

Las aguas de lavado contienen pequeños porcentajes de compuestos ácidos procedentes de la mezcla ácida nitrante, materiales alcalinos del proceso de eliminación de ácidos, y mínimas cantidades de compuestos nitrados que puedan quedar en solución. Las partículas en suspensión siempre se retienen en los decantadores que son muy utilizados en las plantas de producción de explosivos. Los principales contaminantes de las aguas en este sector son los nitratos, los carbonatos y los sulfatos.

Como norma general, las aguas de lavado son tratadas con cal, sosa u otros materiales alcalinos en equipos de neutralización convencional. La cantidad de nitratos y sulfatos contenidos en estas aguas residuales, una vez tratadas, las hace utilizables como aporte fertilizante en áreas de cultivo agrícola o forestal.

Subproductos y residuos

No se generan subproductos en el proceso de nitración para la obtención de nitroglicerina/nitroglicerol y nitrocelulosa porque el rendimiento de la reacción es muy favorable. Además, en el proceso no se usan ni disolventes ni catalizadores lo cual resulta muy beneficioso para la no generación de residuos.

Se generan poca cantidad de residuos explosivos (código 160403 según la Decisión 2000/532/CE y Orden MAM/304/2002) la mayor parte procedente de los materiales absorbentes para derrames y fugas, que se gestionan en el propio emplazamiento por combustión y/o detonación controladas. Asimismo, se generan residuos peligrosos no explosivos que se gestionan a través de gestor de residuos autorizado.

Si se utiliza la neutralización como tratamiento de aguas residuales, los fangos inertes que se generan deben ser gestionados como tal y llevados a un vertedero autorizado.

Un aspecto significativo en las plantas de nitración que usan mezcla de ácidos es la gestión del ácido gastado. Normalmente el ácido es denitrado con un primer *stripping* con vapor para eliminar el ácido nítrico no reaccionado y los óxidos de nitrógeno (NO_x) y después el agua es eliminada por destilación con ácido sulfúrico concentrado a alta temperatura. Las pequeñas cantidades de compuesto orgánico que pueda arrastrar el ácido residual son oxidadas durante la destilación y se transforman en agua, CO₂ y NO_x.

Como resultado de este proceso de recuperación por denitración el ácido sulfúrico del 70% (w/w) (código 060101 según la Decisión 2000/532/CE y Orden MAM/304/2002) se recoge en las colas y el ácido nítrico del 99% en la cabeza de la torre de destilación. En la mayoría de las plantas de nitración, todo el ácido nítrico es reciclado mientras que el ácido sulfú-

rico puede ser utilizado como materia prima en otros procesos como el de fabricación de fertilizantes ya sea en la misma planta o en instalaciones externas.

3.5.3. Aspectos ambientales principales del subsector de Tensioactivos y Agentes de superficie

Se presenta a continuación una tabla con las principales etapas implicadas en el proceso de fabricación de tensioactivos y los principales aspectos ambientales asociados.

| Proceso | Emisiones atmosféricas | Vertidos al agua |
|----------------------------|------------------------|------------------|
| Sulfonación/sulfatación | SO ₂ | DQO |
| Etoxilación/alcoholización | COVs | DQO |
| Multiuso | COVs | DQO |

Tabla 3.11. Etapas y emisiones en la fabricación de tensioactivos

Una fábrica de tensioactivos prácticamente no genera **residuos** eliminables, pues todo lo que entra en el proceso de fabricación normalmente reacciona para obtener el producto final. Si se trabaja con un éster metílico, de esta reacción se obtiene metanol que se valoriza como subproducto. Se pueden generar otros subproductos como el isopropanol y la glicerina.

Los progresos en los procesos de planificación industrial de la producción permiten encadenar las secuencias de fabricación evitando los lavados de reactores, con la consiguiente reducción de los efluentes. Esto se realiza no solamente por las ventajas medioambientales sino también económicas. En caso necesario la maquinaria se lava con agua que se dirige a la propia planta de depuración, tanto biológica como físico-química. Ambos tipos de depuración son efectivos en el tratamiento de los efluentes del sector.

3.5.4. Aspectos ambientales principales del subsector Colorantes y Pigmentos

Las aguas residuales son el principal aspecto ambiental del sector de producción de colorantes y pigmentos. Estas aguas que deben ser tratadas antes de su vertido a depuradora o cauce público se caracterizan por un fuerte coloración propiciada por compuestos contaminantes que se encuentran en bajas concentraciones y que en su mayor parte son refractarios a los tratamientos biológicos convencionales.

Esta situación ha obligado a este sector a trabajar con las más modernas y potentes técnicas de reducción de la contaminación en sus aguas residuales para garantizar el cumplimiento de la legislación y un correcto comportamiento medioambiental.

En la tabla 3.12 se enumeran las principales operaciones unitarias implicadas en la producción de colorantes y pigmentos y sus potenciales emisiones y vertidos.

Emisiones al aire

Las principales emisiones al aire son polvo, que proviene de la descarga de materias primas, las operaciones de molturación y homogenización, oxidación y clasificación del producto final. También se producen emanaciones de vapores de COVs de los disolventes que se utilizan y también existen emisiones de gases de combustión de las calderas.

| Operación | Descripción | Emisiones atmosféricas | Vertidos al agua |
|---|--|--|------------------------|
| Reacción de Síntesis | Adición de materias primas y aditivos | COVs Venteos de hidrogeno Contaminantes específicos según aditivos y primeras materias | |
| Separaciones | Lavado de los pigmentos Filtración Secado | COVs PM ₁₀ | Purgas de ácido COT |
| Clasificación | Molturación y homogenización | PM ₁₀ | |
| Almacenamiento y manipulación | Acondicionamiento final de los productos | Fugas y venteos | Fugas y venteos |
| Equipamiento auxiliar Equipos de combustión Refrigeración Fluidos técnicos | | Gases de combustión Gases refrigerantes Gases técnicos | |
| Reducción de emisiones y vertidos | Operaciones de separación y recuperación para reducir las emisiones y para tratar las aguas de proceso | | Aguas residuales |

Tabla 3.12. Principales etapas que se realizan en el sector de colorantes y pigmentos, y las principales emisiones, vertidos y residuos que se producen

Aguas residuales

Las emisiones al agua provienen principalmente de las operaciones de síntesis, lavado, filtración, secado y limpieza, esto implica a veces aguas tintadas que aunque tengan concentraciones muy bajas de colorantes obligan a hacer tratamientos muy específicos para eliminar estos contaminantes, tales como la permeación o la incineración.

3.5.5. Aspectos ambientales principales del subsector Fitofarmacéuticos y Biocidas

Se utilizan diversas materias primas para fabricar los producto base de este subsector, utilizando aditivos y reactivos en las síntesis y se consumen disolventes tanto en los procesos de fabricación (reacción, extracción) como en el de lavado.

En la Tabla 3.13 se indican las etapas más importantes y sus emisiones.

Emisiones atmosféricas

Los disolventes en general se recuperan pero provocan emisiones difusas y vapores de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), algunos con actividad ecotoxicidad. También se producen emisiones de olores, que constituyen parte de las emisiones atmosféricas de este sector. No todos los disolventes son recuperables en las propias instalaciones de la empresa, tanto por su variedad y utilización en cantidades relativamente modestas, como por el grado de pureza y ausencia de contaminantes que esta requiere, para su posterior reutilización en el proceso.

| Etapa | Entradas | Emisiones atmosféricas | Vertidos al agua | Residuos sólidos |
|--|--|---|--|------------------------|
| Reacción | Fósforo, Nitrógeno, Otros halogenados | COVs | | |
| Purificación Destilación Precipitación Filtración | | COVs | Aguas madres con productos de reacción que pueden tener actividad ecotóxica | Polvos y partículas |
| Tratamiento final | Aditivos, Nutrientes Disolventes, etc. | COVs PM ₁₀ | | |
| Equipamiento auxiliar Equipos de combustión Refrigeración Fluidos técnicos | | Gases de combustión Gases refrigerantes Gases técnicos | | |

Tabla 3.13. Principales etapas que se realizan en el sector de la fabricación fitofarmacéuticos y biocidas, y las principales emisiones, vertidos y residuos que se producen

Vertidos al agua

En cuanto a los vertidos al agua, cabe destacar que, debido a las exigencias del sector que trabaja regulado por las Buenas Prácticas de Fabricación, las aguas del proceso de fabricación y del de lavado, generan aguas residuales que normalmente no se pueden recircular y que tienen que tratarse para eliminar su actividad biocida, antes de acceder a la estación depuradora de aguas residuales.

Residuos sólidos

Los residuos sólidos que se generan de los diferentes procesos son recogidos y eliminados a través de procesos de incineración en centros autorizados para esta práctica.

Finalmente cabe indicar que las aguas residuales y las partículas emitidas al aire, pueden requerir un tratamiento especial para eliminar su actividad.

Fuentes de emisión

La descarga de materia prima y acondicionado final genera residuos sólidos y líquidos y la operación de filtrado genera lodos con impurezas.

Principales técnicas para controlar la contaminación

Tratamientos aguas: antes de tratar las aguas residuales, la segregación de corrientes identificando las que son compatibles para neutralizar pH, facilita la selección del tratamiento posterior.

- Corriente inorgánica: Se pueden recuperar las sales a través de evaporación o separación por membrana.

- Corriente fuertemente orgánica con efluentes tóxicos: No se pueden tratar biológicamente, tienen que tratarse químicamente (oxidación o incineración, si es posible).
- Corriente ligeramente orgánica: Se trata biológicamente.

Tratamientos aire: *scrubbers* y trabajar en sistema cerrado.

Tratamiento de Sólidos: incineración.

3.5.6. Aspectos ambientales principales del subsector Aromas y Fragancias

Se utilizan gran número de materias primas para fabricar pequeñas cantidades de producto, utilizando aditivos y reactivos en las síntesis y con un gran consumo de disolventes tanto en los procesos de fabricación (reacción, destilación) como en el de lavado. Los disolventes en general se recuperan pero provocan emisiones difusas y vapores de COV, que constituyen las principales emisiones de este sector, juntamente con los olores generados. No todos los disolventes son recuperables en las propias instalaciones de la empresa, tanto por su variedad y utilización en cantidades relativamente modestas, como por el grado de pureza y ausencia de contaminantes que esta industria requiere.

Los vertidos al agua, cabe destacar que, debido a las exigencias del sector, se añaden a las aguas madres de proceso los frecuentes lavados durante todo el proceso de fabricación, generando en total gran cantidad de aguas residuales que normalmente no se pueden recircular y se tienen que tratar.

Se detalla en la Tabla 3.14 la lista de las principales etapas que se realizan en la fabricación de aromas y fragancias y las emisiones, vertidos y residuos que se producen.

Tal y como sucede con la mayoría de instalaciones de los subsectores de esta Guía, una de las características diferenciales es que cualquiera de las operaciones descritas puede variar notablemente en sus efluentes dependiendo del producto que se pretende realizar y resulta imposible dar una referencia numérica general para un mismo proceso.

3.5.7. Aspectos ambientales principales del subsector Plastificantes y Retardantes de llama

3.5.7.1. *Aspectos ambientales principales del subsector Plastificantes*

Como la mayor parte de los plastificantes son esteres, las emisiones más comunes son las asociadas a la reacción de esterificación: aguas ácidas, con disolventes o alcoholos y emisiones de COVs a la atmósfera.

3.5.7.2. *Aspectos ambientales principales del subsector Retardantes de llama*

Las principales emisiones del subsector de Retardantes de llama son las asociadas a la operación de halogenación (descritas en el punto 3.4.1 Aspectos medioambientales de la halogenación), considerando que se utiliza normalmente como halógeno el Bromo.

- Gases residuales, que contienen halógenos, el correspondiente haluro de hidrógeno y COV/HHC (hidrocarburos halogenados).
- Aguas madre acuosas, con grandes cantidades de DQO/AOX (hidrocarburos halogenados adsorbibles en carbón activo) procedentes de los subproductos y del propio producto.
- Aguas de lavado, que también contienen DQO/AOX debido a los subproductos y al producto perdido pero en menor cantidad.

| Etapa | Emisiones atmosféricas | Vertidos al agua | Residuos sólidos |
|---|--|---|---|
| Síntesis: Entrada de reactivos, productos naturales o sustrato — Reacción química: Las materias primas reaccionan entre sí en el seno de disolventes. | COVs por el uso de disolventes Olores | Efluente acuoso con COVs Según las materias primas utilizadas | Polvo de las operaciones de carga de materia prima en polvo |
| Purificación por destilación: Se separa el ingrediente activo de los productos que no han reaccionado y de los contaminantes. | COVs Olores | Efluentes que contienen COVs Según las materias primas utilizadas | Colas de destilación Restos de destilación |
| Acondicionado final Pesado: Es una operación delicada porque hay que evitar contaminaciones durante la manipulación. Envasado | PM ₁₀ Olores | Según las materias primas utilizadas | Restos de fabricación |
| Almacenamiento y manipulación Acondicionado final de los productos obtenidos | Fugas y venteos de los depósitos y conducciones Olores | Fugas y venteos | |
| Operaciones auxiliares Combustión Refrigeración Fluidos técnicos Limpiezas: Se realizan con detergentes (con tensioactivos), álcalis, halogenados y ácidos | Gases de combustión Gases refrigerantes Gases técnicos | Aguas con restos de productos, materias primas y productos de lavados (tensioactivos, álcalis, halogenados, ácidos, etc.) | |
| Reducción de emisiones y vertidos Adsorción Scrubbers Tratamientos de aguas | Pequeñas fugas Purgas | Aguas de lavado Aguas residuales | Fangos |

Tabla 3.14. Principales etapas que se realizan en el sector aromas y fragancias y las principales emisiones vertidos y residuos que se producen

- Aguas madre orgánicas, que contienen disolventes, subproductos y producto.
- Residuos de la destilación y subproductos indeseados, que contienen una mezcla de compuestos halogenados.

4. *MTD en España y valores de emisión asociados*

4.1. INTRODUCCIÓN

Las técnicas a describir en este capítulo son aquellas consideradas como capaces de alcanzar un alto grado de protección ambiental en el sector QFO.

Las Mejores Técnicas Disponibles descritas en este capítulo y los valores de emisión o de consumos a los que se hace referencia, deben entenderse como los que se pueden anticipar que sean alcanzables con el uso de la técnica descrita, pero no son valores límites de emisiones o de consumos y en su aplicación deben considerarse factores de coste y de impacto cruzado, tanto en las instalaciones como en el ambiente.

Cuando se describen «niveles asociados a la MTD» o «niveles alcanzables con la MTD» debe entenderse como el resultado de la técnica descrita, o de una combinación de varias técnicas, en un uso en un proceso o instalación determinado y durante un período sustancial de operación en una instalación bien mantenida.

Para describir las características de una técnica considerada como MTD, se usa una información como la de la tabla 4.1, siempre que esté disponible.

Se describen por separado, en esta Guía, las distintas técnicas candidatas a Mejores Técnicas Disponibles, MTD, pero debe considerarse que varias de ellas pueden y deben utilizarse simultáneamente en toda instalación del sector QFO para conseguir resultados óptimos. Así los Sistemas de Gestión Ambiental, las tecnologías integradas de proceso y las medidas de contención, la minimización de efluentes residuales, el correcto reciclado de materiales y los tratamientos al final del proceso, se superponen para optimizar el funcionamiento de una instalación. Deben considerarse tanto la prevención, control, minimización y reciclado como la reutilización y el correcto uso de la energía.

| Información tipo considerada en una MTD | Información incluida |
|---|---|
| Descripción | Descripción técnica de la tecnología referida |
| Beneficio ambiental alcanzado | Principal impacto ambiental al que va dirigida la técnica (proceso o reducción), incluyendo valores de emisión alcanzados y rendimiento. Beneficios ambientales de la tecnología en comparación con otras similares |
| Datos operacionales | Información sobre datos de emisiones/residuos y consumos (materias primas, agua y energía). Otras informaciones útiles sobre cómo operar, mantener y controlar la tecnología, incluyendo aspectos de seguridad, restricciones de la tecnología, datos sobre calidad, etc. |
| Efectos secundarios | Cualquier efecto secundario y desventaja causadas por la puesta en marcha de la tecnología. Detalles de los problemas ambientales de la técnica en comparación con otras |
| Aplicabilidad | Consideraciones sobre los factores que afectan a la tecnología (espacio necesario, especificidad del proceso, etc.) |
| Datos económicos | Información sobre costes (de inversión y de operación) y posibles ahorros por aplicar la tecnología (reducción de consumos o de emisiones) |

Tabla 4.1. Información detallada para las tecnologías descritas como MTD

En las técnicas descritas en esta Guía se ha profundizado en las características del sector de Química Fina, pero deben tenerse en cuenta las BREF comunes a todos los sectores, llamadas BREF horizontales, en las que se detallan las mejores técnicas para temas comunes a toda la industria, como el tratamiento de emisiones gaseosas y acuosas (BREF on CWW 31, European Commission, 2003), la de almacenamiento y sus emisiones (BREF on Emissions from Storage, 64, E.C., 2005), la de monitorización (General Principles of Monitoring, 108, E.C., 2003) y revisar casos asimilables descritos en otras BREF sectoriales químicas aunque el entorno económico, regulatorio y operacional pueda ser muy distinto.

4.2. GESTIÓN MEDIOAMBIENTAL

La MTD es implementar y adherirse a un Sistema de Gestión Medioambiental (SGM) que incorpora, dependiendo de las circunstancias individuales, las siguientes características:

- Definición de una política medioambiental por la alta gerencia (el compromiso de la alta dirección es necesario para una aplicación con éxito de otras características del SGM);
- Planear y establecer los procedimientos necesarios;
- Implementación de los procedimientos, prestando atención particular a:
 - Estructura y responsabilidades
 - Entrenamiento, conocimiento y competencia
 - Comunicación
 - Implicación de los empleados
 - Documentación
 - Control de proceso eficiente
 - Programa de mantenimiento
 - Planes de emergencia y respuesta
 - Programas de formación
 - Garantizar el cumplimiento de la legislación medioambiental;
- Vigilar el desempeño y tomar acciones correctivas, prestando atención particular a:
 - Monitorización y medidas.
 - Acción correctiva y preventiva.
 - Auditoría interna independiente (donde sea factible) de forma de determinar si el sistema de gestión medioambiental conforma las mejoras planeadas y ha sido correctamente implementado y mantenido.
- Revisión por la alta gerencia.

Un correcto sistema de gestión define una política, planifica unos objetivos, implanta procedimientos de trabajo, forma a todo el personal, establece sistemas de comunicación, evalúa la eficacia del sistema periódicamente, desarrolla planes de mejora y viene certificado por una entidad acreditada externa.

Tres características adicionales, que pueden complementar las etapas expuestas anteriormente, son consideradas como medidas de soporte:

- Disponer de un sistema de gestión y un procedimiento de auditoría examinado y validado por un organismo de certificación acreditado o por un verificador externo de SGM.
- Preparación y publicación (y posible validación externa) de una declaración medioambiental regular que describa todos los aspectos significativos de la organización,

permitiendo una comparación año a año contra los objetivos y metas medioambientales así como también comparaciones con otras organizaciones del sector.

- Implementación y adhesión a un sistema internacional voluntario como el EMAS, ISO 14001:2004 o el Compromiso de Progreso (Responsible Care). Este paso voluntario podría dar una mayor credibilidad al SGM. En particular el EMAS, que incluye todas las características mencionadas anteriormente, proporciona una mayor credibilidad. Sin embargo, otros sistemas de gestión ambiental no estandarizados pueden, en principio, ser igual de efectivos si son diseñados e implementados apropiadamente.

La tendencia de las empresas es integrar los diferentes sistemas de gestión de manera que la calidad, la seguridad, la prevención y el medio ambiente se encuentren agrupados en un solo sistema de gestión. En el sector de la Química Fina Orgánica la mayoría de las empresas disponen de Sistema de Gestión de la Calidad (ISO 9000 o en el sector de los medicamentos GMP), y sistema de gestión medioambiental ISO 14001 y algunas empresas tienen EMAS.

4.3. PREVENCIÓN Y MINIMIZACIÓN

Las empresas planifican la producción desde su inicio, para optimizar consumos, controlar y reducir emisiones y diseñan la planta, las tecnologías a aplicar, sus programas de mantenimiento, los procedimientos de trabajo y las sucesivas ampliaciones asumiendo la responsabilidad del impacto ambiental de su producción.

Las empresas trabajan siguiendo procedimientos de trabajo establecidos que incluyen temas de seguridad y de comportamiento ambiental. Los procesos de fabricación se controlan continuamente a través de mediciones y control de parámetros indicativos (presión, temperatura, composición, cantidad, etc.).

Se realiza una buena gestión del mantenimiento con programas establecidos y estructurados incluso diariamente que abarcan toda la infraestructura de la empresa.

También existe una exigente política de seguridad tanto al nivel de prevención de riesgos como de prevención del riesgo químico. Se controla la producción en cada una de sus fases y se analizan los posibles riesgos de las reacciones y los riesgos de reacciones incontroladas y de situaciones anómalas (parada repentina de la producción por apagón de luz, vuelta a la normalidad, limpiezas en zonas de riesgo, etc.).

Las empresas disponen de planes de emergencia implantados para responder ante un accidente o situación de emergencia y la mayoría incluyen también la forma de prevenir y disminuir los impactos medioambientales asociados con esa situación de emergencia.

4.3.1. Minimización del impacto ambiental

Diseño apropiado de plantas

Las MTD se inician en el diseño apropiado de la fábrica en la que se aplicará la tecnología a implantar. El diseño debe prever sistemas para minimizar las emisiones aplicando técnicas generales como:

- Utilización de instalaciones y equipos cerrados y sellados, para evitar emisiones incontroladas.
- Cerrado de los edificios de producción utilizando ventilación mecánica.
- Utilización de inertización con N₂ en los equipos de procesos en donde se manipulen sustancias inflamables.

- Equipando los reactores con condensadores para recuperación de disolventes COVs.
- Conexión de los condensadores a sistemas de recuperación o captación.
- Utilización de flujo de fluidos por gravedad en lugar de bombeos (las bombas pueden ser un foco importante de emisiones fugitivas).
- Segregación de efluentes y tratamiento selectivo de las aguas residuales.
- Incremento de la automatización aplicando sistemas modernos de control para asegurar procesos estables y eficientes.
- Gestionar el uso de energía en la planta de forma a minimizar consumos con un diseño apropiado de recuperadores de calor y frío, aislamientos, uso de energías de bajo coste y demás medidas encaminadas al ahorro energético.
- Diseño apropiado del almacenado y movimiento del *stock* para limitar riesgos en su manipulación, especialmente para sustancias peligrosas.
- Utilizar, cuando sea técnicamente posible, sistemas de vacío alternativos a las trompas de agua que producen gran cantidad de aguas residuales contaminadas. Bombas secas o de anillo cerrado son recomendables como alternativas.

Protección del suelo

Las empresas disponen de infraestructuras y medidas operativas y de mantenimiento, apropiadas para prevenir desviaciones del proceso operativo normal, tales como derrames, fugas y para el caso de que los hubiera, disponen en general de sistemas o cubetos de contención. Las MTD para protección del suelo aplican:

- Zonas especiales de carga y descarga protegidas para retener derrames.
- Almacenamiento de materiales protegiéndolos de fugas y con sistemas de retención.
- Revisión frecuente y sistemas de alarma de fugas de bombas y cámaras de tratamiento.
- Inspección de tanques de almacenamiento y de tuberías controlando fugas.
- Medidas de actuación en derrames, como programas de entrenamiento de personal y disponer de elementos absorbentes y barreras de contención.
- Controles de integridad de los cubetos de recogida de derrames.
- Tanques con prevención de sobrelleñado.

Seguridad

La MTD supone llevar a cabo una Gestión estructurada de Seguridad durante todo el proceso normal y considerar los efectos posibles debido a las desviaciones tanto del proceso químico, como aquellas otras desviaciones debidas a causas de la propia instalación y planta.

Se realizan estudios previos a la instalación como el árbol de fallos, estudios de seguridad para asegurar que el proceso químico pueda ser controlado adecuadamente, la MTD debe tener en cuenta las siguientes técnicas:

- Medidas de organización.
- Técnicas implicadas en la propia ingeniería.
- Retardantes de la reacción (ej. neutralización, cierre de energías,...).
- Enfriamiento de emergencia.
- Aparatos resistentes a la presión.
- Válvulas de escape.

La manipulación y almacenado de sustancias tóxicas y peligrosas requiere precauciones para limitar los riesgos posibles. En plantas donde se requiere la manipulación de sustancias por operadores, se precisa un adecuado conocimiento de la seguridad en el trabajo, tanto en operaciones normales, así como cuando se produzcan desviaciones de las condiciones nor-

males. Con la MTD se pretende establecer procedimientos e implantar medidas técnicas para limitar los posibles riesgos de la manipulación y almacenado de las substancias tóxicas.

Optimización de sistemas de lavado

Una de las causas de emisión de aguas contaminadas es la limpieza de las instalaciones. Deben optimizarse los procedimientos de limpieza para reducir la carga contaminante de las aguas de lavado. Prelavados para recoger y separar la mayor parte de los disolventes de las aguas de lavado, permiten eliminar una carga importante de disolventes, pudiendo incinerar o tratar por *stripping* esa porción del prelavado.

Cuando lo permiten las condiciones del proceso, los lavados a contracorriente pueden reducir el volumen de líquido utilizado.

4.3.2. Química Verde y medidas de prevención del impacto ambiental

La Química Verde es el uso de la química para prevenir la contaminación. En particular, la Química Verde es el diseño de productos o procesos que reducen o eliminan el uso o la producción de sustancias peligrosas.

Al ofrecer alternativas de mayor compatibilidad ambiental, comparadas con los productos o procesos disponibles actualmente cuya peligrosidad es mayor y que son usados tanto por el consumidor como en aplicaciones industriales, la química verde promueve la prevención de la contaminación a escala molecular.

4.3.2.1. Áreas de enfoque de la Química Verde

Las tecnologías de química verde pueden ser clasificadas en una o más de las tres áreas de enfoque siguientes:

- La utilización de rutas sintéticas alternativas basadas en química verde.
- La utilización de condiciones de reacción alternativas basadas en química verde.
- El diseño de sustancias químicas que sean, por ejemplo, menos tóxicas que las disponibles actualmente o inherentemente más seguras con respecto a su potencial de accidentes.

La Química Verde representa una vía sumamente efectiva en la prevención de la contaminación mediante la puesta en práctica de soluciones científicas innovadoras para resolver problemas ambientales reales a través de programas voluntarios de colaboración.

4.3.2.2. Los doce principios de la Química Verde

La filosofía de la Química Verde se resume en unos principios básicos:

1. Es mejor la prevención de la contaminación que el tratamiento posterior de los residuos.
2. Los métodos de síntesis de productos químicos se deben diseñar para la máxima incorporación al producto de todos los materiales utilizados en el proceso.
3. La síntesis de productos químicos debe utilizar y generar sustancias que tengan nula o poca toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.
4. Los productos químicos deben diseñarse de tal forma que se preserve su funcionalidad y eficacia, a la vez que se reduce su toxicidad.
5. Se debe evitar o minimizar el uso de sustancias auxiliares y, cuando sean necesarias, deben ser inocuas.

6. Se debe minimizar la demanda energética, evaluando su impacto económico y ambiental. Los métodos de síntesis se deberían llevar a cabo a presión y temperatura ambiente.
7. Las materias primas empleadas y los recursos naturales consumidos deben ser preferentemente renovables, siempre que esto sea económico y técnicamente viable.
8. Los procesos basados en reacciones directas son preferibles a aquellos en los que hacen falta reacciones intermedias.
9. Los reactivos catalíticos deben ser lo más selectivos posibles para evitar la formación de subproductos innecesarios, y se deben utilizar en lugar de los reactivos estequiométricos.
10. Los productos químicos deben ser diseñados de manera que al final de su vida útil no sean persistentes en el medio y sus productos de degradación sean inocuos.
11. Las metodologías analíticas deberían permitir el control del proceso en tiempo real para detectar la posible formación de sustancias nocivas.
12. Las sustancias y la forma en que son utilizadas en un proceso químico se deben escoger de modo que se minimice el riesgo potencial de accidentes químicos, incluyendo fugas, explosiones e incendios.
13. La reducción del potencial de riesgo de accidentes químicos.

Green chemistry, theory and practice. P.T. Anastas & J.C. Warner. 1998. Oxford University Press

4.3.2.3. Ejemplos de cambios de procesos

Proceso alternativo enzimático frente a síntesis química

La sustitución de los métodos clásicos de hidrólisis por métodos enzimáticos es candidata a mejor técnica por su bajo uso de disolventes y por el ahorro de pasos en la síntesis. Procesos que requieren varios pasos de protección de grupos reactivos, síntesis para introducir el radical deseado, desprotección de los grupos inicialmente bloqueados para evitar reacciones secundarias y, en ocasiones, separación del isómero activo mediante otras varias etapas, se pueden realizar por medio de los enzimas apropiados con pocas etapas y obteniendo directamente el intermedio deseado con el radical en la posición buscada y con la isomería pretendida.

Cambios de materias primas

Tal como indican los principios de la Química Verde, la síntesis de productos químicos debe utilizar y generar sustancias que tengan nula o poca toxicidad para la salud humana y el medio ambiente, por lo que deben sustituirse disolventes usuales por otros menos tóxicos, reutilizables o reciclables. Las materias primas empleadas y los recursos naturales consumidos deben ser preferentemente renovables, siempre que esto sea económica y técnicamente viable, por lo que el uso de agua como medio de reacción o de gases inocuos como el CO₂ supercrítico evita la toxicidad o dificultad de eliminación de otros disolventes.

Utilización de agua como disolvente en reacciones químicas

- Reacciones Diels-Alder en agua
- Reacciones enzimáticas en solución acuosa
- Reacciones orgánicas mediadas por metales en agua

Fluidos supercríticos

- Procesos químicos en fase gaseosas densas
- Catálisis en CO₂ supercrítico.

Disolventes alternativos de menor toxicidad

| Disolvente | Sustituto menos tóxico |
|------------------|------------------------|
| Benceno | Tolueno |
| Dimetilformamida | 1-Metil-2-pirrolidona |
| 2-Metoxietanol | 1-Metoxi-2-propanol |
| n-Hexano | 2,5-Dimetilhexano |

Tabla 4.2. Ejemplos de disolventes alternativos

4.3.2.4. Aplicación de la Química Verde en el diseño del proceso

La Química Verde es mayoritariamente aplicable en los nuevos procesos, desarrollándolos desde su inicio siguiendo los principios de esta filosofía y buscando el balance entre la eficiencia y la seguridad del medio ambiente y de las personas, así reactivos tan eficientes como el Fosgeno o disolventes no inflamables como el Diclorometano, que son muy apropiados desde el punto de vista de la reacción, tienen una toxicidad que debe tenerse muy en cuenta.

En los procesos ya establecidos pueden darse problemas añadidos para su cambio por tecnologías «verdes» que deben considerarse antes de emprenderlos. Es el caso del sector de fabricación de materias farmacéuticas, cuyo cambio de proceso sigue una complicada normativa de las autoridades sanitarias para aprobar cualquier variación, lo que es un serio obstáculo para aplicar cambios.

4.4. TRATAMIENTO Y GESTIÓN DE AGUAS RESIDUALES

4.4.1. Segregación de aguas residuales como MTD

Como ya se ha apuntado a lo largo de todo el documento, una de las principales características del sector QFO es la gran flexibilidad y variación en su producción. El principal problema de estas plantas multipropósito es la generación de una gran variedad de corrientes residuales con diferentes contaminantes, diferentes concentraciones o diferentes caudales, que resulta difícil tratar conjuntamente de una forma eficiente.

Es una técnica de referencia para este sector la segregación de las distintas corrientes con el fin de aplicar a cada una el tratamiento más adecuado. Se trata de implementar un tratamiento individualizado de cada corriente antes de un tratamiento centralizado del efluente común.

Alguno de los subsectores utiliza este sistema por la propia naturaleza de sus procesos, así en colorantes es habitual separar efluentes y tratarlos separadamente, recuperando los productos reciclables y eliminando el color de forma específica en las corrientes que lo contienen, dado que por dilución es difícil llegar a reducir los colorantes a niveles aceptables.

Un buen conocimiento de las diferentes corrientes que se generan en los variados procesos que se pueden llevar a cabo en la planta y una buena caracterización de las mismas, permite aplicar un tratamiento específico a algunas de ellas, que puede evitar muchas dificultades de depuración aguas abajo. Para ello, habrá que separar las corrientes según el tratamiento a aplicar teniendo en cuenta cuando sea oportuno:

- Aguas pluviales.
- Aguas que pueden ser vertidas directamente sin tratamiento.
- Aguas de refrigeración y condensados, según su grado de contaminación.

- Aguas sanitarias.
- Aguas de equipos de ósmosis y columnas desionizadoras y otras aguas salinas industriales.
- Aguas de proceso según su procedencia y su grado de contaminación, incluyendo aguas de lavado. Es típico separar las aguas madre de halogenaciones o sulfocloraciones o que contienen sustancias activas biológicas.
- Aguas de *scrubbers* y lavado de gases o polvo.
- Aguas de los equipos auxiliares, bombas, calderas, laboratorios, etc.
- Separación de las aguas residuales orgánicas de las inorgánicas para evitar la dilución y la pérdida de eficiencia de los tratamientos.

La implantación de la segregación y el tratamiento personalizado para las diferentes corrientes de la planta implica un aumento en la complejidad de la gestión de las aguas residuales, tanto en la infraestructura y mantenimiento, como a escala operativa y de formación. Esto significa, por una parte, que habrá que instalar más colectores y mantenerlos en buenas condiciones y que habrá que formar al personal de planta y a los técnicos especializados para que segreguen correctamente en origen y gestionen las corrientes residuales.

La segregación sin embargo, aunque requerirá una inversión inicial en infraestructura y formación, puede aportar grandes beneficios económicos y medioambientales. Esto se explica por el aumento de la eficiencia de algunos tratamientos, al eliminar de la corriente de agua determinados contaminantes refractarios a un tratamiento y/o inhibidores y también económica mente, por la reducción del volumen de agua tratada en algunos pasos de la depuración, aunque el consumo final sea el mismo al juntarse aguas abajo, en el punto de vertido, todas las aguas residuales de la planta independientemente de los tratamientos que hayan recibido.

La segregación puede permitir, si es técnicamente posible, reutilizar determinado tipo de efluentes, como los líquidos ácidos o alcalinos, que pueden reintroducirse en alguna etapa de la producción o pueden gestionarse o comercializarse separadamente.

Para hacer la segregación de las aguas residuales será necesario caracterizarlas y determinar en cada caso la mejor opción de tratamiento en función de:

- Volumen de agua a tratar.
- Tipo de contaminación (inhibidores, contaminantes específicos con límites muy bajos, refractarios, carcinógenos, etc.).
- Viabilidad económica.

Según el caso se puede optar por:

- Aplicar un pretratamiento individual a una corriente residual para eliminar contaminación refractaria y/o inhibidora antes de su incorporación al proceso principal de tratamiento.
- Aplicar un tratamiento individual para el vertido directo del efluente por incompatibilidad con los otros tratamientos.
- Adjuntar la corriente a otro pretratamiento o tratamiento final existente.
- Enviar la corriente al proceso principal de tratamiento de aguas residuales (mecánico + biológico, precipitación + floculación + sedimentación, etc.).
- Descargar directamente la corriente residual sin tratamiento previo, en el caso de que no esté contaminada, se trate de pluviales no contaminadas o la contaminación sea compatible con el medio receptor, como es el caso de aguas residuales salinas que pueden ser descargadas al mar.
- Eliminar la corriente en la que es especialmente difícil reducir su carga contaminante específica, mediante su envío a incineración o a tratamientos externos especializados en neutralizar o tratar esa contaminación.

- Laminar la contaminación en balsas de retención o juntándolo con otras corrientes para tamponar el pH, precipitar un contaminante, etc.

4.4.2. Gestión y tratamiento de residuos acuosos segregados

Los distintos tratamientos se suelen ubicar en línea con los sistemas de producción, de forma que el tratamiento de la corriente segregada sea parte del propio proceso. Este sistema es tanto más fácil cuanto menor sea el grado de variabilidad del proceso productivo. Subsectores como colorantes o explosivos tienen procesos relativamente constantes dentro de su variabilidad, siendo posible establecer sistemas comunes de filtración y permeación o de oxidación, en la mayoría de los procesos, para eliminar elementos comunes como el color.

En la producción de antibióticos o de otros biocidas, por su toxicidad para la flora bacteriana de la depuradora, es imprescindible tratar la corriente conteniendo biocida antes de introducirla en la depuración final.

Teniendo estos diferentes grados de toxicidad de los contaminantes residuales derivados de múltiples síntesis químicas cada tratamiento de aguas residuales habría que estudiarlo caso por caso. Haciendo esta salvedad, como primera aproximación no exhaustiva en la Tabla 4.3 se han agrupado tipos de contaminantes con tipo de tratamiento que en un principio se les podrían aplicar:

Se resumen a continuación el objeto de estos tratamientos y los tipos de contaminantes a los que pueden aplicarse:

- En principio, es interesante el planteamiento integral de la contaminación de cada corriente. Estudiar su origen, las posibilidades de minimización, los cambios de equipos o proceso que pueden mejorar las características de cada corriente, el cambio de disolventes por otros menos contaminantes y más fácilmente tratables, la supresión o cambio de catalizadores y reactivos con limitaciones de vertido, etc. Es en el origen de cada proceso donde surgen las posibilidades de reciclado, reducción de contaminación o mejor posibilidad de tratamiento final.
- Separación de materias en suspensión y grasas mediante sedimentación, precipitación, flotación por aireado, desgrasado, cristalización, floculación, filtración de distinto tamaño de poro hasta la permeación, microfiltración o ultrafiltración, centrifugación, etc.
- *Stripping* para separar compuestos volátiles orgánicos o inorgánicos (amoníaco) y recogerlos selectivamente para valorizarlos.
- Segregación de corrientes alcalinas o ácidas para su uso como neutralizante en otras fases o para su valorización.
- Destilación y recuperación del volátil destilado para valorizarlo.
- Incineración de las corrientes con mayor dificultad de tratamiento como compuestos orgánicos individuales de alta toxicidad y baja biodegradabilidad, persistentes o bioacumulables.
- Intercambiadores iónicos, eficientes para corrientes con metales pesados.
- Sistemas de adsorción en distintos medios, carbón, óxido de aluminio, resinas, etc. Interesante para separar algunos colorantes o compuestos fenólicos.
- Extracción y extracción a contracorriente, siempre que exista una continuidad del efluente que amortice este proceso o se pueda reintroducir en el proceso el producto extraído
- Tratamientos biológicos aerobios o anaerobios selectivos para corrientes biodegradables o bien fosfatos.
- Oxidación química con Hipoclorito, Cloro, Ozono, etc. como compuestos orgánicos individuales de alta toxicidad, persistencia y baja biodegradabilidad, cianuros etc.

| Técnica | SST | DBO DQO COT | DQO refracta- ria | AOX EOX | N- total | N- NH ₄ ⁺ (NH ₃) | P-PO ₄ | Metales Pesados | Fenoles | Aceites | Sales |
|------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------------|------------------|------------------|--|-------------------|--------------------|---------|---------|-------|
| Sedimentación | X | (X) ^a | | | | | (X) ^j | | | | |
| Flotación por aire | X | (X) ^b | | | | | (X) ^j | | X | | |
| Filtración | X | (X) ^a | | | | | (X) ^j | | | | |
| MF/UF | (X) ^c | (X) ^a | | | | | | | | | |
| Separación | | X | | | | | | | X | X | |
| Precipitación | | | | | | | X | X | | | |
| Cristalización | | | | | | | X | X | | | |
| Oxidación química | | X | X | X | | | | | | | |
| Oxidación por aire húmedo | | X | X | X | | | | | | X | |
| SCWO | | X | X | X | | | | | | X | |
| Reducción química | | | | | | | | | | | |
| Hidrólisis química | | | | | | | | | | | |
| NF/RO | | X | X | X | | | X | | | | |
| Adsorción | | X | X | X | | | | X | | | |
| Intercambio iónico | | (X) ^d | | | | | | X | | | |
| Extracción | | X | X | X | | | | | | | |
| Rectificación/ destilación | | X | X | X | | | | | | | |
| Evaporación | | (X) ^e | | | | | X | | | | |
| Stripping | | (X) ^f | | X | | X | | | | | |
| Incineración | | X | X | (X) ^g | | X | | (X) ^k | X | X | |
| Biológico anaeróbico | | X | | (X) ^h | (X) ^h | | | (X) ^l | | | |
| Biológico aeróbico | | X | | (X) ^h | | | X | | X | | |
| Nitrificación- desnitrificación | | | | | X | X | | | | | |

a sólo sólidos
 b carga orgánica no soluble
 c finamente dispersados y baja concentración
 d especias orgánicas iónicas
 e carga orgánica no volátil
 f carga orgánica volátil
 g se requiere un equipo especial para la incineración
 h sólo la parte biodegradable
 j compuestos de metales pesados no solubles
 k transferido a las cenizas o a las aguas residuales
 l en combinación con sulfatos precipitan como sulfuros

Tabla 4.3. Técnicas de tratamiento para ciertos grupos de contaminantes

- Oxidación húmeda con Oxígeno a baja o alta presión. Es interesante para oxidar nitritos en ausencia de sales ya que los cloruros o sulfatos producen corrosión; colorantes orgánicos, sulfonatos aromáticos, derivados del fenol y otros aromáticos. La técnica SCWO (Super Critical Water Oxidation) se aplica a contaminantes de alta toxicidad y baja biodegradabilidad como por ejemplo compuestos orgánicos persistentes y bioacumulables.
- Oxidación con peróxido de hidrógeno con catalizador de hierro (Fenton) o con catalizador y presión y temperatura para corrientes residuales de baja biodegradabilidad y toxicos.
- Separación de corrientes salinas para su conducción al mar, cuando su carga y composición es compatible.

Es importante recuperar los disolventes de las corrientes de aguas residuales para su reutilización dentro o fuera de la planta, usando técnicas como el *stripping*, la destilación/ rectificación,

| Parámetro | Promedio anual | Unidad | Comentario |
|--|----------------|--------|--|
| AOX | 0,5-8,5 | | El rango superior se refiere a casos en los que los compuestos halogenados intervienen en muchos procesos y las correspondientes aguas residuales son pretratadas o cuando los AOX son muy bioeliminables. |
| Hidrocarburos halogenados Purgables | < 0,1 | mg/l | Alternativamente alcanzar una suma de concentraciones de <1 mg/l en las emisiones del pretratamiento. |
| Cu | 0,03-0,4 | | |
| Cr | 0,04-0,3 | | |
| Ni | 0,03-0,3 | | El rango superior resulta del deliberado uso de metales pesados, o de sus compuestos, en numerosos procesos y del pretratamiento de las corrientes residuales de ese uso. |
| Zn | 0,1-0,5 | | |

Tabla 4.4. Valores asociados a los influentes, a las EDAR biológicas en las fábricas o en la entrada a los sistemas de colectores municipales

extracción o combinaciones de estas técnicas. Es especialmente conveniente cuando los costes del tratamiento biológico y el coste del disolvente fresco son mayores que los costes de recuperación y purificación o cuando se puede usar su poder calorífico para sustituir el combustible.

Asimismo, se deben eliminar los hidrocarburos halogenados purgables de las corrientes de aguas residuales por ejemplo por *stripping*, rectificación o extracción.

En las corrientes de aguas residuales con cargas importantes de AOX conviene realizar un pretratamiento para conseguir niveles similares a los que se muestran en la Tabla 4.4 a la entrada de la EDAR o red de alcantarillado municipal

Las corrientes con elevado contenido de metales pesados o compuestos de los mismo conviene pretratarlas para conseguir niveles similares a los que se muestran en la Tabla 4.4 a la entrada de la EDAR o red de alcantarillado municipal. Si se pueden alcanzar los niveles de eliminación equivalentes utilizando sólo un tratamiento biológico, se puede realizar de esta manera siempre que el tratamiento se lleve a cabo dentro de la planta y los fangos resultantes se lleven a incinerar.

4.4.2.1. Recuperación de efluentes con colorantes mediante membranas

Uno de los tratamientos específicos que se pueden aplicar a un determinado efluente antes de su mezcla y tratamiento genérico, junto con el resto de efluentes, es la separación y recuperación con membranas.

En la producción de colorantes solubles en agua, la separación del producto final se lleva a cabo normalmente por precipitación, filtrado, redisolución o por resuspensión y refiltrado y secado.

En este proceso, se generan gran cantidad de aguas madre con una elevada carga de DQO y sales. La separación con membranas a presión, permite eliminar estos pasos y aumentar el rendimiento a la vez que se reducen los residuos a tratar.

Los equipos de permeación a presión utilizan membranas selectivas que permiten la permeación del agua, las sales inorgánicas y las moléculas orgánicas pequeñas, pero que retienen los colorantes en solución por tratarse de moléculas mayores.

El proceso consiste en hacer pasar la solución con el colorante por el equipo de permeación a presión, consiguiendo un permeado prácticamente libre de colorantes que puede ser enviado a tratar juntamente con el resto de efluentes sin problemas de específicos de coloración, compuestos refractarios, etc., y un rechazo con un elevado contenido en colorantes que puede ser recuperado y recirculado al proceso principal o eliminado cuando sus cualidades no reúnan las condiciones suficientes para ser reutilizado.

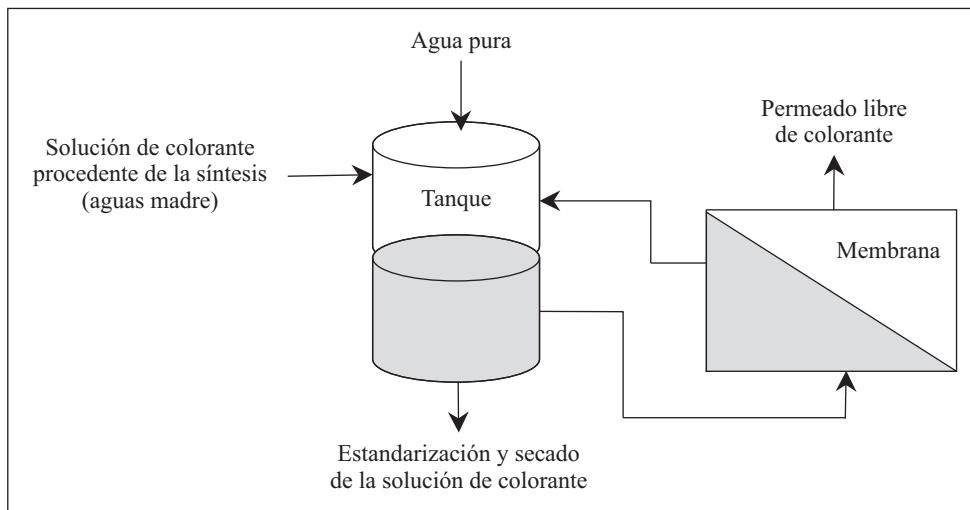


Figura 4.1. Esquema de la recuperación de efluentes con colorantes mediante membranas

| | |
|--------------------------------------|---|
| Beneficio ambiental alcanzado | Reducción por cada tonelada de producto fabricado de: — 90% de las aguas residuales a tratar — 90 % de la carga en sales — 80% la DQO del efluente (ejemplo concreto de una fábrica de colorantes con membrana de Ósmosis inversa). |
| Efectos secundarios | No supone ningún efecto medioambiental colateral puesto que: — no se utilizan reactivos adicionales, — el sobrecoste energético necesario para la presión aplicada sobre el fluido, queda compensado por la reducción de las operaciones de tratamiento y la reducción de volumen de aguas a tratar. |
| Aplicabilidad | El proceso de permeación a presión, no está restringido a los efluentes con colorantes, sino que puede utilizarse en otros sectores donde interese separar determinados compuestos refractarios o problemáticos del efluente general a tratar. El único factor limitante es que existan en el mercado membranas específicas que sean selectivas para el producto que interese separar. |
| Datos económicos | Económicamente la inversión inicial queda compensada por la reducción en los costes de tratamiento de aguas debido a: la mejora de la calidad de las aguas reducción del volumen de aguas Si se consigue reutilizar el rechazo de la permeación en el proceso, se pueden conseguir aumentos del rendimiento general del orden del 5%. |

4.4.2.2. Pretratamiento de residuos acuosos por separación

En la siguiente Tabla se pueden observar los diferentes pretratamientos de residuos acuosos por separación.

| | Destilación | Stripping | Adsorción | Extracción | Procesos de membrana |
|--------------------------------------|--|---|--|--|---|
| Descripción | Eliminación de la porción de bajo punto de ebullición del residuo acoso por destilación fraccionada | Eliminación de un compuesto volátil del residuo acoso por stripping con un gas inerte seguido por una condensación o incineración | Eliminación de componentes del residuo acoso por adsorción en carbono activo. Desorción del carbón activo colmatado con vapor caliente o por incineración | Eliminación de componentes insolubles en agua. La diferencia de densidad provoca la separación de fases, seguida de <ul style="list-style-type: none"> — incineración del solvente extractivo conteniendo el componente eliminado — evaporación del solvente e incineración del residuo — tratamiento biológico de la fase acuosa | El componente objetivo es retido por una membrana semipermeable (de ósmosis inversa o de nanofiltración) |
| Beneficio ambiental alcanzado | Eliminación de compuestos volátiles orgánicos y cargas elevadas o refractarias de DQO o AOX previamente al tratamiento biológico, posible recuperación de materiales | Eliminación de compuestos volátiles clorados previamente al tratamiento biológico del residuo acoso, posible recuperación de materiales | Eliminación efectiva de fenoles, compuestos halogenados (AOX) previamente al tratamiento biológico. Eficiencia eliminación: <ul style="list-style-type: none"> — Fenoles: > 92% — AOX: > 91% | Eliminación de cargas elevadas o refractarias de DQO o AOX previamente al tratamiento biológico | Aumento de concentración o desalinización de residuos acuosos con cargas refractarias o elevadas de DQO o AOX previamente a tratamientos adicionales (normalmente incineración) |
| Datos operacionales | Dependen del tanque de separación | Dependen del tanque de separación | Dependen del tratamiento del stripping gas | Desorción del carbón activo colmatado dentro o fuera de la planta | Ejemplos de disolventes: tolueno, pentano, hexano |
| Efectos secundarios | Elevado consumo de energía si es necesaria destilación añadida de grandes cantidades de agua para alcanzar la concentración deseada | Dependen del tratamiento del stripping gas | Restringido a compuestos volátiles | Se deben considerar opciones para la deposición del carbón activo colmatado o el material desorbido. | Dependen del tratamiento del solvente usado en la extracción (incineración, evaporación/incineración) |
| Aplicabilidad | Adecuado para compuestos volátiles. No adecuado si se tienen que destilar grandes cantidades de agua adicional | Restringido a compuestos volátiles | Se pueden adsorber también otros contaminantes, disminuyendo la eficacia, por eso a menudo se usa una etapa posterior al tratamiento biológico | No adecuado para bajas concentraciones | Adequado para aumentar la concentración de las aguas residuales y para eliminar sales. Baja selectividad con AOX |
| Datos económicos | <i>Ejemplo: Concentración antes de la incineración (1995)</i> Carga orgánica: 25 et.% Caudal: 15 Tm/d Eliminación de 5% de la carga orgánica y el 78 vol.% por destilación, para llevar a reducción del coste añadido del 10% | <i>Ejemplo: intermedio para herbicida (1995)</i> Caudal: 4 m ³ /h Concentración: 70 mg AOX/l Reducción hasta < 1 mg AOX 462 €/kg AOX incluyendo la posterior oxidación catalítica | <i>Ejemplo: intermedio para herbicida (1995)</i> Caudal: 4 m ³ /h Concentración: 70 mg AOX/l Reducción hasta < 1 mg AOX 2.800 €/kg AOX | <i>Ejemplo: intermedio para herbicida (1995)</i> Caudal: 4 m ³ /h Concentración: 70 mg AOX/l Reducción hasta < 1 mg AOX 22,48 €/m ³ incluyendo evaporación, incineración de residuos y tratamiento biológico | El coste depende del solvente utilizado y de un posible uso de la capacidad calorífica. <i>Extracción de cloro-aromáticos con i-decanol:</i> Caudal: 20 m ³ /h AOX: 150-1.500 mg/l Menores costes energéticos comparados con los métodos térmicos |
| Actuación | | | | Eliminación de la etapa de tratamiento biológico de DQO/AOX con baja biodegradabilidad o efectos inhibidores/tóxicos | |

Tabla 4.5. Técnicas para separar corrientes acuosas (BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)

4.4.2.3. Pretratamiento de residuos acuosos por oxidación

| | Incineración de aguas residuales | Oxidación química avanzada | Oxidación húmeda con aire u O ₂ | Oxidación húmeda a baja presión | Oxidación con ácido nítrico |
|--------------------------------------|--|--|---|---|--|
| Descripción | Oxidación total de la carga orgánica por incineración con aporte de combustible. A partir de DQO = 50-100 g/L es posible la incineración sin aporte de combustible. | Oxidación total o parcial de contaminantes orgánicos con ozono o H ₂ O ₂ en presencia de luz UV o catalizador (ej. Agente de Fenton) | Oxidación de compuestos orgánicos con aire u oxígeno puro, seguido generalmente por un tratamiento biológico | Oxidación parcial de contaminantes orgánicos con aire u oxígeno puro y catalizador, seguido generalmente por un tratamiento biológico | |
| Beneficio ambiental alcanzado | Eliminación total de la carga orgánica refractaria o tóxica. | Eliminación de carga orgánica poco degradable o tóxica o mejora de la biodegradabilidad | Eliminación de cargas orgánicas poco degradables y/o tóxicas. | Mejora la biodegradabilidad de la carga orgánica 80% de eliminación del DQO 90% de eliminación del AOX | |
| Datos operacionales | Temperaturas de 1.200 °C si se queman compuestos halogenados | Ejemplo para oxidación total (1995): DQO/AOX ratio:20:1 Consumo de H ₂ O ₂ : 2,125 kg/kg de DQO 42,5 kg/kg de AOX a 4 €/kg de H ₂ O ₂ (100%) | Temperatura: 175-325 °C Presión: 20-200 bar | Columna de burbujeo Temperatura: 120-220 °C Presión: 3-25 bar Catalizador: Sales de Hierro, quinonas. | Temperatura: 250-280 °C Presión: 60-80 bar |
| Efectos secundarios | Elevado consumo de energía, si no es autocombustible, posible requerimiento de tratamiento para gases residuales. | Consumo de reactivos, pérdida de Fe a las aguas residuales. | Consumo de energía formación potencial de dioxinas | Consumo de energía formación potencial de dioxinas | Produce emisiones de NO _x que deben ser tratadas. |
| Aplicabilidad | La autocombustión es aplicable con DQO sobre 50-100 g/l, con un paso previo para incrementar la concentración o alternativamente con aporte de combustible. | Los altos contenidos de sal pueden requerir un paso de desalinización (membrana o extracción), la corrosión puede ser un problema. | Entrada: Contenido de cloro mas de 5% DQO> 10,000 mg/l | | |
| Datos económicos | Costes típicos: 2.000 €/t de agua residual (1995) Comparación de combinaciones (1995) 40 Toneladas de agua residual/día | Materiales especiales de construcción. Ej. El titanio puede resultar en costes elevados. [62., D1 commentis, 2004] | Costes típicos: 2.000 €/t de agua residual (1995) (sin desalamiento) | Costos de operación más bajos en comparación con la oxidación húmeda debido a requerimientos de materiales más simples. | |
| Actuación | Destilación + incineración 250 €/m ³ | Oxidación parcial + tratamiento biológico 152 €/m ³ | Facilita el tratamiento biológico para cargas particulares de DQO/AOX con baja biodegradabilidad o inhibe efectos tóxicos | | |

Tabla 4.6. Pretratamiento de corrientes acuosas por oxidación
(BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)

4.4.2.3.1. Oxidación Húmeda con Peróxidos

Por su interés detallaremos esta técnica de tratamiento de aguas residuales, muy interesante en sectores como el de colorantes, para romper los grupos cromóforos y para productos fitosanitarios o de farmacia con actividad biocida para la flora microbiana de la depuradora.

Esta técnica se encuentra dentro de los tratamientos de oxidación avanzada, ya que su poder altamente oxidante radica en la formación del radical hidroxilo (OH^{\cdot}) mediante adición de peróxido de hidrógeno y catalizadores. La línea de tratamiento recomendada es la siguiente:

- Acidificación con H_2SO_4 y control de pH
- Bombeo a reactor
- Calentamiento, con calor recuperado
- Calentamiento final con vapor u otro fluido térmico
- Dosificación de catalizador
- Dosificación de agua oxigenada
- Oxidación en reactor presurizado, a 115-120 °C, con agitación
- Enfriamiento con cesión de calor
- Neutralización con NaOH
- Floculación
- Decantación de fangos
- Deshidratación de fangos

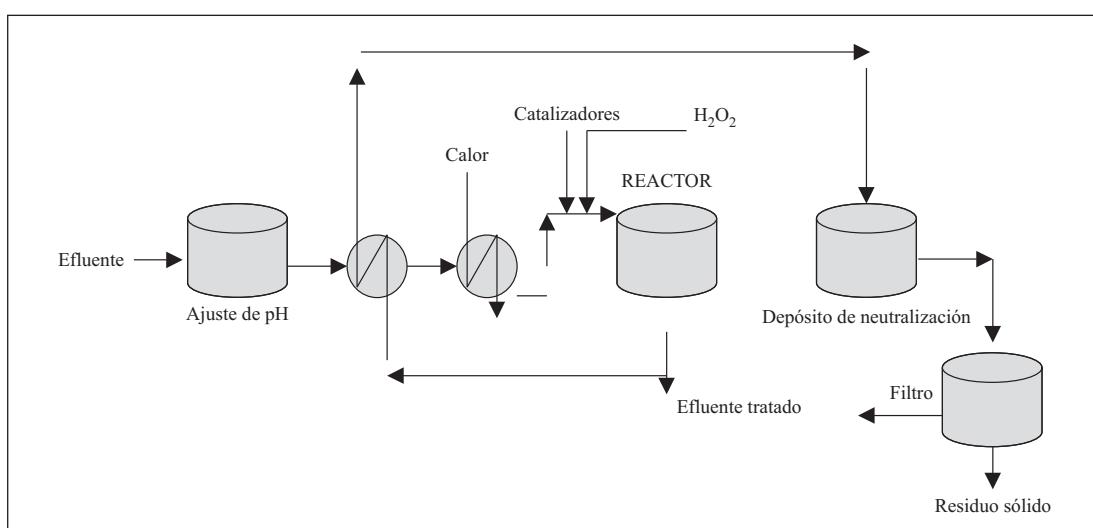


Figura 4.2. Esquema general de la oxidación con peróxidos (AFAQUIM)

La Oxidación Húmeda con Peróxidos consigue elevados rendimientos de eliminación de materia orgánica, tal como se puede observar en la Tabla 4.7, debido al elevado poder oxidante del radiacal hidroxilo, que ataca a la mayoría de compuestos orgánicos, incluyendo muchos que no son atacados por otras técnicas.

| REDUCCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS. ELIMINACIÓN EN PORCENTAJE | | REDUCCIÓN DE LA DQO. REDUCCIÓN EN PORCENTAJE | |
|---|-------|--|-------|
| Fenol, Benceno, Hidroquinona, Resorcinol, Clorofenol, Metanol | 100% | Fenol, Benceno, Resorcinol, Clorocatecol, Dimetilcetona, Metanol, Nitrobenceno Dietilhidroxilamina, Tiofeno | > 95% |
| Nitrobenceno, Anilina, Tricloroetano, Tiofeno, Polioles, Butanol, Cloroetilester | > 95% | Hidroquinona, Clorofenol, Tolueno, 2-butanona, Crotonaldehido, Ácido maleico, Piridina, Cloroetileter, Ácido fórmico, Formaldehido Metanol, Nitrobenceno | > 90% |
| Propanodiol, Ácido maleico, Piridina Tricloroetano, Ácido fórmico, Ácido propiónico | > 90% | Propanodiol, Butanol, Tricloroetano n-decano, n-dodecano | > 80% |
| N-decano, n-dodecano | > 80% | Anilina, Polioles | > 70% |
| Ácido acético, Ácido oxálico, Pentaclorofenol | > 60% | Ácido acético, Ácido oxálico, Ácido propiónico, Pentaclorofenol | > 60% |
| Cloroformo, Tetracloruro de carbono | > 30% | Cloroformo, Tetracloruro de carbono | > 20% |

Tabla 4.7. Rendimientos de depuración de la Oxidación Húmeda con Peróxidos.

Dosis de H_2O_2 : 2,2 ppm por 1 ppm de DQO
(FMC Foret)

Otra gran ventaja de la Oxidación Húmeda con Peróxidos consiste en que proporciona un aumento de la biodegradabilidad al romper enlaces en las moléculas refractarias convirtiéndolas en moléculas más biodegradables y atacables por otros tratamientos. Por este motivo puede utilizarse como tratamiento de final de línea o como pretratamiento, dependiendo del efecto que se desee alcanzar.

| | | | | |
|-------------------------------|---|----------------------|---------------------------|------------------|
| Descripción | Oxidación total o parcial de contaminantes con H_2O_2 en condiciones especiales de operación | | | |
| Beneficio ambiental alcanzado | Eliminación hasta el 99% de la DQO Aumento de la biodegradabilidad | | | |
| Datos operacionales | Temperatura: 100-120°C Presión: 1 a 3 bar Dosificación continua de H_2O_2 Catalizador: Mezcla de metales de transición | | | |
| Efectos secundarios | Consumo químico Consumo de energía | | | |
| Aplicabilidad | Recuperación de energía autotérmica para reducciones superiores a DQO de 10 g/l Sin problemas para contenidos salinos Rango de aplicación: 500-100.000 ppm DQO/ Bioeliminabilidad < 80% | | | |
| Datos económicos | OHP | Inversión aproximada | Flujo de agua (m^3/h) | Inversión (euro) |
| | | | 1 | 300.000 |
| | | | 2 | 350.000 |
| | | | 5 | 400.000 |
| | | | 10 | 700.000 |
| | | | 20 | 900.000 |
| | Costes Operativos: 1-1,5 €/kg DQO destruida Típico: 3-30 €/ m^3 | | | |

4.4.2.4. Tratamiento biológico de aguas residuales

MTD es tratar los efluentes que contienen importantes cargas orgánicas, tales como aguas residuales de los procesos, en una EDAR biológica; en lo que se refiere a emisiones indirectas al agua el efecto de la EDAR podrá tenerse en cuenta siempre y cuando se alcance un nivel equivalente de protección.

Para el tratamiento biológico de aguas residuales, los niveles de eliminación del DQO de 93-97% son típicamente alcanzables en promedio anual. Se eliminan los contaminantes biodegradables del agua residual industrial, no se debe olvidar que estos vertidos pueden contener compuestos refractarios. Los niveles de eliminación de DQO no se deben considerar como un parámetro aislado, sino que está influenciado por el espectro de producción (así la producción de tintes/pigmentos, abrillantadores ópticos, intermedios aromáticos presenta cargas refractarias en la mayoría de las aguas residuales en una planta), por el grado de eliminación de disolventes y por el grado de pretratamiento de las cargas orgánicas refractarias.

Dependiendo de la situación específica puede ser necesario el retroajuste de la EDAR biológica para establecer, por ejemplo, la capacidad de tratamiento, el volumen de almacenamiento intermedio o la aplicación de una etapa de nitrificación/desnitrificación o química/mecánica.

MTD consiste en utilizar el potencial de degradación biológica del efluente total, conseguir niveles de eliminación de DBO sobre el 99% y niveles anuales de emisión de DBO de 1-18 mg/l y lograr los niveles de emisión de la Tabla 4.8. Los niveles se refieren al efluente después del tratamiento biológico sin dilución, por ejemplo sin mezclar con agua de refrigeración.

4.4.2.5. Monitorización del efluente total

MTD es monitorizar regularmente el efluente total hasta y desde la EDAR biológica.

| Parámetro | Promedio anual | Unidad | Comentario |
|----------------------|----------------|--------|--|
| DQO | 12-250 | | |
| Fósforo Total | 0,2-1,5 | | El rango superior resulta de la producción de compuestos que principalmente contienen fósforo |
| Nitrogeno inorgánico | 2-20 | | El rango superiore resulta de la producción de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, por ejemplo procesos de fermentación |
| Sólidos suspendidos | 10-20 | mg/l | |
| AOX | 0,1-1,7 | | El rango superior resulta de la producción numerosa de AOX y pretratamiento de corrientes de aguas residuales con altas cargas de AOX |
| Cu | 0,007-0,1 | | |
| Cr | 0,004-0,05 | | |
| Ni | 0,01-0,05 | | |
| Zn | 0,01-0,1 | | El rango superior resulta del deliberado uso de metales pesados, o de sus compuestos, en numerosos procesos y del pretratamiento de las corrientes residuales de ese uso |

Tabla 4.8. Valores de emisión final posteriores al tratamiento biológico en la EDAR

Se deben llevar a cabo controles biológicos regularmente del efluente total, después de la EDAR biológica donde las sustancias con potencial ecotoxicidad son manipuladas o producidas con o sin intención.

Cuando la ecotoxicidad residual es identificada como una preocupación (por ejemplo, cuando las fluctuaciones del desempeño de la EDAR biológica pueden ser relacionadas con campañas críticas de producción) aplicar control de toxicidad en línea en combinación con medidas de COT en línea.

4.4.2.6. Separación de efluentes salinos y conducción directa al mar

Es frecuente en el sector de Química Fina Orgánica la presencia de altas concentraciones salinas en alguno de sus efluentes. La presencia de sales en concentración elevada reduce la eficiencia de los tratamientos conjuntos a final de línea, en las depuradoras y no se consigue su eliminación mediante los tratamientos físico-químicos o biológicos habituales, por lo que siguen persistiendo en la salida del efluente tratado, al verterse al medio, contaminando con sales los ríos y la capa subálvea y dificultando la reutilización de las aguas depuradas.

| | |
|--------------------------------------|--|
| Descripción | La segregación de los efluentes industriales con altas concentraciones salinas (efluentes de columnas desionizadoras, aguas de neutralización, etc.) permite conducirlos directamente a mar siempre que sea posible por situación geográfica y por compatibilidad de la carga contaminante con el medio receptor. Se considera alta concentración salina: Cl- > 2.500 mg/l Conductividad > 6.000 ?S/cm Sulfatos > 1.000 mg/l |
| Beneficio ambiental alcanzado | Mejor funcionamiento de las EDAR por disminución de las sales: — Los incrementos de salinidad / variaciones afectan a la cinética del metabolismo de los microorganismos encargados de la depuración. — La transferencia de oxígeno disminuye con las aguas más salinas y se incrementa con los niveles de salinidad, más bajos. — Existe un mayor desgaste en los equipos, principalmente los metálicos. — Mejora de calidad del agua de servicios. Aligerar las cargas de sales principalmente cloruros, sulfatos y nitratos en la descarga a los ríos de las EDAR que atraviesan prácticamente sin alteración permite: — Posibilidad de reutilización de las aguas efluentes de las EDAR. — Mejor cumplimiento por las depuradoras de la legislación vigente y futura. Disminuir la concentración de sales en las capas subálveas mejora los acuíferos y su explotación y uso directo o los costes de potabilización por filtración o desalación. Se estima en unos 0,15 € por m ³ la disminución de costes de explotación. |
| Datos operacionales | Segregación de las aguas ya depuradas o sin carga contaminante (excepto la salina) y conducción a un emisario marino. |
| Efectos secundarios | No supone ningún efecto medioambiental colateral puesto que el mar no se ve afectado por las sales vertidas, siempre que se pueda asegurar que no existe ningún otro contaminante en el agua vertida. |
| Aplicabilidad | Despende de la posibilidad de separar aguas salinas susceptibles de ser vertidas al mar y de la proximidad a la zona de emisión marina. |
| Datos económicos | El coste de segregación, pretratamiento y conducción al mar está especialmente relacionado con la distancia a la costa, aunque las alternativas de separación de sales son muy costosas y, generalmente, con problemas para eliminar los residuos salinos sólidos finales. |

4.5. TRATAMIENTO Y GESTIÓN DE GASES RESIDUALES

La primera medida para minimizar las emisiones a la atmósfera es realizar una buena caracterización de las emisiones. Esto implica determinar los caudales de las diferentes corrientes con su máximo, su mínimo y su caudal medio, así como su periodicidad y frecuencia. Otro factor importante es determinar los contaminantes contenidos en estas emisiones, la temperatura, la humedad, presencia de polvo, etc., y relacionar todos estos parámetros con los diferentes procesos que se realicen en la empresa.

En el caso del sector QFO, esta tarea de caracterización de las emisiones es especialmente importante y complicada, debida a la discontinuidad que suelen tener las empresas del sector en sus procesos y que condiciona fuertemente cualquier tratamiento a realizar.

Una vez caracterizadas las corrientes con contenido de contaminantes, se debe implantar la minimización o sustitución de aquellos compuestos más peligrosos, especialmente, aquellos con frases de riesgo R45.

4.5.1. Eliminación de partículas

Las partículas deben ser eliminadas de los gases residuales. La elección del sistema de recuperación/disminución depende principalmente de las características de las partículas. Los valores de emisión asociados a la MTD son de 0,05 - 5 mg/m³ o 0,001 - 0,1 kg/h.

Para alcanzar estos niveles se deben aplicar cuando sea necesario, técnicas tales como filtros de mangas, filtros de tela, ciclones, *scrubbers* o precipitación electroestática húmeda.

4.5.2. Recuperación/eliminación de NO_x

En el sector QFO se producen emisiones de NO_x principalmente en:

- Procesos químicos, por ejemplo nitraciones.
- Oxidación térmica/incineración de gases residuales (oxidación térmica de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno o del N₂ del aire).

En las instalaciones en las que se llevan a cabo frecuentemente nitraciones (por ejemplo en la producción de explosivos), la recuperación de los ácidos gastados mediante *scrubbers* con H₂O₂ es muy habitual e importante para el control de los costes. En procesos químicos, cuando el NO_x es absorbido de corrientes con alto contenido del mismo (aproximadamente 1.000 ppm o superior) se puede obtener un 55% de HNO₃ para uso interno o externo.

La mayoría de gases residuales que contienen NO_x, también contienen COVs y es posible su tratamiento conjunto en incineradores/oxidadores térmicos, por ejemplo, equipados con una unidad de NOx o diseñados en dos etapas de combustión (cuando sea posible).

Para gases residuales de procesos químicos de producción, se deben conseguir los niveles de emisión de NO_x que aparecen en la Tabla 4.9, aplicando técnicas de tratamiento tales como *scrubbers* o *scrubbers* en serie utilizando H₂O o H₂O₂ cuando sea necesario para conseguir estos niveles.

Cuando se lleve a cabo una oxidación/incineración térmica u oxidación catalítica, se deben alcanzar los niveles de emisión de NO_x indicados en la Tabla 4.9, y cuando sea necesario aplicar un sistema de eliminación de NO_x (por ejemplo reducción catalítica selectiva o reducción catalítica no selectiva), o dos etapas de combustión para conseguir tales niveles.

| Fuente | Caudal mísico promedio (kg/h)* | Concentración promedio (mg/m ³)* | Comentarios |
|--|--------------------------------|--|---|
| Procesos químicos de producción (ej. Nitración, recuperación de ácidos gastados) | 0,03-1,7 | 7-220 ** | El límite más bajo se refiere a las entradas de carga más baja y sistemas de <i>scrubbers</i> con H ₂ O. Con niveles elevados a la entrada, el límite más bajo no se alcanza ni al utilizar H ₂ O ₂ como medio en los <i>scrubbers</i> . |
| Oxidación/incineración térmica, oxidación catalítica | 0,1-0,3 | o 13-50*** | |
| Oxidación/incineración térmica, oxidación catalítica, entrada de compuestos orgánicos nitrogenados | | 25-150*** | El parámetro más bajo se refiere a la reducción catalítica selectiva, el más alto a la reducción catalítica no selectiva |

* NO_x expresado como NO₂, el promedio de tiempo se refiere al perfil de la emisión
** Niveles relativos a gas seco y Nm³
*** Niveles relativos a gas seco, Nm³ y 11%vol O₂

Tabla 4.9. MTD asociada a niveles de emisión de NO_x
(BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)

4.5.3. Recuperación/eliminación de HCl, Cl₂, HBr, NH₃, SO_x y cianuros

El HCl puede ser recuperado eficientemente de los gases residuales que tengan alta concentración del mismo, si el volumen de producción justifica los costos de inversión de los equipos necesarios. Cuando la recuperación de HCl no este precedida por eliminación de COVs, los contaminantes orgánicos potenciales (AOX) tienen que ser considerados en el HCl recuperado. Se deben conseguir los niveles de emisión indicados en la Tabla 4.10 y si es necesario, utilizar uno o más *scrubbers* con el medio adecuado.

El Cl₂ presente en los gases residuales se puede absorber mediante reacción en presencia de luz UV en un sistema apropiado y utilizarlo en la siguiente carga o alimentarlo al proceso continuo.

Los procesos en que se produce una bromación, muy importantes por ejemplo en el subsector de los retardantes de llama, generan corrientes gaseosas residuales que contienen HBr i

| Parámetro | Concentración | Flujo mísico | Captación sugerida |
|---|---------------------------|------------------|---|
| HCl | 0,2-7,5 mg/m ³ | 0,001-0,08 kg/h | Scruber con H ₂ O o NaOH |
| Cl ₂ | 0,1-1 mg/m ³ | | Absorción y/o Scruber de NaHSO ₃ |
| HBr | < 1 mg/m ³ | | Scruber con H ₂ O o NaOH |
| NH ₃ | 0,1-10 mg/m ³ | o 0,001-0,1 kg/h | Scruber con H ₂ O o ácido |
| NH ₃ de reducción catalítica selectiva o no selectiva. | < 2 mg/m ³ | < 0,02 kg/h | |
| SO _x | 1-15 mg/m ³ | 0,001-0,1 kg/h | Scruber con H ₂ O o NaOH |
| Cianuros como HCN | 1 mg/m ³ | 3 g/h | Scruber con H ₂ O ₂ o NaOCl |

Tabla 4.10. Niveles de emisión de HCl, Cl₂, NH₃, SO_x y cianuros asociados a la MTD en concentración o en flujo (Fuente BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)

Br_2 . Estos compuestos deben recuperarse del gas residual mediante sistemas de absorción, *scrubbers* con el medio apropiado.

De la misma manera se puede recuperar de los gases residuales NH_3 , SO_x utilizando *scrubbers* con el medio de absorción adecuado en cada caso.

Debido a sus efectos toxicos los cianuros deben ser destruidos de las corrientes residuales ricas en ellos mediante absorción en *scrubbers* con NaOH , ajuste de pH y oxidación destructiva.

4.5.4. Técnicas para minimizar las emisiones de COVs

En la mayoría de los casos la eliminación o sustitución de los COVs cuando éstos intervienen en el proceso como reactivos es muy complicado, sin embargo cuando se usan como disolventes es más fácil la minimización o la sustitución por otros disolventes menos volátiles y/o menos nocivos.

Una vez estudiadas las medidas de reducción en origen como la minimización y sustitución de los disolventes, si las emisiones siguen conteniendo COVs, es necesario aplicar medidas de control y reducción de la contaminación del tipo *end-of-pipe* (final de línea).

En general para los casos en que haya emisiones de COVs se recomienda:

1. Mantener un control periódico de las emisiones de COVs siguiendo el modelo de balance de disolventes recomendado por el RD 117/2003 (transposición de la Directiva 99/13) con vistas a cumplir con la obligación de informar, anualmente y siempre que lo solicite, a la administración.
2. Trabajar en sistemas lo más estancos posibles para minimizar las emisiones difusas.
3. Optimizar el rendimiento de los condensadores a través del control del proceso donde se produce la emisión, la temperatura del refrigerante y la superficie del condensador.
4. Utilizar circuitos cerrados de control de los reactores que eviten la apertura de la boca de hombre.
5. Efectuar carga de reactores con líquidos o sólidos de forma que se eviten salpicaduras y desplazamiento de gases. Cuando sea posible por las características del proceso, alimentar en la base del reactor o contra las paredes.
6. Mejorar la carga y descarga de disolventes en las áreas de recepción para evitar emisión de vapores.
7. Mantener la temperatura de los tanques de almacenamiento lo más baja posible y protegerlos del sol o pintarlos de blanco para evitar calentamientos y viento por sobrepresión.
8. Aplicar sistemas de transporte de material en circuito cerrado para la carga y descarga de reactores y el transporte interno en planta.
9. Utilización de sistemas cerrados en la filtración y centrifugación de productos para evitar emisiones de COVs.
10. Minimizar la cantidad de nitrógeno utilizado en las operaciones de inertización.
11. Optimizar las operaciones de separación del disolvente y el producto en la filtración o centrifugado antes del secado final para reducir las emisiones y recuperar el disolvente.
12. Mejorar la eficiencia del proceso de secado utilizando secadores de vacío y circuitos cerrados bajo atmósfera de nitrógeno. Incluir condensadores para recuperación de los disolventes.
13. Reducir el uso de compuestos volátiles y usar productos con menor volatilidad.
14. Llevar un control general de emisiones con entradas y salidas.

Una vez aplicadas las medidas de carácter general para la reducción de las emisiones se obtienen emisiones con diferentes cargas de COVs y otros contaminantes que deben ser tratadas según sus características, previamente identificadas, para recuperar todo el disolvente que se pueda. Cuando esto no sea posible se deberán reducir o eliminar los contaminantes para evitar los daños a las personas y al medio ambiente.

La estrategia a adoptar para elegir la técnica adecuada para la eliminación o recuperación de COVs dependen de la situación particular y afecta al número de focos emisores. La Mejor Técnica Disponible es elegir la técnica de recuperación o eliminación de COVs según el diagrama de flujo de la Figura 4.3.

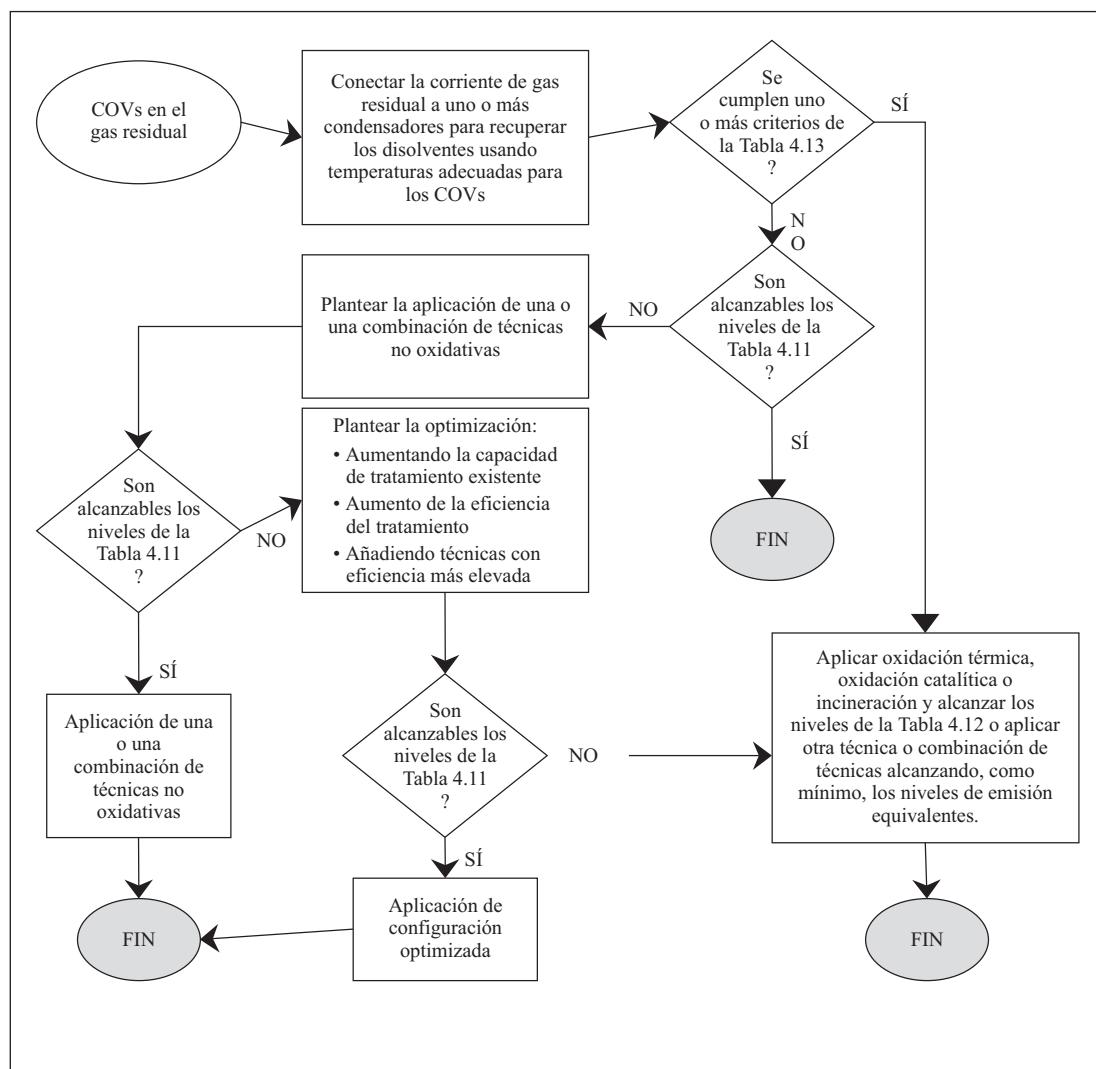


Figura 4.3. MTD para la selección de técnicas para la eliminación o recuperación de COVs

| Parámetro (por foco) | Caudal másico promedio | Concentración promedio |
|------------------------|------------------------|---|
| Carbono orgánico total | 0,1 kg C/hora | o 20 mg C/m ³ (sin dilución) |

Tabla 4.11. Niveles de emisión asociados a MTD para las técnicas no oxidativas de recuperación y eliminación de COVs (Fuente BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)

| Parámetro (por foco) | Caudal mísico promedio | Concentración promedio |
|------------------------|------------------------|--|
| Carbono orgánico total | < 0,05 kg C/hora | o < 5 mg C/m ³ (sin dilución) |

Tabla 4.12. Niveles de emisión de asociados a MTD para oxidación térmica, oxidación catalítica o incineración (Fuente BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)

| Criterios de selección | |
|------------------------|--|
| A | El gas residual contiene sustancias muy tóxicas, carcinogénicas o de la categoría cmr 1 o 2 o |
| B | Es posible la operación en condiciones autotérmicas operando normalmente |
| C | Es posible la reducción del consumo de energía primaria en la instalación (ejemplo: opción de calentamiento secundario). |

Tabla 4.13. Criterios de selección para la oxidación catalítica
(Fuente BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)

A continuación se adjuntan a modo de tabla los posibles tratamientos a aplicar para la reducción de COVs y sus principales características. Esta información se amplía en las secciones correspondientes de cada una de las técnicas descritas en el BREF WWT&WGT.

| Técnica | Descripción | Aplicación | Observaciones |
|--------------------------|--|---|---|
| <i>Scrubber</i> | Transferencia de contaminantes de la fase gaseosa a la fase líquida (agua, soluciones ácidas o básicas) por reacción y/o absorción | Reducción COV del 50-99% Reducción comp. Inorg. 90-99% Reducción de SO ₂ 80-99% Controla la emisión de polvo Reduce HF < 1 mg/Nm ³ Reduce HCl < 10 mg/ Nm ³ Reduce SO ₂ < 40 mg/ Nm ³ | Consumo agua y reactivos en el líquido de scrubbing y agua de refrigeración y energía según la temperatura de la corriente. Es posible recuperar el compuesto absorbido mediante stripping |
| Adsorción | Transferencia de contaminantes desde la fase gaseosa a una fase sólida por reacción química. | Reducción COV del 80-95% Reducción de olores 80-95% Reducción de H ₂ S 80-95% Eficaz para el control de dioxinas y otras sustancias peligrosas Reduce Hg < 0,05 mg/Nm ³ Reduce dioxinas < 0,1 ng/Nm ³ TEQ | El material adsorbente se puede recuperar lo que produce aguas residuales y consumo de vapor o nitrógeno en la regeneración. El contenido de polvo de la corriente entrante debe ser bajo y el de COV debe estar por debajo del 25% LEL. |
| Condensación | Licuación por refrigeración | Permite la recuperación de COV de corrientes concentradas con poco polvo antes de un tratamiento final. También se puede utilizar como posttratamiento después del enriquecimiento de una corriente Valores de recuperación en función del líquido refrigerante. | Depende totalmente del fluido refrigerante utilizado que normalmente es aire, agua, salmuera, amoníaco o nitrógeno. Normalmente se requieren tratamientos posteriores para asegurar la calidad del vertido. |
| Separación con membranas | Permeación de determinados compuestos a través de membranas selectivas | Permite la recuperación de COV o vapores de fuel hasta el 99,9%. La corriente resultante concentrada puede ser condensada o incinerada. | Requiere unos contenidos de polvo mínimos y las condiciones de operación de las membranas deben ser suaves para evitar su degradación. Consumo energía debido a la presión necesaria para trabajar. |
| Tratamiento biológico | Degradación de los COV por microorganismos que según el soporte se llama: — Biofiltración — Scrubbing — Trickling | Reducción de COV entre 75-99% Reducción de pequeñas concentraciones de contaminantes solubles en agua (NH ₃ aminas, hidrocarburos, H ₂ S, tolueno, estireno, olores, etc.) Reducción compuestos inorgánicos, entre 75-95% | Sólo el biofiltro elimina los olores. Se consume agua en el <i>biotrckling</i> y el <i>bioscrubbing</i> y compuestos químicos como nutrientes y tamponadores del pH. Muy sensibles a los cambios en el influente o en las condiciones de operación. |

| | | | |
|----------------------|--|---|---|
| Oxidación térmica | Oxidación con oxígeno por calentamiento de la corriente de entrada hasta su punto de autoignición. Se aplica cuando la corriente sólo contiene fase gas. | Reduce cualquier emisión de COV hasta un 95-99% reduciendo también el COT entre 1-4 mg/Nm ³ . Si la corriente se encuentra por debajo del LEL se trabaja con combustible adicional. Tratamiento final para sustancias peligrosas | Consumo de combustible en las puestas en marcha y en condiciones no autotérmicas y emisiones de CO, NO _x , Cl, S, etc. derivados de la combustión que pueden requerir un acondicionamiento final. Existe la posibilidad de recuperar calor de la combustión. |
| Oxidación catalítica | Oxidación con oxígeno por debajo del punto de autoignición mediante catalizadores | Tiene las mismas aplicaciones que la oxidación térmica pero produce mucho menos CO y NO _x , sin embargo no es compatible con sustancias que envenenen el catalizador. Reduce los olores entre 80-95%. | Al trabajar a menor temperatura las dioxinas no son un problema y se consume menos combustible, por el contrario, se consume catalizador. |
| Incineración | Incineración de los gases residuales en motores o intercambiadores para recuperar energía. Hay cotratamiento de gas y líquidos o sólidos | Destrucción de COV con temperaturas de combustión bajas que implican poca producción de CO y NO _x | Su uso está limitado por la presencia de sustancias corrosivas en la corriente a quemar. Permite una buena recuperación energética y la producción de electricidad o vapor. |

Tabla 4.14. Tratamientos a aplicar para la reducción de COVs

Las aguas residuales también pueden contener cantidades significativas de COVs. Las principales corrientes afectadas son las aguas de los anillos de vacío, donde la transferencia de la contaminación a las aguas residuales puede evitarse mejorando el proceso de separación de fases, optimizando la eficiencia del condensador de vacío y separando siempre antes de mezclar con el resto de aguas residuales. Otras aguas residuales que suelen contener COVs son las aguas de proceso que deberán ser tratadas sin mezclarlas con el resto, especialmente si contienen compuestos aromáticos o halogenados, mediante *stripping* en combinación con un buen tratamiento de gases residuales y evitando el transporte de estas aguas con sistemas abiertos que permitan la evaporación.

Respecto a los disolventes contaminados, éstos deben ser regenerados tantas veces como sea posible, ya sea interna o externamente. Los residuos de las destilaciones y los disolventes que ya no sean recuperables deben ser tratados para prevenir emisiones y esto implica por ejemplo: tratamientos biológicos para los biodegradables, incineración especial para los clorados, etc.

4.5.4.1. Condensación de COVs de reactores y destilaciones

Las emisiones de COVs de los reactores y de las destilaciones, se realiza por enfriamiento indirecto de los gases emitidos, muy cargados de COVs, antes de llevarlos a su tratamiento, seguido de una separación de la fase líquida del gas. Estos condensados pueden ser reintroducidos en el proceso o almacenados para su uso posterior. La Figura 4.4 muestra un esquema posible.

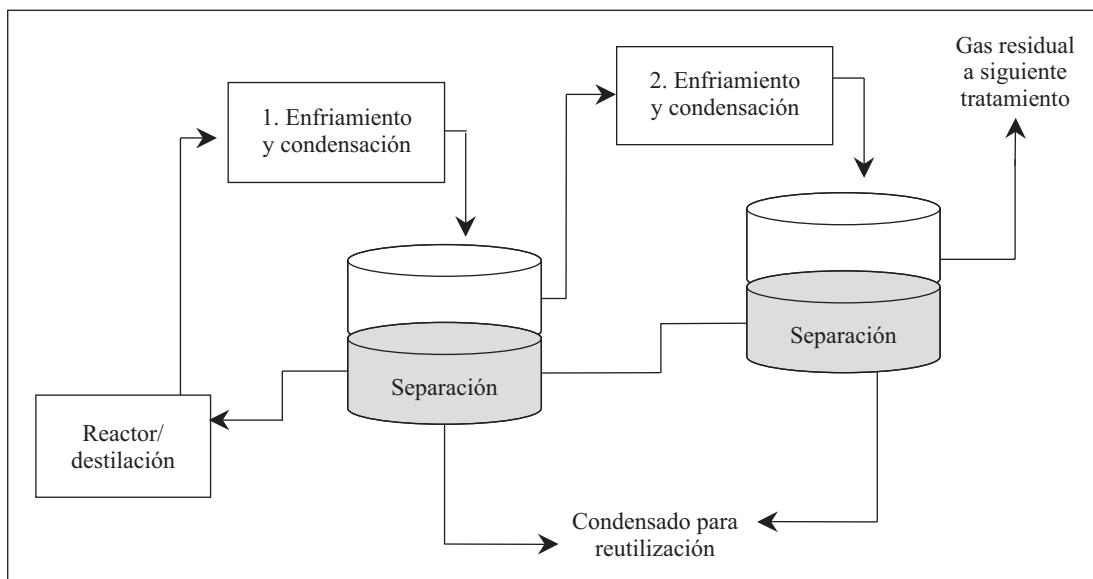


Figura 4.4. Condensación de COVs en dos etapas para reactores y destiladores

| | |
|--------------------------------------|--|
| Beneficio ambiental alcanzado | <ul style="list-style-type: none"> — Reducción y reciclado de los COV en el lugar donde se emiten, antes de mezclarse con otras emisiones gaseosas. — Rendimientos del 70 al 95% dependiendo de cada caso. — Reducción de la capacidad requerida de tratamiento final para eliminación del COV. |
| Datos operacionales | <ul style="list-style-type: none"> — Normalmente se emplea enfriamiento indirecto con hielo, diferentes tipos de salmueras o circuitos cerrados de frío. — Temperaturas a alcanzar: <ul style="list-style-type: none"> • Para Tolueno o i-Butanol generalmente por debajo de -50 °C. • Tolueno en dos etapas: a) agua fría a 5 °C, b) salmuera a -25 °C. • Tolueno a) 25 °C, b) 5 °C seguido de adsorción en carbono activado. |
| Aplicabilidad | <ul style="list-style-type: none"> Aplicable para todos los disolventes normales. Pueden haber problemas en presencia de humedad ambiente o en los gases emitidos. |
| Datos económicos | <ul style="list-style-type: none"> Normalmente bajo coste de inversión. Normalmente bajo coste operativo, aunque puede ser elevado para disolventes muy volátiles. |

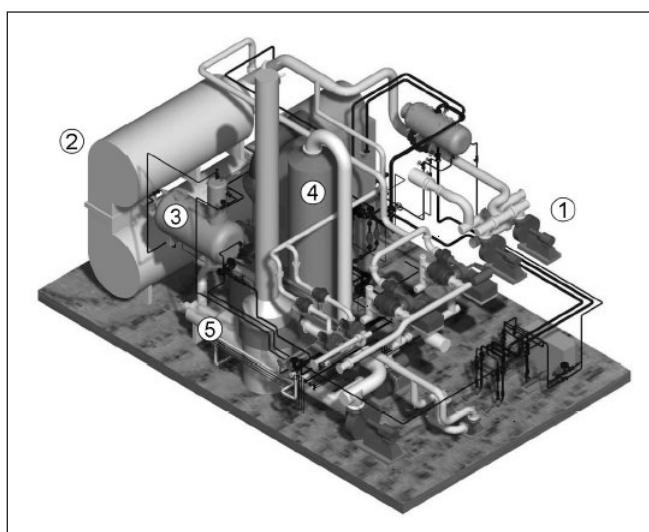
4.5.4.2. Oxidación térmica de COVs

Es un tratamiento flexible para emisiones a final de línea que puede eliminar hidrocarburos y compuestos conteniendo nitrógeno, cloro, bromo o sulfuro, adaptándose a cambios frecuentes de flujo o del contenido en gases. La oxidación térmica de los gases emitidos, en combinación con la incineración de emisiones líquidas es capaz de adaptarse a:

- Picos de emisión de gases COV
- Picos de líquidos orgánicos residuales
- Picos de valores bajos en poder calorífico
- Gas natural o gasóleo

Se pueden controlar simultáneamente todos estos parámetros e incluso el tratamiento de compuestos halogenados estableciendo temperaturas y tiempos de residencia adecuados.

La Figura 4.5 muestra una planta modular de oxidación térmica.



- (1) sistema colector de gases residuales con ventiladores de choque, filtros estáticos de llama y barreras de llama dinámicas
- (2) unidad de combustión con función DeNOx y evaporador de residuos para producción de vapor
- (3) tanques de almacenamiento para NH₃ (DeNOx), carga en *scrubbing* (NaOH, NaS₂O₃)
- (4) sistema de eliminación de gas ácido y halógeno
- (5) sistema de supresión de penacho

Figura 4.5. Planta modular de oxidación térmica

| | |
|---|---|
| Beneficio ambiental alcanzado | <ul style="list-style-type: none"> — Eficiencia de destrucción de COV sobre el 99,99%. — Niveles de emisión alcanzables (ver Tabla 4.10). — Reducción del consumo de energía primaria si la entrada tiene alto poder calorífico. — Una buena opción para tratamiento de residuos líquidos y aguas efluentes con bajo poder calorífico difíciles de tratar en depuradoras biológicas. — Sin picos de emisión. |
| Datos operacionales | <ul style="list-style-type: none"> — Aproximadamente 500 kg/hora de efluentes líquidos. — Unidad DeNOx: 950-1.000°C (SNCF) o SCR. |
| Aplicabilidad Datos económicos | <ul style="list-style-type: none"> — Aplicable a prácticamente todas las fuentes de COVs. — El balance económico depende de cada caso individual. |

| Parámetro | Unidad | Ejemplo 1 | Ejemplos 2 intermedios y 3 APIs | |
|-------------------------------|-------------------|---|---------------------------------|--------|
| Carbono orgánico | mg/m ³ | <5 | 0,6 | 0,8 |
| CO | mg/m ³ | <1 | 17 | 19 |
| HCl/Cl ₂ | mg/m ³ | <5 | 0,37 | 0,51 |
| HBr/Br ₂ | mg/m ³ | <5 | | |
| SO _X | mg/m ³ | <20 | 0,08 | 0,09 |
| NO _X | mg/m ³ | <80 | 25 | 26 |
| NH ₃ | mg/m ³ | | 0,71 | 0,77 |
| De NO _X eficiencia | | Superior a 97% | 96,08 | |
| Dioxinas | mg/m ³ | <0,05 | | <0,001 |
| Valores garantizados | | Análisis de muestras a 11% de vol de O ₂ Condiciones normales Gas seco | | |

Tabla 4.15. Niveles de concentración media alcanzables con la oxidación térmica de COVs

4.6. EJEMPLOS DE APLICACIÓN DE MTD EN DIFERENTES SUBSECTORES

4.6.1. MTD en subsector explosivos

Durante muchos años, la mayoría de las industrias de fabricación de explosivos han llevado a cabo estudios detallados sobre peligros y evaluaciones de riesgo.

La evaluación de riesgos y las estrategias de prevención condicionan altamente los cambios en los procesos y en los equipos. Por ejemplo, la selección de las nuevas materias primas o las nuevas formulaciones deben hacerse cuidadosamente poniendo especial atención en el mantenimiento de la seguridad del proceso a los más altos niveles. Durante la producción de explosivos, cualquier pequeño incidente puede derivar en una explosión en masa que puede afectar a toda la instalación instantáneamente. Por esta razón, los aspectos de seguridad deben ser tenidos en cuenta en la selección de posibles mejores técnicas disponibles para la fabricación de explosivos.

Teniendo en consideración las indicaciones anteriores, se describen a continuación las mejores técnicas disponibles para la fabricación de explosivos por vía química:

Nitración

Reacción de la materia prima orgánica con una mezcla sulfo-nítrica en un reactor con control de la temperatura mediante un circuito de refrigeración generalmente por debajo de 0°C, utilizando una disolución salina para obtener el adecuado descenso crioscópico. El enfriamiento de esta disolución se realiza mediante instalaciones frigoríficas que operan con refrigerantes (por ejemplo, R-134-a, R-407-c) sustitutivos de los CFC.

Purificación

Separación de los ácidos gastados (*spent acid*) por procesos de centrifugación sólido-líquido o líquido-líquido, sin aporte de reactivos adicionales. Lavado del producto mediante disoluciones alcalinas. Disolución y recristalización mediante adición de disolventes orgánicos no halogenados, estableciendo circuitos de recuperación de los mismos mediante destilación continua o discontinua. Recuperación de calor en la destilación, por intercambio entre alimentación y las aguas de cola.

Tratamiento de gases

En la Nitración y/o en la Purificación se producen emisiones de gases ácidos, fundamentalmente constituidos por óxidos de nitrógeno (NO_x), que se someten a adsorción (*scrubbing*) con agua para obtener ácido nítrico diluido. Este ácido diluido se reutiliza internamente para la Nitración o se comercializa para otras industrias químicas con una concentración del 55%. Una segunda alternativa de técnica MTD es la absorción con disoluciones alcalinas y obtención de nitratos alcalinos que se comercializan en el mercado industrial de fertilizantes.

Tratamiento de ácidos gastados

Destilación continua mediante adición de ácido sulfúrico concentrado para obtener ácido nítrico concentrado en cabeza (que se reutiliza internamente en el proceso de Nitración). En cola se obtiene ácido sulfúrico de grado técnico de 70% de concentración, que se comercializa en el mercado de fertilizantes y/o de la industria metalúrgica.

Tratamiento de aguas residuales

Se producen en la fase de Nitración y en la Purificación, y su composición predominante se caracteriza por niveles significativos de nitratos (NO_3^-) con menores niveles de sulfatos (SO_4^{2-}), carbonatos (CO_3^{2-}), y DQO (Demanda Química de Oxígeno). El tratamiento incluye una decantación previa de los restos explosivos líquidos y/o sólidos en las aguas residuales, tras lo cual se realiza una concentración de las aguas mediante evaporación para obtener disoluciones concentradas que se utilizan posteriormente para fertilización de terrenos. Una segunda alternativa de técnica MTD es la descomposición biológica de los nitratos mediante reactores biológicos, con producción de lodos orgánicos que se utilizan posteriormente para la fertilización de terrenos. Otro tratamiento puede ser la denitrificación previa al tratamiento o eliminación de las aguas residuales.

Tratamiento de residuos de explosivos

Los residuos con carácter explosivo se obtienen en los decantadores de aguas residuales y en las operaciones de limpieza de las instalaciones. Asimismo, se incluyen en esta categoría los explosivos caducados o aquellos que tienen características defectuosas en cuanto a calidad y no pueden ser comercializados porque no cumplen las exigencias de los clientes o los requisitos establecidos por las autoridades administrativas estatales. Estos residuos se envasan en contenedores adecuados y se someten a operaciones de combustión y/o detonación en instalaciones autorizadas por los organismos estatales competentes en materia de explosivos. Las operaciones de combustión se realizan en zonas con suelo refractario que permiten la recogida de las cenizas para su entrega posterior a gestor autorizado. Una vez eliminado el riesgo de explosión, los residuos se tratan como los normales del sector QFO.

4.6.2. MTD en Friedel-Crafts

Las Mejores Técnicas Disponibles desde el punto de vista medioambiental, ya en uso en España, se encaminan en varias direcciones:

- El uso de catalizadores distintos del tricloruro de aluminio (u otros ácidos de Lewis típicos, como el TiCl_4 o el BF_3), que eviten la formación del complejo y su posterior hidrólisis (de esta forma se disminuye también el consumo de agua y la generación de aguas residuales) y que sean reutilizables.
- El uso de agentes acilantes no halogenados: Anhídridos de ácido, ésteres o ácidos carboxílicos en vez de haluros de ácido.
- No usar disolventes (ideal) o usar disolventes no halogenados (preferentemente hidrocarburos)

En la sustitución de catalizadores se han estudiado diversas alternativas, como el uso de un trifluorometanosulfonato de un metal trivalente (como el Cerio), empleando un ácido carboxílico como agente acilante y al substrato de la reacción como disolvente. En este caso no se forma el complejo cetona-catalizador y es posible la recuperación del catalizador. Otras alternativas estudiadas son el uso de zeolitas y arcillas, o el uso de heteropolíacidos. También en estos casos es posible la recuperación del catalizador.

4.6.3. MTD en Fermentación

El proceso de fermentación presenta algunos aspectos ambientales que, por los grandes volúmenes que se manejan, pueden tener un impacto importante. Así ocurre con el gran consumo de agua y la gran producción de biomasa en algunas fermentaciones. Por ello deben buscarse técnicas adecuadas para producir el menor impacto ambiental al mejor coste posible.

La variedad de procesos de fermentación posibles dificulta definir una tecnología de proceso de referencia para todas las fermentaciones, sin embargo si que se puede hablar de una tecnología adecuada para reducir el impacto ambiental de la fermentación. Esta tecnología se está utilizando ya ampliamente en las empresas españolas dedicadas a esta actividad y debe ser una referencia a tener en cuenta.

Minimización del consumo de agua

Una planta fermentadora de antibióticos puede utilizar para su proceso unas mil veces la cantidad de producto obtenido en agua. Es evidente que el reciclado de este agua de proceso es muy importante en la fermentación.

| | m ³ utilizados | PÉRDIDAS |
|--|---------------------------|---------------|
| Agua potable | 310 | Digestor |
| Vapor de agua (condensados) | 10 | Evaporación |
| Agua recuperada mediante osmosis inversa | 1.000 | EDAR |
| TOTAL AGUA EN PROCESO | 1.320 | TOTAL PERDIDO |
| | | 320 |

Tabla 4.16. Consumo de agua para obtener 1,1 t de 7-ACA

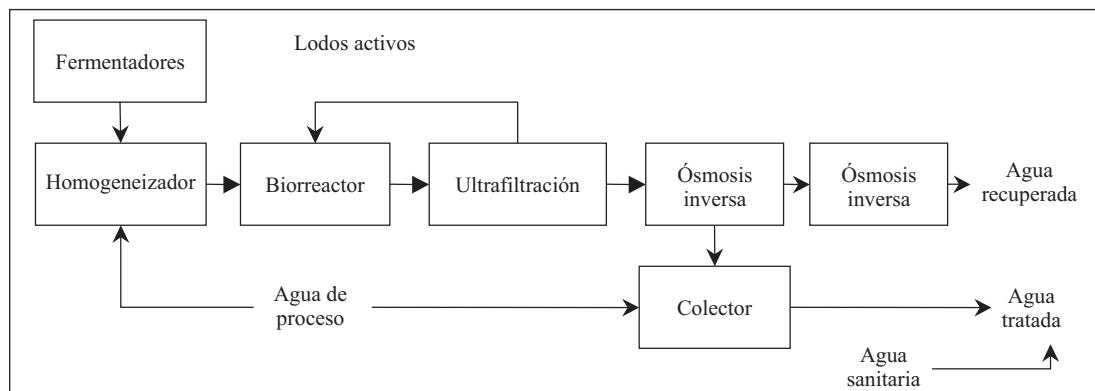


Figura 4.6. Sistemas de tratamiento de líquidos de fermentación y recuperación del agua en una planta de Cefalosporinas

Tratamiento de gases

La necesidad de airear el fermentado y el consiguiente desprendimiento de gases tiene un impacto en la emisión de CO₂ (alrededor del 2%) y de olores, que deben ser tratados. Se conectan con sistemas de recogida por ciclones, para evitar salpicaduras o emisión del caldo fermentado o de espuma contaminada y se recogen en sistemas de lavado antes de su emisión al aire. Como la proporción de gas es de unos 0,5 a 1 m³/minuto para cada m³ de masa fermentada, también estos gases son un impacto considerable a controlar.

Los gases lavados se tratan en *scrubbers* con hipoclorito o similar o se eliminan por adsorción en carbón. Un sistema que se revela muy adecuado para algunas fermentaciones con emisión de compuestos azufrados son los biofiltros siempre que la temperatura a la que llegan esos gases esté en el rango de los organismos que actúan en esos biofiltros, 25 °C/35 °C

Los sistemas de extracción con disolventes, la purificación de los líquidos activos, la cristalización, el secado y las operaciones finales son procesos totalmente asimilables a los equivalentes del sector QFO.

Valorización de sólidos

El mayor impacto ambiental proviene de la misma esencia de la fermentación, la utilización de organismos capaces de reproducirse y que producen sustancias activas. Tanto el organismo como la actividad de ese organismo o de sus metabolitos, no deben producir impacto en el medio, por lo que se utilizan distintos sistemas para eliminar las células vivas y para inactivar los residuos por debajo del 99,99%. Esto se puede realizar en los mismos fermentadores o en los residuos por inactivación final o en unidades de tratamiento especial llamadas *biowaste*.

La Biomasa formada en el proceso de fermentación es uno de los problemas ambientales por su gran volumen y por su actividad. Su deposición directa podría dar lugar a impacto ambiental notable, por lo que debe ser tratada para inactivarla previamente a su deposición. Es un importante impacto la proporción entre masa manipulada y producto obtenido, que en fermentación se mueve en torno a un ratio de mil veces en volumen. Ello da lugar a un enorme consumo de agua, energía y nutrientes, por una parte y a un considerable volumen de emisiones por otra parte. Particularmente problemática es la eliminación de la masa celular agotada o biomasa, que se incinera a altas temperaturas o, en los procesos mejor diseñados, se valoriza para aprovechar su contenido orgánico y nitrogenado.

La incineración de la Biomasa húmeda a temperaturas capaces de garantizar su inactivación en más del 99,99%, obliga a temperaturas superiores a 1.000 °C y tiempos de residencia de más de un segundo con el consiguiente gasto energético por su alto contenido en agua y bajo poder calórico por kg de Biomasa.

La técnica alternativa propuesta consiste en la recuperación de la Biomasa para usos agrícolas después de su inactivación. Esta recuperación se puede realizar por tratamiento de secado directo o por utilización en húmedo para compostaje. Esta última técnica permite un aprovechamiento de la humedad residual y una economía de proceso al no tener que secarla. Las fases que se siguen son:

- Destrucción del antibiótico residual en más del 99,99%, realizada como una de las fases del proceso de fermentación directamente en la planta.
- Preparación de la Biomasa para Compostaje, mezclándola con residuos vegetales en plantas de compostaje.
- Acondicionado y distribución, preparándola en envasado especial para usos agrícola, para corrección de márgenes de autopistas o para jardinería.

La alternativa de incineración de la Biomasa como valorización térmica tiene unos importantes costes e impacto ambiental.

4.6.4. Proceso biotecnológico: síntesis enzimática

El sector de QFO está incorporando biotecnologías que sustituyen o complementan a los procesos clásicos de la Química, consiguiendo efectuar reacciones más suaves y en medio acuoso en lugar de utilizar disolventes. Las reacciones biológicas producen directamente el isómero activo, en los productos quirales, economizando así muchos pasos de síntesis y reducen los residuos emitidos.

Estas reacciones ya son frecuentes en el caso de sustitución de hidrólisis química por hidrólisis enzimática y, en los últimos años, se están incorporando rápidamente reacciones con sintetasas para introducir determinados radicales en posiciones concretas.

Los enzimas pueden utilizarse libres en el medio, fijados sobre un sustrato o directamente pueden utilizarse sistemas enzimáticos múltiples incluidos en las células de origen que, a su vez pueden estar libres o fijadas en un sustrato.

Las reacciones enzimáticas en la industria de QFO pueden reflejarse como en la figura siguiente:

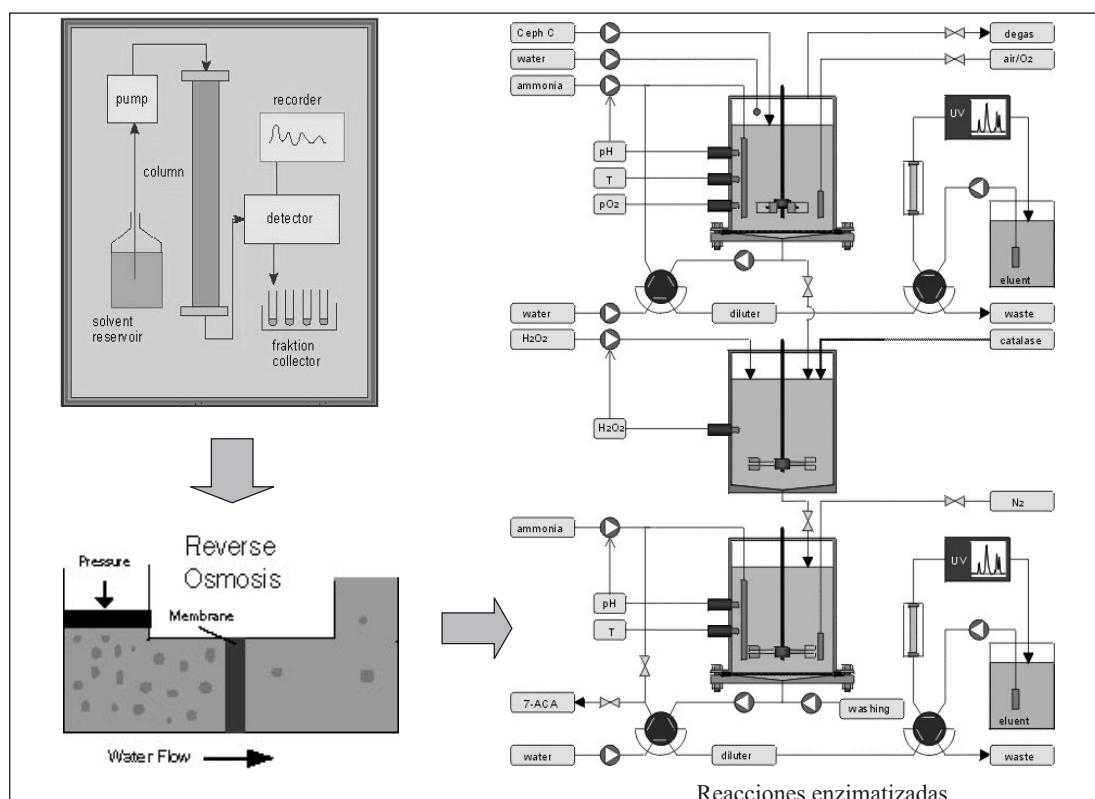


Figura 4.7. Reacciones enzimáticas en el sector QFO

4.6.4.1. Comparación entre proceso químico y biotecnológico en síntesis del intermedio para antibióticos 7-ACA

El Ácido 7-Amino Cefalosporánico, 7-ACA, es la base para la fabricación del importante grupo de antibióticos cefalosporánicos. Distintas cadenas laterales dan lugar a las distintas cefalosporinas que forman un importante arsenal terapéutico.

La fabricación del intermedio 7-ACA se inicia en el proceso de fermentación del *Cephalosporium*, microorganismo que produce en su fermentación la Cefalosporina C de baja actividad antibiótica, pero por hidrólisis se obtiene el Ácido 7-Aminocefalosporánico, núcleo de cefalosporinas muy activas. La hidrólisis de la Cefalosporina C se puede realizar por proceso químico, con tecnologías delicadas debido a la inestabilidad de su anillo beta-lactámico y utilizando disolventes adecuados o por hidrólisis enzimática con una hidrolasa fijada en un sustrato.

El cuadro muestra la diferencia de consumos entre los dos procesos:

| Química | Biotecnológica |
|---------------------------|------------------------|
| • Emisión de gases | • Agua |
| • Sales de Zinc | • Enzimas |
| • Trimetilclorosilano | • Temperatura ambiente |
| • Pentacloruro de Fósforo | |
| • Imidas | |
| • Disolventes halogenados | |
| • Bajas temperaturas | |

*Tabla 4.17. Diferencia de consumo entre el proceso químico y el biotecnológico
(Fuente AFAQUIM)*

Por otra parte la emisión de efluentes es notablemente inferior en el caso de la síntesis enzimática

| Operación | Químico | Biológico |
|---------------------|---------|-----------|
| Incineración | 100 | 0,7 |
| Agua | 100 | 90 |
| Disolventes Clase 1 | 100 | 0 |
| Disolventes Clase 2 | 100 | 2,5 |
| Metales Pesados | 100 | 0 |

*Tabla 4.18. Emisión de efluentes del proceso químico y del biotecnológico
(Fuente AFAQUIM)*

5. *Sistemas de medición y control*

5.1. VERTIDOS AL AGUA

5.1.1. Introducción

El sector de la QFO lleva a cabo diversos procesos que pueden generar importantes impactos sobre el medio hídrico. Las aguas residuales que se generan provienen del proceso productivo, de operaciones de limpieza y también de procesos auxiliares como procesos de ósmosis.

La relación de contaminantes que pueden potencialmente afectar el medio hídrico debido es diversa y muy variable según el proceso productivo: materia orgánica: DQO, DBO, COT, sólidos en suspensión, metales pesados, aceites y grasas, compuestos orgánicos de todo tipo (COVs, COPs, AOX etc.) e inorgánicos, nitrógeno (nitritos, nitratos, nitrógeno amoniacal), fosfato, etc.

5.1.2. Legislación

La legislación española en materia de vertidos, dependiendo de cual sea el destino del vertido, desarrolla diferentes textos legales aplicables. Así, existe una normativa concreta para los vertidos directos e indirectos a cauce público (ríos, lagos y lagunas...), otra normativa específica para aquellos vertidos cuyo destino es el mar, así como diversas normativas, habitualmente de ámbito local, que regulan el vertido a sistemas de tratamiento de aguas residuales. En cuanto a estas últimas, a modo de ejemplo, nos ampararemos en diversas ordenanzas de municipios en los que el sector QFO sea relevante.

5.1.2.1. *Vertidos a aguas continentales*

Tradicionalmente la normativa estatal en materia de vertidos a cauce ha estado compuesta por un texto legal general, la Ley 29/1985 de aguas, y su reglamento de desarrollo, el Real Decreto 849/1986, Reglamento de Dominio Público Hidráulico (RDPH). La ley de aguas ha sido derogada por el Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, texto refundido de aguas mientras que el RDPH ha sido modificado en algunos de sus artículos y Anexos por el Real Decreto 606/2003, de 23 de mayo. Dentro de esta normativa, junto con las actividades que pueden producir un mayor impacto en el medio acuático, se establece los diferentes contaminantes que las industrias deben de tener en cuenta, todo ello con el objetivo de controlar el posible impacto sobre el medio hídrico.

En cuanto a la normativa básica actual relativa a la regulación de vertidos, el Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas, ha sido modificado por la Ley 62/2003, el artículo 129 de esta ley modifica el texto refundido de la ley de aguas, incorporando al derecho español la Directiva 200/60/CE, que establece un marco comunitario de actuación el ámbito de la política de aguas.

Las empresas deberán disponer de una autorización que les permita realizar el vertido de aguas residuales al medio correspondiente (medio hídrico continental, marino o sistema de tratamiento de aguas). Para instalaciones recogidas en el Anejo I de la Ley 16/2002, dicho

permiso, denominado «Autorización de vertido» deberá integrarse dentro de la Autorización Ambiental Integrada, según viene establecido en la Ley 16/2002, de 1 de julio, de Prevención y Control Integrados de la Contaminación. La autorización de vertido la expiden los organismos de cuenca en el caso de vertidos directos a aguas superficiales y subterráneas y vertidos indirectos a aguas subterráneas. Cuando se trate de vertidos indirectos a aguas superficiales la autorización corresponderá al órgano autonómico o local correspondiente.

Concretamente según el artículo 19 de la Ley 16/2002 en los supuestos en los que la actividad sometida a Autorización Ambiental Integrada precise, de acuerdo con la legislación de aguas, Autorización de Vertido al dominio público hidráulico, el organismo de cuenca competente deberá emitir un informe sobre la admisibilidad del vertido y, en su caso, determinar las características del mismo y las medidas correctoras a adoptar, con el fin de que se preserve el estado de las aguas. Este informe tiene un carácter preceptivo y vinculante, de tal modo que si este considerase que el vertido es inadmisible, consecuentemente impediría el otorgamiento de la Autorización Ambiental Integrada.

Las autorizaciones de vertido deben establecer límites de emisión de los parámetros característicos de la actividad causante del vertido arreglo al enfoque combinado según el artículo 10 de la Directiva 2000/60/CE.

Las autorizaciones de vertido limitarán las sustancias peligrosas propias de la actividad causante del vertido para asegurar el cumplimiento de los valores límite de emisión, así como de las normas de calidad ambiental y objetivos de calidad previstos en los planes hidrológicos de cuenca y en las restantes disposiciones legales de aplicación

La Ley 16/2002, por la que se transpone al reglamento español la Directiva 96/61/CE de prevención y control integrados de la contaminación, considera que la industria de química fina orgánica está identificada en sus diferentes subsectores por otros tantos epígrafes de la categoría 4 de industrias químicas.

Considerando la tipología de vertidos en el sector QFO, los contaminantes a considerar prácticamente son los recogidos en el Anexo III de la ley 16/2002 de prevención y control de la contaminación:

- Compuestos organohalogenados (AOX) y sustancias que pueden dar origen a compuestos de esta clase en el medio acuático.
- Compuestos organofosforados y organoestánnicos.
- Compuestos orgánicos persistentes y bioacumulables.
- Sustancias que ejercen influencia desfavorable en el balance de oxígeno (computables en forma de DBO, DQO...).
- Sustancias cuyas propiedades tóxicas pueden afectar a la reproducción en medio acuático como por ejemplo benceno o xileno.
- Metales y sus compuestos.
- Materia en suspensión y sustancias que contribuyen a la eutrofización (nitratos, fosfatos).
- Biocidas y productos fitosanitarios.
- Cianuros.

Otra de las obligaciones de toda actividad industrial generadora de vertido a dominio público hidráulico es el pago de una tasa destinada al estudio, control, protección y mejora del medio receptor de cada cuenca hidrográfica que se denomina canon de control de vertidos y cuyo importe, calculado según los parámetros indicados en el RD 606/2003, deberá constar en la autorización de vertido. Dicho canon lo recaudan los organismos de cuenca en las cuencas intercomunitarias y en las intracomunitarias sin competencias transferidas, y la administración local o autonómica competente en el resto de los casos.

5.1.2.2. Vertidos a aguas marinas

La solicitud de autorización de vertido de aguas residuales al mar así como el canon de vertido correspondiente se hace a instancias de la Ley 22/1988 de Costas en la Administración Autonómica Competente. La ley de Costas establece un marco general de aplicación.

En cuanto a las restricciones de acuerdo a unos objetivos de calidad sobre vertidos de sustancias peligrosas al medio marino, se aplica el Real Decreto 258/1989, de 10 de marzo, sobre vertidos de tierra a mar, y una norma de desarrollo, la Orden de 31 de octubre de 1989, por la que se establecen normas de emisión, objetivos de calidad, métodos de medida de referencia y procedimientos de control relativos a determinadas sustancias peligrosas contenidas en los vertidos desde tierra al mar. Esta última disposición legislativa se ha visto ampliada por la Orden de 28 de octubre de 1992 en el número de sustancias.

Los límites de emisión establecidos por la Orden de 31 de octubre de 1989 para estas sustancias peligrosas, coinciden con los valores y alcances que figuran en la Orden 12 de noviembre de 1987 para aguas continentales y lo mismo sucede entre modificaciones o ampliaciones de estas órdenes.

Localmente algunas comunidades autónomas tienen criterios propios de vertido. Este es el caso de Cataluña, cuyos criterios de vertido se pueden ver en la tabla siguiente:

| Parámetros | Valor límite | Unidades | Parámetros | Valor límite | Unidades |
|--|--------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|--|
| ΔT (°C) | 5 | °C | Níquel | 5 | mg/l Ni |
| pH (intervalo) | 6-10 | unidades de pH | Plomo | 1 | mg/l Pb |
| MES (Materias en suspensión) | 250 | mg/l | Zinc | 10 | mg/l Zn |
| DQO _{nd} | 700 | mg/l O ₂ | MI (Materias Inhibidoras) | 25 | Equitox |
| DBO ₅ | 300 | mg/l O ₂ | Color | Inapreciable en dilución 1/30 | |
| COT (Carbono Orgánico Total) | 300 | mg/l C | Nonilfenol | 1 | mg/l NP |
| Aceites y grasas / Materias extractables | 50 | mg/l | Tensioactivos aniónicos | 6 | mg/l LSS |
| Fósforo total | 30 | mg/l P | Plaguicidas totales | 0,10 | mg/l |
| Fosfatos | 90 | mg/l PO ₄ ³⁻ | Hidrocarburos totales | 15 | mg/l |
| Nitrógeno orgánico y amoniacoal | 80 | mg/l N | Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos | 0,01 | mg/l |
| Amonio | 50 | mg/l NH ₄ ⁺ | BTEX | 5 | mg/l |
| Nitratos. | 100 | mg/l NO ₃ ⁻ | AOX | 1,5 | mg/l Cl |
| Cianuros | 1 | mg/l CN ⁻ | Cloroformo | 1 | mg/l Cl ₃ CH |
| Índice de fenoles | 2 | mg/l C ₆ H ₅ OH | 1,2 Dicloretano | 0,2 | mg/l Cl ₂ C ₂ H ₄ |
| Aluminio | 20 | mg/l Al | Tricloroetileno (TRI) | 0,2 | mg/l Cl ₃ C ₂ H |
| Arsénico | 1 | mg/l As | Percloroetileno (PER) | 0,2 | mg/l Cl ₄ C ₂ |
| Cadmio | 0,5 | mg/l Cd | Triclorobenceno | 0,1 | mg/l Cl ₃ C ₆ H ₃ |
| Cobre | 3 | mg/l Cu | Tetracloruro de Carbono | 1 | mg/l Cl ₄ C |
| Cromo hexavalente | 0,5 | mg/l Cr (VI) | Tributilestaño | 0,1 | mg/l |
| Cromo total | 3 | mg/l Cr | PCB's | 0,005 | mg/l |
| Mercurio | 0,1 | mg/l Hg | | | |

El salto térmico no ultrapasará una diferencia de 5 °C a una distancia de 30 m medidos desde la vertical del punto de emisión en la dirección de la corriente marina en contraposición de la temperatura a la misma distancia y en sentido contrario.

(1) Nitrógeno amoniacoal + orgánico determinado con el método Kjeldahl.

(2) Substancias activas con el azul de metileno expresadas como laurilsulfato sódico (LSS).

(3) Suma de benceno, tolueno, etilbenceno y xileno.

(4) Se podrán contemplar valores superiores de AOX en los casos donde se cumplan los valores de organoclorados individualizados de la tabla de referencia.

Tabla 5.1. Criterios de emisión de vertido tierra-mar en Cataluña

5.1.2.3. Vertido a sistemas de tratamiento de aguas residuales

En el caso de que los vertidos no se realicen directamente a cauce público, los parámetros dependen de la capacidad de depuración de la estación depuradora y del propietario del colector o del organismo que gestione el sistema de tratamiento. En este caso, los vertidos tienen que ajustarse al reglamento u ordenanza que establezca el organismo responsable de la gestión del sistema del colector o depuradora, que es el regulador de los vertidos. Normalmente, este organismo suele ser un ayuntamiento, una mancomunidad de municipios, un consorcio, un organismo de la comunidad autónoma o de la cuenca hidrográfica, etc. A las aguas tratadas por esta estación depuradora, si van a cauce público o mar, se les aplican los correspondientes límites de vertido.

Debido a esta diversificación de normativas no existe una tabla única que establezca los límites de vertido al alcantarillado para cada sustancia que, posteriormente, es tratada por la EDAR.

Cataluña dispone de un Reglamento general de calidad de las aguas de entrada a los sistemas públicos de saneamiento que fija los límites máximos de vertido: El Decreto 130/2003, de 13 de mayo, por el que se aprueba el Reglamento de los Servicios Públicos de Saneamiento. En este Decreto las limitaciones de vertido se han establecido en atención a:

- La capacidad y utilización del sistema público de saneamiento.
- La fijación de límites de vertido para los sistemas según la Directiva 91/271/CEE.
- La Directiva 76/464 y el resto de directivas de desarrollo y el Real decreto 995/2000.
- La protección del medio receptor.

A modo de ejemplo de la diversidad aceptable localmente, se indican a continuación los límites de emisión establecidos por dos organismos municipales diferentes y los límites máximos admitidos en Cataluña:

| Parámetros | Cataluña | Benicarló | Valencia | Unidades |
|-------------------------------------|----------|-----------|----------|---------------------------------------|
| T (°C) | 40 | 40 | 40 | °C |
| pH (intervalo) | 6-10 | 5,5-9 | 5,5-9 | unidades de pH |
| MES (Materias en suspensión) | 750 | 1.000 | 500 | mg/l |
| DQO | 1.500 | 1.500 | 1.000 | mg/l O ₂ |
| DBO ₅ | 750 | 1.000 | 500 | mg/l O ₂ |
| Cloruros | 2.500 | 2.000 | 2.000 | mg/l Cl ⁻ |
| Conductividad | 6.000 | 5.000 | 3.000 | µS/cm |
| Aceites y grasas | 250 | 100 | 100 | mg/l |
| Fósforo total | 50 | 15 | 15 | mg/l P |
| Fosfatos | | | | mg/l PO ₄ ³⁻ |
| Sulfatos | 1.000 | 1.000 | 1.000 | mg/l SO ₄ ²⁻ |
| Sulfuros totales | 1 | 2 | 2 | mg/l S ²⁻ |
| Sulfuros disueltos | 0,3 | | | mg/l S ²⁻ |
| Dióxido de azufre | 15 | | | mg/l SO ₂ |
| Nitrogeno nítrico | | 20 | 20 | mg/l N |
| Nitrógeno orgánico y amoniacial (1) | 90 | | | mg/l N |
| Amonio | 60 | 25 | 25 | mg/l NH ₄ ⁺ |
| Nitratos. | 100 | | | mg/l NO ₃ ⁻ |
| Cianuros | 1 | 0.5 | 0.5 | mg/l CN ⁻ |
| Índice de fenoles | 2 | 2 | 2 | mg/l C ₆ H ₅ OH |

| Parámetros | Cataluña | Benicarló | Valencia | Unidades |
|--|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|
| Fluoruros | 12 | | | mg/l F ⁻ |
| Aluminio | 20 | 10 | 10 | mg/l Al |
| Arsénico | 1 | 1 | 1 | mg/l As |
| Bario | 10 | 20 | 20 | mg/l Ba |
| Boro | 3 | 3 | 3 | mg/l B |
| Cadmio | 0,5 | 0,5 | 0,5 | mg/l Cd |
| Cobre | 3 | 1 | 1 | mg/l Cu |
| Cromo hexavalente | 0,5 | 0,5 | 0,5 | mg/l Cr (VI) |
| Cromo total | 3 | | | mg/l Cr |
| Estaño | 5 | 5 | 5 | mg/l Sn |
| Hierro | 10 | 5 | 5 | mg/l Fe |
| Manganoso | 2 | 5 | 5 | mg/l Mn |
| Mercurio | 0,1 | 0,1 | 0,1 | mg/l Hg |
| Níquel | 5 | 5 | 5 | mg/l Ni |
| Plomo | 1 | 1 | 1 | mg/l Pb |
| Selenio | 0,5 | 0,5 | 0,5 | mg/l Se |
| Zinc | 10 | 5 | 5 | mg/l Zn |
| MI (Materias Inhibidoras) | 25 | | | Equitox |
| Color | Inapreciable en dilución 1/30 | Inapreciable en dilución 1/40 | Inapreciable en dilución 1/40 | |
| Nonilfenol. | 1 | | | mg/l NP |
| Tensioactivos aniónicos (2) | 6 | 6 | 6 | mg/l LSS |
| Plaguicidas totales | 0,10 | 0,1 | 0,1 | mg/l |
| Hidrocarburos totales | 15 | | | mg/l |
| Hidrocarburos Aromáticos Políclicos | 0,2 | | | mg/l |
| BTEX (3) | 5 | | | mg/l |
| Triazinas totales | 0,3 | | | mg/l |
| AOX (4) | 2 | | | mg/l Cl |
| Cloroformo | 1 | | | mg/l Cl ₃ CH |
| 1,2 Dicloretano | 0,4 | | | mg/l Cl ₂ C ₂ H ₄ |
| Tricloretileno (TRI) | 0,4 | | | mg/l Cl ₃ C ₂ H |
| Percloretileno (PER) | 0,4 | | | mg/l Cl ₄ C ₂ |
| Triclorbenzeno | 0,2 | | | mg/l Cl ₃ C ₆ H ₃ |
| Tetracloruro de Carbono | 1 | | | mg/l Cl ₄ C |
| Tributilestaño | 0,1 | | | mg/l |

1. Nitrógeno amoniacal + orgánico determinado de acuerdo con el método Kjeldahl.
 2. Sustancias activas con el azul de metileno expresadas como lauril sulfato sódico (LSS).
 3. Suma de benceno, tolueno, etilbenceno y xileno.
 4. Podrán contemplarse valores superiores de AOX en aquellos casos donde se cumplan los valores de organoclorados individualizados de la tabla de referencia.
- Cualquier compuesto incluido en la legislación indicada, aunque no figure en la presente tabla podrá ser objeto de limitación de vertido.

Tabla 5.2. Límites de vertido establecidos en tres ordenanzas municipales diferentes

En la tabla se puede observar que los valores establecidos son menos estrictos que los establecidos en el RDPh (debido a que los vertidos desembocan en un sistema de tratamiento), existiendo algunas variaciones, que dependen fundamentalmente, de las características del municipio así como de su industria.

5.1.3. Registro Europeo de Emisiones y Fuentes Contaminantes (EPER) y Registros de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (PRTR)

El Registro «EPER-España: Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes» está en funcionamiento desde el año 2001-2002 y deriva de la aplicación de la Decisión 2000/479/CE relativa a la implantación de un Inventario Europeo de Emisiones Contaminantes (EPER) en el marco de la Directiva 96/61/CE o IPPC, así como de las obligaciones de información contempladas en la Ley 16/2002, de 1 de julio, relativa a la Prevención y Control Integrados de la Contaminación.

En este sentido, sólo las empresas que se encuentren en el Anexo I de la Ley 16/2002 tienen la obligación de informar sobre sus contaminantes a los organismos competentes de cada uno de los Estados miembros; en el caso de España, a las comunidades autónomas que a su vez deben entregarla al Ministerio de Medio Ambiente.

El contenido del informe que entrega la empresa a la comunidad autónoma es el siguiente:

- Datos relativos al establecimiento: actividad, dirección, localización geográfica, volumen de producción (optativo), número de instalaciones IPPC, número de trabajadores, certificados ISO y personas de contacto.
- Datos relativos a la actividad: código de IPPC, código y proceso de NOSE-P.
- Datos relativos a emisiones al medio hídrico.
- Datos de cada contaminante en lo referente a vertidos: cantidad en kg/año, tipo de vertido (directo o indirecto), medio receptor (litoral, cuenca, depuradora) y método de obtención de datos: calculado (C), medido (M), estimado (E). Dichos sistemas de obtención de datos son elegidos por cada industrial, estableciendo cuáles son los contaminantes que emite y cuál ha sido el método utilizado para realizar la medición.

El código y procesos NOSE-P constituyen los instrumentos de clasificación de las actividades considerado por el EPER, basándose en la clasificación de actividades ya establecida en la IPPC, y asignando un código de cinco dígitos y una subclasificación, mediante la que se identifican las actividades obligadas a informar sobre los contaminantes.

Todas las actividades presentes en esta Guía se encuentran afectadas y su clasificación se puede observar en la Tabla 5.3.

EPER constituye una herramienta de gran utilidad para el conocimiento y la evaluación del estado actual de la contaminación así como para la transparencia en la comunicación e información ambiental por parte de las empresas y las administraciones. Pero es, al mismo tiempo, un primer paso en el desarrollo de sistemas de información cada vez más completos y transparentes denominados «PRTR».

El nombre «PRTR» corresponde a las siglas en inglés de los Registros de Emisiones y Transferencia de Contaminantes («Pollutant Release and Transfer Registers»). El desarrollo e implantación de los Registros tipo «PRTR» en Europa tienen su fundamento jurídico en el Convenio de la CEPE (Comisión Económica para Europa de Naciones Unidas, «UN/ECE»), sobre el acceso a la información, la participación del público en la toma de decisiones y el acceso a la justicia en materia de medio ambiente, adoptado en Aarhus (Dinamarca) en 1998. En el marco de este convenio y por mandato de las Partes del mismo, en mayo de 2001 se adoptó el Protocolo para la Implantación de Registros de Emisiones y Transferencias de Contaminantes (Protocolo PRTR).

El objetivo de la UE es que el «Registro Europeo PRTR» sustituya al actual EPER-EUROPA, a partir del año 2007, es decir, que el contenido del primer informe E-PRTR serán las emisiones generadas por los complejos industriales en el año 2007. De hecho, ya se han tomado las medidas legislativas necesarias mediante el Reglamento 166/2006 del Parla-

| Ley 16/2002 | ANEXO 1: Categorías de actividades e instalaciones | NOSE-P | PROCESOS NOSE-P |
|----------------|---|------------------|---|
| 4.1 | Instalaciones químicas para la fabricación de productos químicos orgánicos de base, en particular: j) Colorantes y pigmentos. k) Tensioactivos y agentes de superficie. | 105.09 107.03 | Fabricación de productos químicos orgánicos (Industrias químicas) Fabricación de productos químicos orgánicos a base de disolventes (Uso de disolventes) |
| 4.4 | Instalaciones químicas para la fabricación de productos de base fitofarmacéuticos y de biocidas. | 105.09 | Fabricación de plaguicidas y explosivos (Industrias químicas) |
| 4.5 | Instalaciones químicas que utilicen un procedimiento químico o biológico para la fabricación de medicamentos de base. | 107.03 | Fabricación de productos farmacéuticos (Uso de disolventes) |
| 4.6 | Instalaciones químicas para la fabricación de explosivos. | 105.09 | Fabricación de plaguicidas y explosivos (Industrias químicas) |

Tabla 5.3. Clasificación de las actividades de la QFO según la Ley 16/2002 y la Directiva EPER

mento Europeo y del Consejo relativo al establecimiento de un Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes.

Las principales novedades introducidas por el E-PRTR con respecto al EPER actual y que, afectan a la industria del vidrio son el aumento del número de sustancias contaminantes sobre las que las industrias deberán notificar sus emisiones (de 50 a 90 sustancias), la inclusión de las emisiones al suelo, el traslado y transferencia de residuos fuera de los complejos industriales y la información sobre fuentes difusas. Para el caso del sector de Química Fina Orgánica no ha variado el umbral de capacidad a partir del cual las instalaciones se encuentran incluidas en el ámbito de aplicación del Reglamento 166/2006 y que regula este registro y la definición de su epígrafe es similar (epígrafes 4 a) x) y xi); 4 d);e) y f)) con algunas actividades industriales de nueva incorporación como el sector pirotécnico.

La información incluida en los apartados siguientes se basa en el EPER actual, indicándose, en su caso, las futuras modificaciones incluidas por el Registro E-PRTR.

Una vez identificadas las actividades y las categorías fuentes, las sustancias contaminantes sujetas a notificación serán todas y cada una de las generadas por dichas actividades que estén en la lista de 50 sustancias del anexo A1 de la Decisión EPER y que superen los valores umbrales especificados.

En el Documento Guía para la Implantación del Registro EPER vigente, elaborado por la Comisión, se han incluido unas listas por actividades que indican, a modo de referencia, las emisiones de las sustancias contaminantes a la atmósfera y al agua más características de cada una de ellas. Al menos, habrá que notificar sobre esas sustancias. Las sublistas elaboradas para la industria de química orgánica fina son las siguientes:

| IPPC | 4.1 j | 4.1k | 4.4 | 4.5 | 4.6 | Límites (kg/año) |
|---|--|---|---|--|--|------------------|
| Categorías de actividades | Instalaciones químicas para la fabricación de colorantes y pigmentos | Instalaciones químicas para la fabricación de tensioactivos y agentes de superficie | Instalaciones químicas para la fabricación de productos de base fitofarmacéuticos y de biocidas | Instalaciones químicas que utilicen un procedimiento químico o biológico para la fabricación de medicamentos de base | Instalaciones químicas para la fabricación de explosivos | |
| Nitrógeno total | • | • | • | • | • | 50.000 |
| Fósforo total | • | • | • | • | • | 5.000 |
| As y compuestos | • | | • | • | • | 5 |
| Cd y compuestos | • | | • | • | • | 5 |
| Cr y compuestos | • | | • | • | • | 50 |
| Cu y compuestos | • | | • | • | • | 50 |
| Hg y compuestos | • | | • | • | • | 1 |
| Ni y compuestos | • | | • | • | • | 20 |
| Pb y compuestos | • | | • | • | • | 20 |
| Zn y compuestos | • | • | • | • | • | 100 |
| 1,2 Dicloroetano | | | | • | • | 10 |
| Diclorometano | | | | • | • | 10 |
| Cloro alcanos (C10-13) | | | | • | • | 1 |
| Hexacloro-benceno | | | | • | • | 1 |
| Hexacloro-butadieno | | | | • | • | 1 |
| Hexacloro-ciclohexano | • | | • | • | • | 1 |
| AOX | • | • | • | • | • | 1.000 |
| Benceno, tolureno, etilbenceno, xilenos | | • | • | • | • | 200 |
| Difeniléter bromado | | | | • | • | 1 |
| Compuetstos Organoestánnicos | • | | • | • | • | 50 |
| Fenoles | • | • | • | • | • | 5 |
| COT | • | • | • | • | • | 50.000 |
| Cianuros | | | | • | • | 50 |
| Fluoruros | | | | • | • | 2.000 |

Tabla 5.4. Contaminantes de vertido del sector QFO y umbrales de notificación establecidos en el EPER

Respecto a las sublistas incluidas en el Registro E-PRTR los contaminantes asignados son casi los existentes en el sector químico orgánico en general con lo cual existen contaminantes que pueden no ser característicos de este específico sector. A modo informativo se ha añadido el Heptacloro, Pentaclorobenceno, PCB, Benceno, Fenoles, PAHs, Tolueno, Xileno, Cloruros, Fluor, Oxido de Etileno, Alaclor, Aldrina, Atrazina, Clordano, Simazina, Diurón, Endosulfán, PBDE, Hexabromobifenilo, Ftalatos, Nonilfenoles etc.

5.2. EMISIONES A LA ATMÓSFERA

5.2.1. Introducción

Las principales emisiones atmosféricas de cada subsector pueden variar debido a la diversidad del sector y ya se han descrito en detalle en el capítulo 3. De forma general los principales compuestos contaminantes generados son los siguientes:

- Compuestos Orgánicos Volátiles (COV).
- Partículas
- Monóxido de carbono (CO).
- Dioxido de carbono (CO₂)
- Óxidos de nitrógeno (NO_x).

La mayoría de estas emisiones provienen de focos de emisión o fuentes puntuales. Las emisiones puntuales se pueden generar tanto en determinadas fases del proceso productivo (principalmente procesos de secado) como en fases auxiliares (instalaciones de combustión).

Las emisiones difusas, por el contrario, no se asocian a procesos de producción, sino a operaciones de mantenimiento (limpieza de telares con disolventes, limpieza de máquinas, etc.) o de manipulación de mercancías. Estas operaciones emiten a la atmósfera básicamente compuestos orgánicos volátiles y partículas sólidas.

5.2.2. Legislación

En España no existe una legislación específica reguladora de las emisiones a la atmósfera generadas por el sector de química orgánica fina. La normativa aplicable es genérica para los contaminantes atmosféricos principales establecidos en el *Decreto 833/1975, por el que se desarrolla la Ley 38/1972, de Protección del Ambiente Atmosférico*. De acuerdo con este Decreto, los siguientes subsectores tienen clasificación propia:

| | |
|---|--|
| Colorantes y pigmentos | Grupo A |
| | 1.6.19. Producción de negros de humo. 1.6.20. Producción de bióxido de titanio. 1.6.21. Producción de óxido de cinc |
| Grupo B | 2.6.16. Fabricación de colorantes orgánicos sintéticos 2.6.17. Producción de litopón, azul de ultramar, azul de Prusia y peróxido de hierro. |
| Tensioactivos y agentes de superficie Explosivos | Grupo C 3.6.3. Producción de aromáticos nitrados. 3.6.6. Fabricación de productos detergentes. 3.6.7. Producción de celuloide y nitrocelulosa |

Tabla 5.5. Clasificación de los subsectores especificados en el Decreto 833/1975

Existen diversas modificaciones parciales del Decreto 833/1975, como por ejemplo el Real Decreto 1613/1985 que establece nuevas normas de calidad del aire en lo referente a contaminación por dióxido de azufre y partículas en suspensión y límites de inmisión atmosféricos y el Real Decreto 1073/2002 sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono que hace referencia a los valores límites de inmisión de las sustancias relacionadas.

Con la publicación del *Real Decreto 117/2003, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades*, se transpone la *Directiva 1999/13*, estableciéndose valores límite de emisión de Compuestos Orgánicos Volátiles para ciertas actividades, entre las que se encuentra la fabricación de productos farmacéuticos. Dicha normativa, aun cuando ya se encuentra vigente, establece como plazo para la adecuación a la norma el 31 de octubre de 2007. Para instalaciones existentes que funcionen con equipos de reducción y cumplan los valores límite de emisión de 150 mg/Nm³ los valores límite de gases residuales establecidos en el Anexo II no tendrá que cumplirse hasta abril del 2013.

Aunque sólo afecta a las empresas que tienen calderas de combustión de más de 20 kW es importante citar la *Ley 1/2005, por la que se regula el régimen del comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero* y el Real Decreto 60/2005 por el que se modifica el *Real Decreto 1866/2004, que aprueba el Plan nacional de asignación de derechos de emisión, 2005-2007* estableciendo la metodología de cálculo para la asignación individual de derechos y determina la cantidad correspondiente a la reserva de nuevos entrantes, así como su sistema de asignación.

Esta legislación corresponde a la adaptación a la normativa Española de diversas Directivas europeas que tienen la finalidad de lograr que la Comunidad y sus Estados miembros puedan cumplir el Compromiso de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, que asumieron al ratificar el Protocolo de Kioto, el 30 de mayo de 2002.

| | Normativa | Emisión | | Límites establecidos | |
|--|--|---|---|----------------------|-------------------------------|
| | | Parámetros | Unidad | Emisiones | |
| Decreto 833/1975, de 6 de febrero | Actividades industriales diversas no especificadas | Partículas sólidas | mg/m ³ | 150 | |
| | | SO ₂ | mg/m ³ | 4.300 | |
| | | CO | ppm | 500 | |
| | | NO _x | ppm | 300 | |
| | | F Total | mg/m ³ | 200 | |
| | | Cl | mg/m ³ | 230 | |
| | | H Cl | mg/m ³ | 460 | |
| | | H ₂ S | mg/m ³ | 10 | |
| | | Opacidad | Bacharach | 2 | |
| Real Decreto 117/2003, de 31 de enero | Actividad (umbral de consumo de disolvente en t/año) | Valores límite de emisión en gases residuales (mg C/Nm ³) | Valores de emisión difusa (porcentaje de entrada de disolvente) | | Valor límite de emisión total |
| | | | Instalaciones existentes | 15 (2) | 15% de entrada de disolvente |
| | | Fabricación de productos farmacéuticos (>50) | Instalaciones nuevas | 5 (2) | 5% de entrada de disolvente |
| | | | | | |

(1) Si se utilizan técnicas que permiten la reutilización del disolvente recuperado, el valor límite de emisión en gases residuales será de 150.

(2) El valor límite de emisión difusa no incluye el disolvente vendido como parte de productos o preparados en un recipiente hermético.

Tabla 5.6. Resumen de los límites de emisión a la atmósfera existentes para el sector QFO en España

Por otra parte existe la *Resolución de 11 de septiembre de 2003, por la que se publica el programa nacional de reducción progresiva de emisiones de dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, COVs y amoniaco*, programa con el que el estado español se compromete a alcanzar unos valores límite de emisión global en el 2010. De esta manera se pretende conseguir la reducción de contaminaciones atmosféricas transfronteriza a gran distancia, provocada por contaminantes orgánicos persistentes y relativas a la acidificación, a la eutrofización del suelo y al ozono en la troposfera, como fue asumido en el Protocolo de Gotemburgo.

5.2.3. Registro Europeo de Emisiones y Fuentes Contaminantes (EPR) y Registros de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (PRTR)

Al igual que se ha establecido para el apartado de vertidos, de acuerdo con el artículo 1 de la Decisión 2000/479/CE de la Comisión Europea relativa al Registro Europeo de Emisiones y Fuentes Contaminantes (EPR), los Estados miembros deben notificar a la Comisión las emisiones a la atmósfera, producidas en las actividades que figuran en el Anexo I de la Ley 16/2002.

En el caso del sector QFO, están obligados a notificar los contaminantes atmosféricos las instalaciones que se recogen en la Tabla 5.3. Las empresas deben informar sobre los datos relativos a emisiones: sustancias al aire y los datos de cada contaminante en lo referente a emisiones: cantidad en kg/año, y método de obtención de datos: calculado (C), medido (M), estimado (E).

De acuerdo con lo mencionado en el apartado 5.1.3, para las emisiones atmosféricas respecto a las sublistas incluidas en el Registro E-PRTR los contaminantes asignados se aplican al sector químico orgánico básico en general con lo cual existen contaminantes que pueden no ser característicos de este específico sector. Se incluye al Pentaclorobenceno, PCB, Benceno, SF, CFCs, Halones, CVM, Antraceno, Benzo (g,h,i) perileno.

5.3. RESIDUOS

El campo de los residuos tóxicos y peligrosos estaba regulado en España por la Ley 20/1986, básica de residuos tóxicos y peligrosos y por su reglamento de desarrollo, publicado en el Real Decreto 833/1988 sobre la producción y gestión de residuos tóxicos y peligrosos. En él se regulan minuciosamente las actividades del productor y del gestor de los indicados residuos, obligando al productor del residuo a llevar un registro en el que conste la cantidad, naturaleza, identificación, origen y destino de tales residuos, que deberá declarar anualmente al órgano competente de la Comunidad Autónoma correspondiente.

Este Real Decreto es modificado por el Real Decreto 952/1997, que establece que a partir del año 2001, y posteriormente cada 4 años, los productores de residuos tóxicos y peligrosos deberán elaborar y remitir a la Comunidad Autónoma correspondiente, un estudio de minimización de dichos residuos, comprometiéndose a reducir su producción.

Incorpora la Directiva 91/689/CEE, que contiene los criterios para que un residuo sea considerado tóxico y peligroso.

La Ley 11/1997, de envases y residuos de envases, tiene por objeto prevenir y reducir el impacto sobre el medio ambiente de los envases y la gestión de los residuos de envases. Presenta principios de actuación en materia de prevención, reutilización y reciclado y objetivos de reducción, reciclado y valorización de los envases y regula el sistema de depósito, devolución y retorno y los sistemas integrados de gestión de residuos de envases y envases usados

| IPPC | 4.1 j | 4.1k | 4.4 | 4.5 | 4.6 | Límites (kg/año) |
|---|---------------------------|--|---|---|--|---------------------|
| Parámetros | Categorías de actividades | Instalaciones químicas para la fabricación de colorantes y pigmentos | Instalaciones químicas para la fabricación de tensioactivos y agentes de superficie | Instalaciones químicas para la fabricación de productos de base fitofarmacéuticos y de biocidas | Instalaciones químicas que utilizan un procedimiento químico o biológico para la fabricación de medicamentos de base | |
| CO | • | • | | | | 500.000 |
| CO ₂ | • | • | | | | 1×10 ⁸ |
| HFCs | • | • | | | | 100 |
| N ₂ O | | | | | | 10.000 |
| NH ₃ | • | • | • | • | • | 10.000 |
| NMOV | • | • | • | • | • | 100.000 |
| NO _x | • | • | • | • | • | 100.000 |
| SO _x | | | | | | 150.000 |
| As y compuestos | • | | | | | 20 |
| Cd y compuestos | • | | | | | 10 |
| Cr y compuestos | • | | | | | 100 |
| Cu y compuestos | • | | | | | 100 |
| Hg y compuestos | • | | | | | 10 |
| Ni y compuestos | • | | | | | 50 |
| Pb y compuestos | • | | | | | 200 |
| Zn y compuestos | • | | | | | 200 |
| 1,2 Dicloroetano | • | • | | | | 1.000 |
| Diclorometano | • | • | | • | | 1.000 |
| Hexaclorobenceno | • | • | | | | 1 |
| Hexaclorociclohexano | • | • | | | | 10 |
| Dioxinas + Furanos | • | • | | | | 0,001 |
| Pentaclorofenol | • | • | | | | 10 |
| Tetracloroetileno | • | • | | • | | 2.000 |
| Tetraclorometano | • | • | | • | | 100 |
| Triclorobencenos | • | • | | | | 10 |
| 1,1,1 Tricloroetano | • | • | | | | 100 |
| Tricloroetileno | • | • | | | | 2.000 |
| Tricloro metano | • | • | | • | | 500 |
| Benceno | • | • | | | | 1.000 |
| Hidrurocloruros aromáticos policíclicos | • | • | | | | 50 |
| Cloro y compuestos inorgánicos | | | | | | 10.000 |
| PM 10 | • | • | • | • | • | 50.000 |

Tabla 5.7. Contaminantes atmosféricos del sector QFO y umbrales de notificación en el EPER

Posteriormente, mediante la Ley 10/1998, de Residuos, que deroga la Ley 20/1986, y modifica el Real Decreto 833/1988 y la Ley 11/1997 se establece una norma común aplicable a todos los tipos de residuos. Esta ley tiene por objeto prevenir la producción de residuos, regular su producción y gestión y fomentar su reducción en origen, reutilización, reciclado y otras formas de valorización sobre otras técnicas de gestión. Obliga a los productores a informar anualmente a los órganos competentes de la Comunidad Autónoma correspondiente, de los residuos producidos en el proceso de fabricación y del resultado cualitativo y cuantitativo de las operaciones efectuadas. En cuanto a los residuos tóxicos y peligros se deberán especificar, como mínimo, cantidad de residuos peligrosos producidos o importados, naturaleza de los mismos y destino final. En el anexo se encuentran las categorías de residuos.

En cuanto a la gestión de los residuos se debe tener en cuenta el Real Decreto 1481/2001, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero, donde se definen las clases de vertedero, el tipo de residuos que podrán admitirse en las distintas clases y los tratamientos no admisibles en el mismo, así como la Orden MAM 304/2002 donde están listadas las operaciones de valorización y eliminación de residuos. Además contiene la lista europea de residuos aprobada por la Decisión 2000/532/CE de la Comisión.

Las normativas autonómicas están también muy desarrolladas en el campo de los residuos. Como ejemplo se puede citar la Ley 15/2003, modificación de la Ley 6/1993, reguladora de residuos en Cataluña y la Ley 5/2003, de Residuos de la Comunidad de Madrid.

Finalmente, y aunque no trata directamente de los residuos, también cabe destacar el Real Decreto 9/2005, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Este Real Decreto obliga a los titulares de las actividades relacionadas en el anexo I a remitir al órgano competente de la comunidad autónoma correspondiente, en un plazo no superior a dos años, un informe preliminar de situación de los suelos y después, periódicamente, informes de situación.

5.4. PRODUCTOS

En este aspecto es muy importante mencionar la futura normativa europea de Registro, Evaluación y Autorización de Sustancias Químicas (REACH). Esta normativa que actualmente se encuentra en fase de discusión, afectará a la Industria Química europea y de forma particularmente importante a las Pymes.

Sus aspectos principales son:

- Registro de las sustancias químicas por encima de una tonelada. La información requerida depende del tonelaje: de 1-10 t información moderada según peligrosidad y 10 a 100 t reducir algunas pruebas.
- Se deben compartir resultados y no hay obligación de incluir datos que ya hayan sido registrados por otras empresas (una sustancia un registro).
- Evaluación de los expedientes de registro y de las sustancias de los Estados miembros.
- Concesión de autorizaciones para las sustancias de gran preocupación (carcinogénicas, mutagénicas).
- Restricción de las sustancias. No se consideran incluidas a las materias primas farmacéuticas.

También existe legislación europea relacionada con la composición de determinados contaminantes en los productos, como por ejemplo el Convenio de Estocolmo o Reglamento (CE) n.º 850/2004 del Parlamento Europeo ambos centrados en la reducción y progresiva eliminación de algunos Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs).

Cabe citar el SAICM (Strategic Approach to International Chemicals Management) que es una iniciativa para promover el enfoque estratégico para la gestión de los productos químicos a nivel internacional; ratificada en la cumbre mundial sobre el desarrollo sostenible (Cumbre de Johannesburgo) en septiembre de 2002. El alcance del SAICM incluye, aunque no se limita a ello: aspectos ambientales, económicos, sociales, laborales y de salud de la seguridad química y productos químicos agrícolas e industriales con miras a promover el desarrollo sostenible del sector químico.

5.5. MÉTODOS USUALES DE EVALUACIÓN DE CONTAMINANTES EN LOS EFLUENTES

Actualmente, la normativa aplicable no establece métodos de referencia para la caracterización de vertidos y la verificación del cumplimiento de los límites aplicables dentro del sector de QFO, aunque sí se exigen requisitos técnicos para la acreditación de los laboratorios que realizan los análisis de las tomas de muestras.

No obstante, la selección de los métodos para la determinación de los compuestos emitidos puede basarse en los criterios establecidos por diferentes estándares aplicables a nivel nacional e internacional.

Para establecer un criterio único, el orden de prioridades en las normativas es el siguiente:

- Métodos estándar requeridos en las Directivas de la Unión Europea.
- Normas UNE.
- Normas CEN.
- Normas ISO.
- Otras normas internacionales.
- Métodos alternativos, los cuales necesitan la autorización previa del organismo competente.

Para el muestreo de las aguas residuales hay unas normas de carácter general, aplicables en todos los casos, que se resumen en el siguiente cuadro:

| Muestreo | |
|--|--------------------------|
| Método de análisis | Norma aplicable |
| Muestreo. Parte 1: Guía para el diseño de programas de muestreo. | UNE EN 25667-1 /1995 |
| Muestreo. Parte 2: Guía para las técnicas de muestreo. | UNE EN 25667-2 /1995 |
| Muestreo. Parte 3: Guía para la conservación y la manipulación de muestras. | UNE EN ISO 5667-3 / 1996 |
| Especificaciones técnicas de carácter general para los instrumentos de medida en continuo. | UNE 77077 / 1989 |

Tabla 5.8. Normas generales para el muestreo de aguas residuales

En la tabla siguiente se muestran los métodos más utilizados en la caracterización de las aguas residuales procedentes del sector industrial.

| Contaminante | Medida | |
|---|--|---|
| | Método de análisis | Norma aplicable |
| N total | Nitrógeno total: mineralización oxidante con peroxisulfato | UNE-EN-ISO 11905-1:1998 |
| | Determinación de Nitrógeno Kjeldhal por el método de mineralización con Se | UNE-EN 25663:1994 |
| P total | Determinación por el método espectrométrico con molibdato amónico | UNE-EN 1189:1997 |
| Cd y sus compuestos | Determinación por espectrometría de absorción atómica de llama | UNE-EN-ISO 5961:1995 |
| Cr y sus compuestos | Especroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente ICP-estectrometría de masas MS | ASTM D 5673, DIN 38406-29 |
| | Determinación por espectrometría de absorción atómica de llama | UNE-EN 1233:1997 |
| Metales pesados (As, Cu, Ni, Pb, Zn....) | Determinación de 18 metales por espectrofotometría de absorción atómica | UNE-EN 77056:1983, (UNE-EN 77056:17997 ERRATUM) |
| | Determinación de 33 elementos por espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente ICP-AES | UNE-EN-ISO 11885:1998 |
| Hg y sus compuestos | Determinación por espectrofotometría de espectrometría de fluorescencia atómica | UNE-EN 13506:2002 |
| 1,2 Dicloroetano | Cromatografía de gases o cromatografía de gases Headspace | EN ISO 10301 |
| Diclorometano | Cromatografía de gases o cromatografía de gases Headspace | EN ISO 10301 |
| Hexaclorobenceno | Cromatografía de gases / ECD | EN ISO 6848 |
| Hexaclorobutadieno | Cromatografía de gases después de extracción | EN ISO 10301 |
| Hexacloro-ciclohexano | Cromatografía de gases / ECD | EN ISO 6848 |
| Compuestos orgánicos halogenados (AOX) | Adsorción en carbono activo, combustión y detección coulombimétrica | UNE-EN 1485:1997 |
| Compuestos organoestánicos | Cromatografía de gases / espectrometría de masas | DIN V 38407-13 |
| Fenoles | Cromatografía de gases / ECD, después de derivación | ISO DIS 8165-2, EN 12673 |
| COT (Carbono orgánico total) | Determinación del carbono orgánico total (COT) y del carbono orgánico disuelto (COD) | UNE EN 1484:1998 |
| DQO (Demanda Química de oxígeno) | Método del dicromato potásico | UNE 77004:2002 |
| pH | | ASTM D 1293:1999 (Método B) |

Tabla 5.9. Resumen de la normativa técnica recomendada sobre las mediciones de los diferentes contaminantes del sector QFO

En cuanto a las emisiones a la atmósfera la normativa aplicable tampoco establece métodos de referencia para la determinación de emisiones a la atmósfera y la verificación del cumplimiento de los límites aplicables dentro del sector de QFO, aunque sí se exigen requisitos técnicos para la acreditación de los laboratorios que realizan los análisis de las tomas de muestras.

Del mismo modo que ocurre con la normativa técnica para vertidos, existen unos criterios establecidos a nivel europeo para unificar criterios entre los países con relación a las normas que aplicar para la elección del método de análisis, el cual consiste en:

- Métodos estándar requeridos en las Directivas de la Unión Europea.
- Normas UNE.
- Normas CEN.
- Normas ISO.
- Otras normas internacionales, principalmente de Estados Unidos (EPA) y de Alemania (VDI).

- Métodos alternativos, que necesitan la autorización previa del organismo competente.

La realización de la toma de muestras, las características generales para la situación, disposición y dimensión de las conexiones y accesos para la toma de muestras se pueden consultar en el BREF de Monitorización, así como en la Orden de 18 de octubre de 1976, sobre prevención y corrección de la Contaminación Atmosférica Industrial.

En la tabla 5.10 se exponen las principales normas utilizadas en España para la determinación de los compuestos emitidos. Se trata fundamentalmente de normas UNE, aunque en ocasiones se puedan utilizar otras normativas para determinaciones concretas.

| Contaminante | Medida | |
|--|---|--|
| | Método de análisis | Norma aplicable |
| Partículas sólidas | Características de los monitores en continuo para la medida de la opacidad | UNE 77209:1989 |
| | Determinación de la concentración y caudal máscio de material particulado en conductos gaseosos. Método gravimétrico manual. | UNE 77223:1997 |
| | Determinación gravimétrica de partículas sólidas en fuentes continuas | Método n.º 5 EPA |
| Monóxido de carbono (CO) | Determinación de monóxido de carbono. Método de espectrometría infrarroja no dispersiva | UNE 77251: 2003 |
| Compuestos orgánicos volátiles (COVs) | Determinación de COV's por cromatografía de gases/espectrometría de masas | ASTM D 3686-95 ASTM D 3687-95 |
| | Determinación de la concentración máscica de carbono orgánico gaseoso total en gases efluentes de procesos que emplean disolventes. Método continuo por detector de ionización de llama | UNE-EN 13526:2002 |
| | Método continuo por detector de ionización de llama | Método n.º 25 A EPA |
| Óxidos de nitrógeno (NO _x) | Determinación de la concentración máscica de los óxidos de nitrógeno. Método de la quimiluminiscencia | UNE 77212:1997 |
| | Determinación de la concentración máscica de los óxidos de nitrógeno. Método fotométrico de la naftilendiamida | UNE 77228:2002 |
| | Determinación de óxidos de nitrógeno (NO _x) por espectrofotometría UV-V | Método n.º 7 EPA |
| N ₂ O | Determinación por espectrofotometría IR | NIOSH 6600 |
| Amoníaco NH ₃ | Determinación por espectrofotometría UV-Visible | NIOSH 205 |
| Dióxido de azufre (SO ₂) | Determinación de la concentración máscica. Método de cromatografía iónica. | UNE 77222:1996 |
| | Determinación de la concentración máscica de dióxido de azufre. Método del peróxido de hidrógeno/perclorato de bario/torina | UNE 77216/1M:2000 |
| | Determinación de SO ₂ por titulación volumétrica | Método n.º 6 EPA |
| Metales pesados (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) | Espectrofotometría de adsorción atómica de cámara de grafito | Método n.º 29 EPA VDI 3868 |
| PCDD/F (Dioxinas y furanos) | Determinación de la concentración máscica de PCDD's/PCDF's. Parte 1 Muestreo. Parte 2: Extracción y purificación. Parte 3: Identificación y cuantificación | UNE EN 1948/1:1997 UNE EN 1948/2:1997 UNE EN 1948/3:1997 |

Tabla 5.10. Resumen de la normativa recomendada sobre las mediciones de los diferentes contaminantes del sector QFO

5.6. SISTEMAS DE MONITORIZACIÓN EN EL SECTOR DE LA QFO

Las instalaciones del sector QFO son multipropósito y discontinuas, por lo que no resulta siempre posible disponer de sistemas de medición en continuo de las emisiones cambiantes de estas fábricas. Sin embargo es fundamental mantener un control y seguimiento de la calidad y cantidad de las emisiones, llevar su registro y evaluar si los valores emitidos no solamente están dentro de la normativa, sino si siguen la tendencia de las mejores técnicas disponibles, reduciendo emisiones todo lo posible considerando los costes empleados.

La propia variabilidad de las emisiones del sector obliga a extremar los controles y mediciones, mediante monitorización adecuada, entendiendo como tal no solamente la medida de un parámetro sino su seguimiento a lo largo del tiempo para conocer la variación de los valores.

La monitorización puede realizarse en continuo o en discontinuo. Los métodos analíticos deben ser estándar y contrastados, con instrumental calibrado para garantizar la fiabilidad de los resultados, recurriendo a servicios externos cuando sea interesante por coste o dificultad.

La monitorización discontinua por tomas de muestras puntuales, debe seguir una estrategia claramente detallada con fijación de límites y de metódica de control y el procedimiento debe garantizar el conocimiento real del grado de emisiones

El documento de referencia, aprobado en julio de 2003 por la Comisión Europea, dentro del proceso de implantación de la Directiva IPPC, Documento de Referencia sobre los Principios Generales de Monitorización, detalla la aplicación de la monitorización a la obtención de la autorización ambiental del proceso IPPC, centrándose en la monitorización de las emisiones al medio ambiente. Sus principios e indicaciones deben tenerse en cuenta también en su aplicación al sector QFO.

La monitorización debe enfocarse hacia el control y limitación de las emisiones teniendo en cuenta la importancia del impacto que pueden producir y el cumplimiento de los límites fijados en las autorizaciones o regulaciones legales, un estudio de riesgo de impacto ambiental y de sus consecuencias, ayudará a fijar los focos y emisiones a medir.

Los conceptos sobre la medición descritos en esa BREF de Principios Generales de Monitorización pueden servir de guía:

- Monitorización, describiendo los métodos y procedimientos.
- Justificación del sistema de muestreo continuo o puntual.
- Criterios de cumplimiento y límites de alerta y de actuación.
- Procedimientos de medición.
- Calibraciones de equipos de medición.
- Procedimientos de registro y de información.

Consideraciones en la Monitorización: Determinar qué se mide, cómo y dónde se miden las variables dentro y fuera de la planta, indicadores ambientales, etc.

Existen diferentes aproximaciones en la identificación de los niveles de emisión:

- Determinar y evaluar la carga contaminante de las distintas líneas de aguas residuales antes de su unión al sistema general de depuración.
- Determinar y evaluar los valores de emisión de gases.

- Determinar y evaluar los niveles en aire ambiente y modelizar la movilización y la distribución de los contaminantes orgánicos en los diferentes vectores ambientales.
- Determinar los mecanismos de participación de los contaminantes orgánicos en los procesos atmosféricos.
- Identificar los focos de emisión y desarrollar factores de emisión apropiados para diferentes actividades y/o fuentes.
- Diseñar e implantar tecnologías de control de estos compuestos en los diferentes medios.
- Determinar los puntos de muestreo y sistemas de tratamiento y conservación de las muestras.
- Establecer normativas internas limitando los niveles de contaminación atmosférica admisible.

El sector QFO, por la discontinuidad de sus procesos, con emisiones que son variables en intensidad y en el tipo de emisión, debe tener sistemas generales de medición apropiados a estas características y, en ocasiones sistemas indirectos de cálculo y balance de esas emisiones.

Sistemas de registro de emisiones o inventarios de emisiones: Es imprescindible conocer y mantener un catastro de las emisiones y de su impacto ambiental.

Evaluación de las emisiones: Existen diferentes procedimientos para recoger los datos sobre emisiones:

- Datos basados en mediciones realizadas utilizando métodos normalizados o aceptados. A menudo hacen falta cálculos adicionales para convertir los resultados de las mediciones en datos de emisiones anuales.
- Datos basados en cálculos realizados utilizando métodos de estimación y factores de emisión aceptados en el ámbito nacional o internacional y representativos de los diferentes sectores industriales.
- Datos basados en estimaciones no normalizadas, fundamentadas en hipótesis óptimas o en las previsiones de los expertos.

Balance másico: una herramienta ambientalmente importante es establecer un balance de materiales y productos incorporados a la reacción y de materiales y emisiones salidos de esa reacción. Este «ecograma» del proceso permite detectar desconocimiento de la composición de algunos efluentes y actuar sobre los parámetros más importantes.

5.7. EJEMPLOS DE ESQUEMAS DE MEDICIÓN DE AGUA Y GASES RESIDUALES

5.7.1. Proceso aminoácido en una planta de APIs

Un ejemplo de balance másico en el sector QFO consiste en evaluar los materiales entrados en el proceso y su transformación durante las diversas etapas del proceso, evaluando todos los productos formados midiendo o calculando las cantidades producidas.

El proceso ejemplo, es el de fabricación de un aminoácido en una planta de APIs. Se calculan los materiales reaccionantes y se miden los efluentes verificando que el balance cuadre.

El proceso consiste en una reacción de un Clorhidrato con Cianuro sódico y Epiclorhidrina. Se acidifica el intermedio obtenido y se purifica por cristalización el aminoácido crudo.

Las aguas ácidas se eliminan neutralizándolas (formación de sales en el efluente). El esquema general es el siguiente:

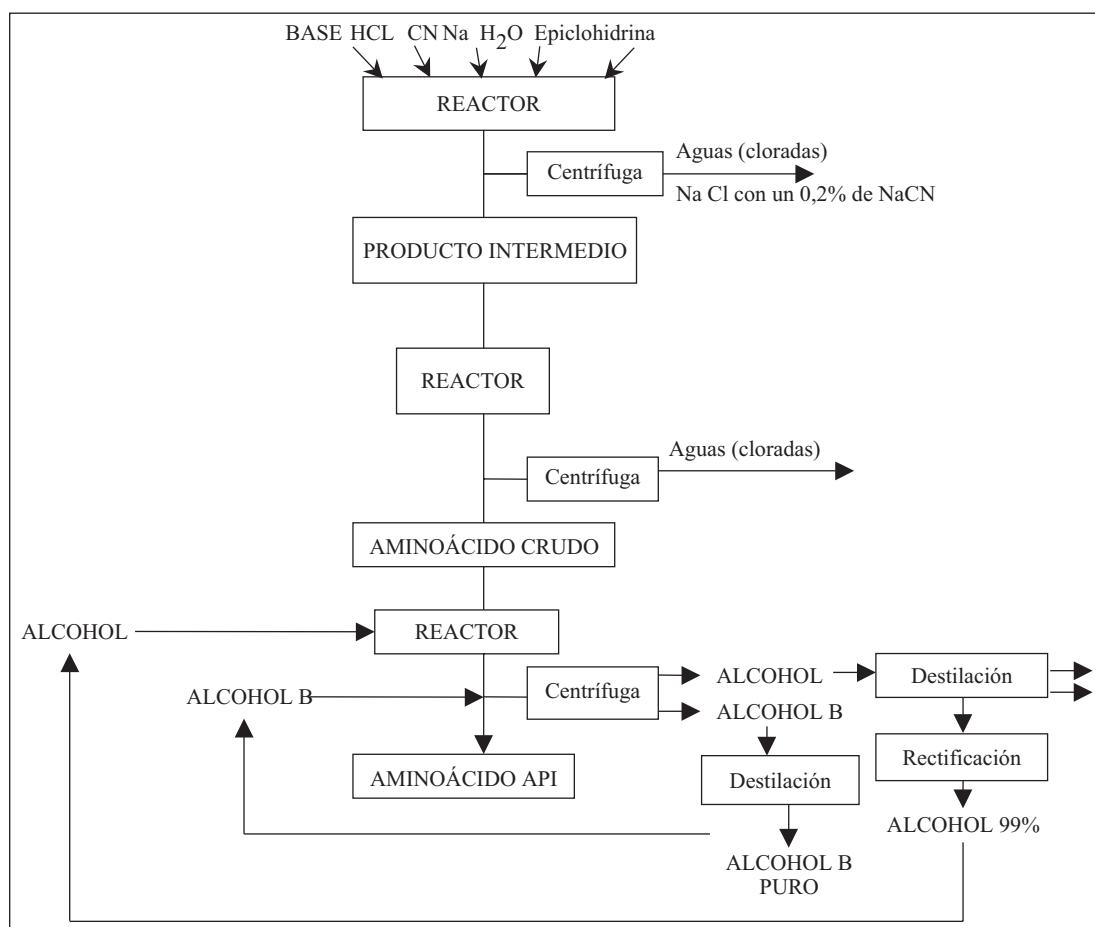


Figura 5.1. Proceso de fabricación de un aminoácido en una planta de APIs
(Fuente AFAQUIM)

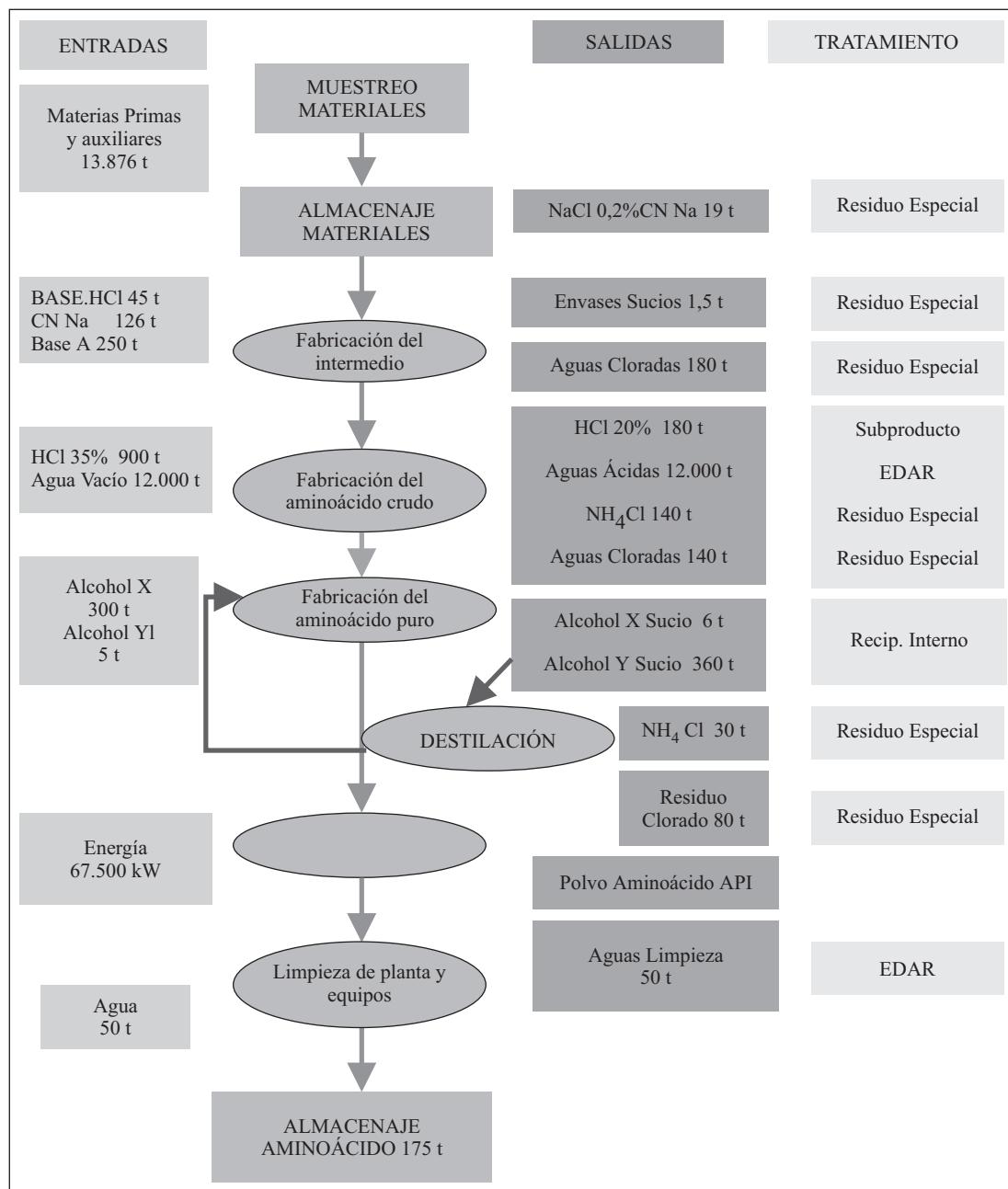


Figura 5.2. Emisiones del proceso de fabricación de un aminoácido en una planta de APIs (Fuente AFAQUIM cantidades imaginarias)

La información de los flujos en el proceso y del balance de materiales verificada con las mediciones adecuadas con la monitorización del proceso permite evaluar su impacto ambiental y sus costes y decidir mejoras para reducirlos.

5.7.2. Ejemplo de estudio para efectuar un balance de emisiones COV

Se plantea un estudio de todas las posibles emisiones de COV en una instalación para fabricación de materias primas farmacéuticas. Los datos anuales se toman de las entradas y movimientos de disolventes y de las determinaciones, cálculos y mediciones que se efectúen. Con ello se prepara un diagrama del flujo de COVs en la instalación y la tabla de emisiones por cada zona. En el ejemplo se evalúan las emisiones de COV de una planta del sector de Química Orgánica Fina Farmacéutica.

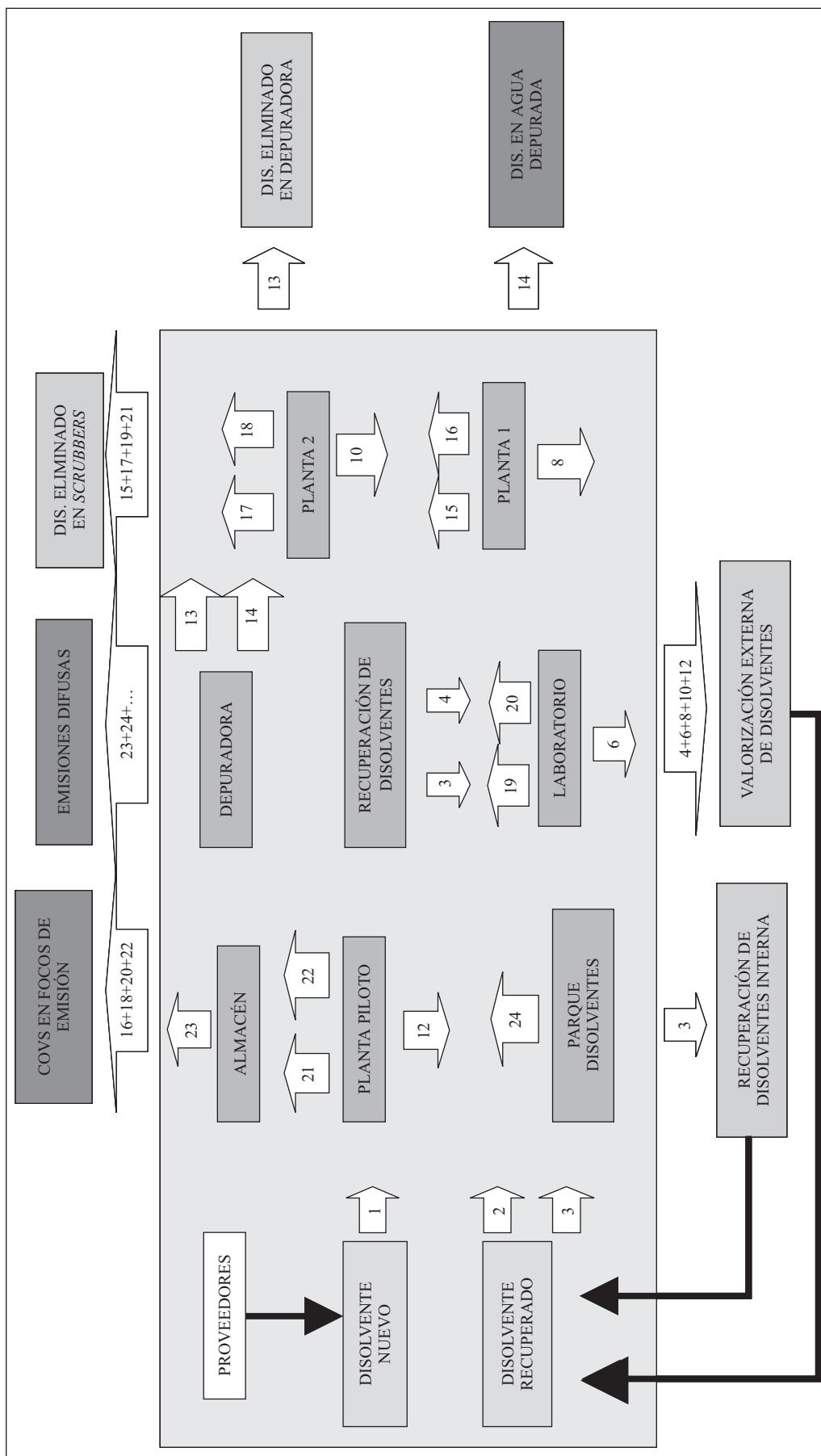


Figura 5.3. Emisiones de COVs (Fuente AFAQUIM)

A partir de los datos recogidos sobre emisiones en la planta, se prepara un esquema general con las posibles salidas de disolventes y se identificaron las cantidades emitidas durante el año.

| Cod. Flujo | Descripción | Cantidad t/año | Observaciones |
|-----------------|---|----------------|---|
| 1 | Entrada de disolvente nuevo | 2.000 | A partir de los disolventes comprados |
| 2 | Entrada de disolvente recuperado por gestor externo | 300 | A partir de datos contables |
| 3 | Entrada de disolvente recuperado internamente | 150 | Detalle del volumen recuperado cada disolvente |
| 4 | Salida de colas de destilación de la recuperación | ? | Sólo se dispone de los datos globales de disolvente a recuperar |
| 5 | Salida de disolvente del laboratorio hacia gestor de residuos | 0 | No salen disolvente en los residuos, todos se envían a recuperar |
| 6 | Salida de disolvente del laboratorio hacia recuperación externa | ? | Sólo se dispone de los datos globales de disolvente a recuperar. |
| 7 | Salidas de disolvente de los procesos de planta 1 hacia gestor de residuos | 0 | No salen disolvente en los residuos, todos se envían a recuperar |
| 8 | Salida disolvente de los procesos de la planta 1 hacia recuperación externa | ? | Sólo se dispone de los datos globales de disolvente a recuperar. |
| 9 | Salida de disolvente de los procesos de la planta 2 hacia gestor de residuos | 0 | No salen disolvente en los residuos, todos se envían a recuperar |
| 10 | Salida disolvente de los procesos de la planta 2 hacia recuperación externa | ? | Sólo se dispone de los datos globales de disolvente a recuperar. |
| 11 | Salida de disolvente de los procesos de la planta piloto hacia gestor de residuos | 0 | No salen disolvente en los residuos, todos se envían a recuperar |
| 12 | Salida disolvente de los procesos de la planta piloto hacia recuperación externa | ? | Sólo se dispone de los datos globales de disolvente a recuperar. Recogida de más datos para el próximo año |
| 13 | Disolvente destruido en la depuradora | ? | Se desconoce el dato pero entra agua de proceso, aguas de lavado y aguas de lavado de sólidos, saturadas de disolventes que podrían valorarse. Recogida de más datos. |
| 14 | Disolvente en las aguas vertidas | 0,7 | Los COVs son difíciles de medir y además uno de los disolventes no se detecta |
| 15 | Disolvente destruido por el <i>scrubber</i> de la planta 1 | 0,1 | A partir de datos de rendimiento teórico |
| 16 | Disolvente emitido por el <i>scrubber</i> de la planta 1 | 0,02 | Calculado a partir de los datos de los libros verdes |
| 17 | Disolvente destruido por el <i>scrubber</i> de la planta 2 | 0,6 | A partir de datos de rendimiento teórico |
| 18 | Disolvente emitido por el <i>scrubber</i> de la planta 2 | 0,01 | Calculado a partir de los datos de los libros verdes |
| 19 | Disolvente destruido por el <i>scrubber</i> del laboratorio | 3,6 | A partir de datos de rendimiento teórico |
| 20 | Disolvente emitido por el <i>scrubber</i> del laboratorio | 0,151 | Calculado a partir de los datos de los libros verdes |
| 21 | Disolvente destruido por el <i>scrubber</i> de la planta piloto | 0,326 | A partir de datos de rendimiento teórico |
| 22 | Disolvente emitido por el <i>scrubber</i> de la planta piloto | 0,017 | Calculado a partir de los datos de los libros verdes |
| 23 | Venteos de los recipientes del almacén | 0 | No significativo |
| 24 | Venteos de los tanques del parque de disolvente | 9,212 | Cálculo teórico a partir de los datos de carga y descarga de disolventes |
| 4+6+8+ 10+12 | Salida total de disolvente enviados a valorizar a recuperador externo | 1.700 | Salen 2.000 t/año de residuo disolvente + agua, de las cuales: 1.150 t/año son disolvente en cisterna 550 t/año son disolvente en bidones |

Tabla 5.11. Entradas y salidas de disolventes (Fuente AFAQUIM)

Se prepara la agrupación de emisiones según los criterios del R.D. 117/2003 en su Anexo 4, en este anexo se dan las orientaciones sobre la realización del plan de gestión de disolventes, los principios que han de aplicarse y la manera de hacer el balance másico de disolventes que ha de servir para verificar el cumplimiento del Real Decreto para cualquiera de las tres opciones previstas, sistema de reducción, límites de emisiones difusas y directas o límite de emisiones total.

Los principales parámetros para el balance de disolventes son:

- El consumo de disolventes.
- La entrada de disolvente.
- La emisión total (en referencia a la entrada de disolvente).
- Las emisiones difusas.
- Las emisiones de gases residuales.

Entendiendo:

C Consumo de disolvente: toda entrada de disolvente orgánico en una instalación por año natural menos los compuestos orgánicos volátiles que se recuperen para su reutilización.

I Entrada de disolvente: la cantidad de disolvente orgánico y la cantidad de los mismos contenida en los preparados utilizados al desarrollar una actividad. Esto incluye los de compra I1 y los disolventes reciclados dentro o fuera de la instalación y que se contabilizan cada vez que se utilizan para el desarrollo de la actividad I2.

E Emisión total: la suma de las emisiones difusas F y de las emisiones de gases residuales O1.

F Emisiones difusas: toda emisión, no contenida en los gases residuales O1, de compuestos orgánicos volátiles.

O1 Gases residuales: cualquier emisión gaseosa final al aire que contenga compuestos orgánicos volátiles u otros contaminantes, procedentes de una chimenea o equipo de reducción de emisiones.

O2 Disolvente emitido al agua: cantidad de disolvente a la salida de la depuradora.

O3 Disolvente residual en el producto: cantidad de disolvente que permanece como contaminación o residuo en la salida de productos de proceso.

O4 Emisiones no capturadas de disolvente: aquí se incluye la ventilación general de las salas, cuando se libera aire al entorno exterior a través de las ventanas, puertas, respiraderos y aberturas similares.

O5 Disolventes destruidos en el tratamiento de gases y/o aguas u otros: disolventes orgánicos o compuestos orgánicos perdidos debido a reacciones químicas o físicas (se incluyen los que se destruyen por incineración u otro tratamiento de gases residuales o aguas residuales o se captan por adsorción si no se contabilizan en O6, O7 u O8).

O6 Disolventes orgánicos contenidos en los residuos recogidos.

O7 Disolventes orgánicos vendidos como tal o contenidos en los productos

O8 Disolventes que van a recuperación externa: disolventes orgánicos contenidos en preparados para su reutilización en la medida en que no se contabilicen en O7.

O9 Disolventes emitidos por otras vías.

El esquema de emisiones puede ser:

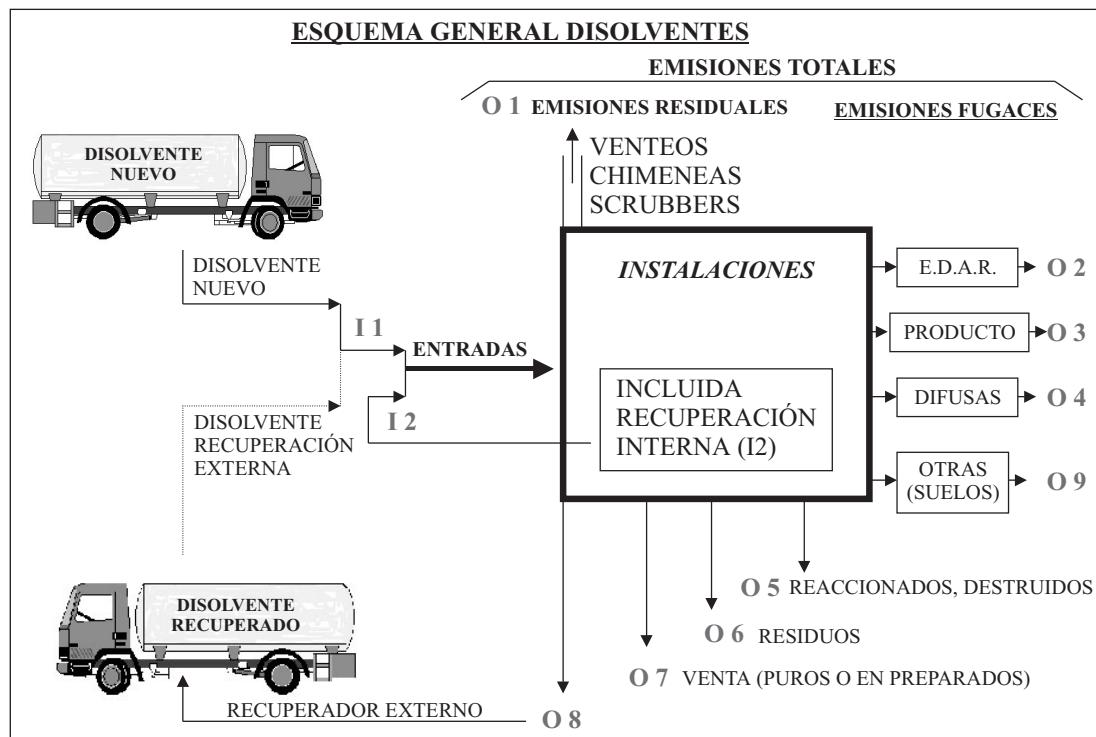


Figura 5.4. Posible esquema de las emisiones (Fuente B&B ASESORES)

A partir de estos conceptos, el RD incluye las fórmulas para el cálculo de las emisiones y los porcentajes.

El consumo C se calcula restando del disolvente comprado I1, el disolvente enviado a recuperar externamente O8.

$$C = I1 - O8$$

Para la determinación de las emisiones difusas F, el RD ofrece dos posibilidades:

- Restar a la entrada de disolvente comprado I1, la emisión directa O1, los disolventes destruidos O5, los disolventes en los residuos O6, los disolventes vendidos O7 y disolventes enviados a recuperación externa.

$$F = I1 - O1 - O5 - O6 - O7 - O8$$

- Sumar las emisiones al agua, los disolventes residuales en el producto, las emisiones no controladas al aire y otras vías de liberación.

$$F = O2 + O3 + O4 + O9$$

Para el cálculo de la emisión total E, se suman las emisiones difusas F con las emisiones directas O1.

$$E = F + O1$$

Para evaluar el límite de la emisión total o la emisión difusa se expresa en tanto por ciento respecto de la entrada total de disolventes que es la suma de los comprados I₁, más los recuperados interna y externamente I₂.

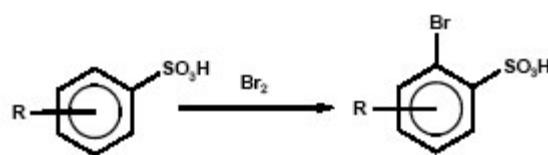
$$I = I_1 + I_2$$

5.7.3. Ejemplo de balance, monitorización y análisis de efluentes residuales

La variedad de procesos del sector QFO lleva a la emisión de diversos efluentes. Antes de su tratamiento a final de línea, debe analizarse cada proceso e identificarse las emisiones caracterizándolas por separado.

En la Figura 5.5 se estudian los flujos del proceso y el balance de efluentes y en la Tabla 5.1 se caracterizan los efluentes del proceso

Bromación por lotes de un ejemplo de ácido



| Entradas | Operaciones | Corriente Residual ID Destino |
|---|--|---|
| 180 kg ácido ejemplo 200 kg hielo 300 kg NaCl 65.5 kg Br ₂ 300 l HCl 2.100 l agua | Reactor A-01 → Scrubber Sc-01 → Filtro F-01 → Circuito de lavado (2) | Corriente exhausta de Sc-01 Sc-01a <i>A scrubber principal</i> |
| 6.300 l agua salada | | Bromo en agua Sc-01b <i>A recuperación</i> |
| | | Aguas madre F-01a <i>A oxidación húmeda a baja presión</i> |
| | | Aguas de lavado F-01b <i>A EDAR</i> |

Figura 5.5. Flujo del proceso y el balance de efluentes en la brominación de un ácido ejemplo (Fuente BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)

| Análisis de las aguas de proceso: | | | | Efluentes acuosos | | | | | |
|-----------------------------------|--------------|------------|---|--|------------------------------|--------------------|-----------------|---------------|-----------------------|
| | | | | Bromación por lotes de un ejemplo de ácido | | | | | |
| Effluente residual | Effluente ID | Muestra ID | Contenido | Degrabilidad Reducción DQO | Toxicidad para nitrificación | Factor de dilución | Litros por lote | Lotes por año | Cargas por lote en Kg |
| Bromo en agua | Sc01a | 129 | 15 kg Br | | | | 1.000 | | |
| Aguas madre | F01a | 181 | 26 kg pérdida materia prima, NaCl, HCl, HBr | 35% | | 90 | 2.600 | 130 | 35 |
| Aguas lavado | F01b | 198 | Pérdida de producto | 40% | | 50 | 6.300 | 130 | 1.5 |

Tabla 5.12. Análisis de efluentes de proceso y propiedades de los residuos acuosos
(Fuente BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)

El análisis de los residuos lleva a:

- Clara identificación y caracterización de los residuos individuales
- Bases para decidir el tratamiento y destino de los efluentes
- Información básica para estrategias de mejora

5.8. MEDICIÓN DE RESIDUOS ACUOSOS

Como los restantes efluentes, también los efluentes acuosos producidos en el sector QFO tienen una variedad cambiante de componentes. La estrategia del pretratamiento de estos residuos acuosos es el conocimiento de los datos de su generación desde el proceso y el estudio contrastado del balance de estos residuos acuosos en los efluentes totales.

La tabla siguiente muestra un ejemplo de datos de residuos acuosos:

| Residuo acuoso | | | |
|--------------------------------|--|----------------------------|----------------------|
| Parámetro | Nivel | Carga por día | Carga por año |
| Cargas por día | 1 | Volumen por carga | 3.100 litros |
| Cargas en el año 1999 | 47 | Volumen en 1999 | 145.700 litros |
| DQO | 20.000 mg/l | 62,0 kg | 2,9 t |
| DBO ₅ | 4.400 mg/l | 13,6 kg | 641 kg |
| COT | 1.600 mg/l | 5,0 kg | 234 kg |
| AOX | 217 mg/l | 673 g | 31 kg |
| Nitrógeno total | 300 mg/l | 0,8 kg | 39 kg |
| Fósforo total | No | | |
| | Cr | No | |
| Metales pesados | Ni | No | |
| | Cu | No | |
| | Zn | No | |
| Cloruros | 27.200 | 84,3 kg | 4,0 t |
| Bromuros | 103.000 | 319 kg | 15 t |
| Toxicidad | No | | |
| pH | 1,0 | DQO/DBO ₅ = 4,5 | |
| Degradabilidad biológica | 75 % de eliminación (Zahn-Wellens) | | |
| Inhibición de la nitrificación | No influencia en la nitrificación | | |
| Resultado | Fácilmente biodegradable y no inhibe la nitrificación. Se requiere pretratamiento para los AOX | | |

Tabla 5.13. Ejemplo de análisis de residuo acuoso de una planta multipropósito
Fuente: BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005.

A partir del conocimiento de estos datos globales y del balance de los procesos que los generan, se crean las bases para la segregación y el pretratamiento adecuados.

5.8.1. Balance de COT en residuos acuosos

El estudio del balance másico del carbono orgánico total, COT, para los residuos acuosos y el análisis de los efluentes acuosos, son la base para desarrollar la estrategia de mejora.

La Figura 5.6 muestra el balance de efluentes acuosos en una fábrica de QFO.

El balance másico de AOX en los residuos acuosos es la base para rastrear los compuestos halogenados en la fábrica y para establecer las prioridades para futuras mejoras y para la estrategia de minimización.

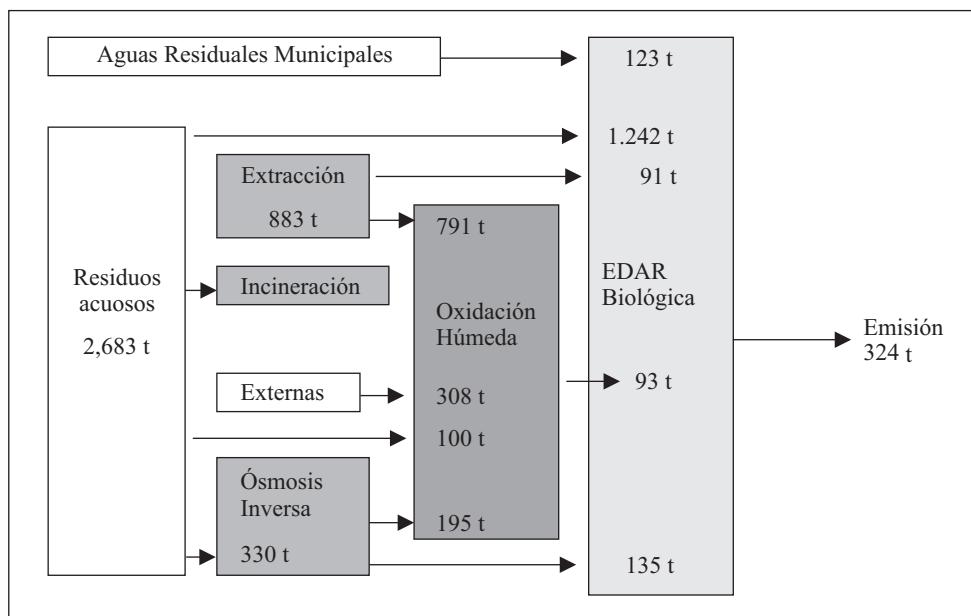


Figura 5.6. Ejemplo de balance de COT para un residuo acuoso

5.8.2. Balance de AOX en residuos acuosos

La figura siguiente muestra un balance másico basado en el análisis de los efluentes en una producción del sector QFO.

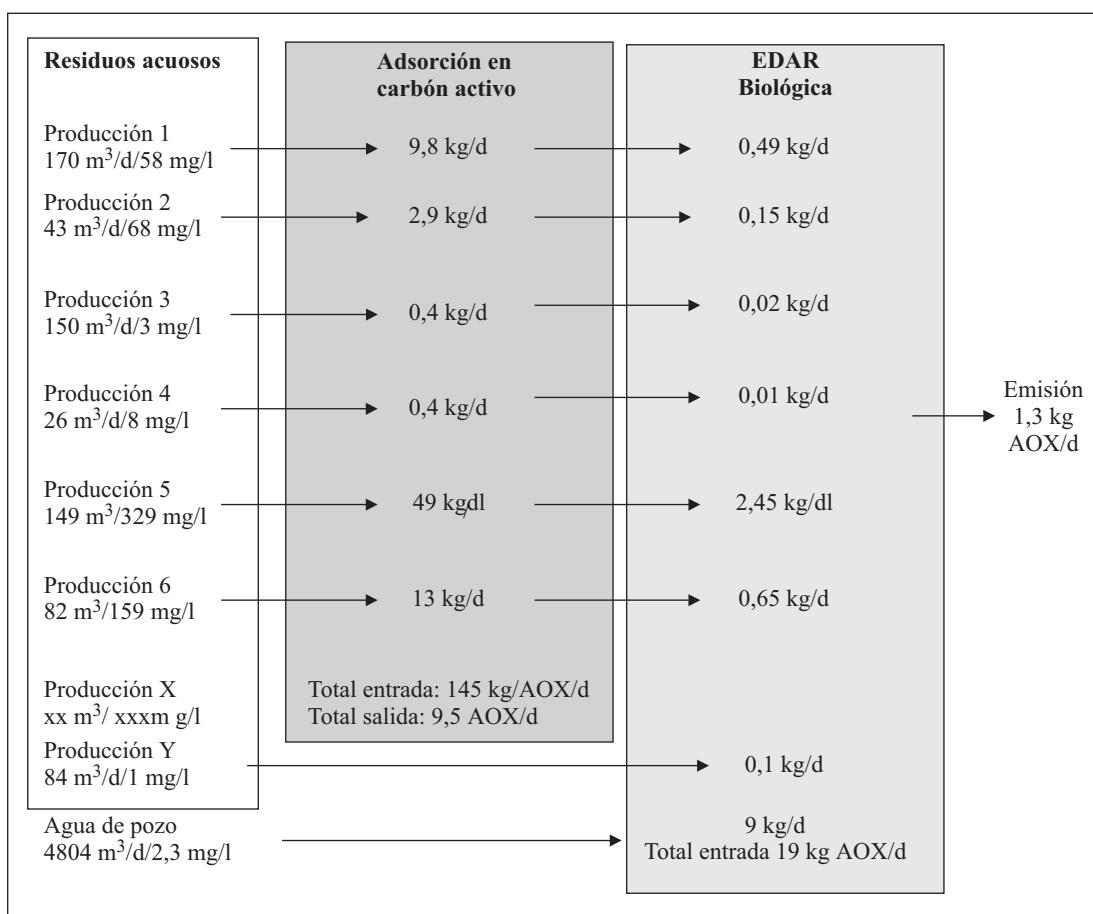


Figura 5.7. Ejemplo de balance de AOX para un residuo acuoso (Fuente BREF QFO Borrador Final, septiembre 2005)

6. *Técnicas emergentes y técnicas obsoletas*

6.1. TÉCNICAS EMERGENTES

El sector químico en general está evolucionando constantemente. De hecho varias de las técnicas que se mencionan en el Borrador Final del BREF QFO, de septiembre 2005, como referencia para el sector y que están en pleno funcionamiento, no existían hace menos de una década.

6.1.1. Técnicas emergentes en proceso

De manera general cabe destacar el empleo de líquidos iónicos, en lugar de disolventes volátiles, como medio de reacción, debido a que no son miscibles con los disolventes orgánicos y tienen una presión de vapor no perceptible. Debido a estas propiedades las emisiones de COVs se reducen significativamente. Otras ventajas que presentan los líquidos iónicos son que pueden usarse en plantas existentes, no producen emisiones gaseosas de HCl, tienen una mejor transmisión de calor y son fácilmente reciclables (98%) con un simple tratamiento en sosa cáustica.

También se puede citar como técnica emergente la utilización de CO₂ supercrítico para llevar a cabo determinadas reacciones, reemplazando al disolvente. Las reacciones en CO₂ supercrítico representan una importante inversión en equipos de proceso, pero esto se justifica por la mayor selectividad de las reacciones, menor uso de energía, ahorro en el gasto de disolventes y menor emisión de COVs.

Las reacciones también se pueden llevar a cabo en reactores criogenicos discontinuos que trabajan a temperaturas muy bajas: -50 °C a -100 °C. Esta técnica consigue generar menos intermedios, facilitando las purificaciones y reduce las corrientes residuales.

6.1.2. Fabricación en semicontinuo y automatización de procesos

Un diseño de plantas de fabricación cerradas y con control automático mediante sistemas de autómatas y control de proceso informatizado, permite una reproducibilidad de los procesos y su repetitividad.

La repetitividad del proceso y su diseño confinado permiten un buen control de emisiones y alta reproducibilidad de los rendimientos y calidades que pueden compensar los altos costes de inversión.

Esta tecnología, antes reservada a procesos continuos, se puede ya estudiar como alternativa para los procesos discontinuos gracias a los avances informáticos que permiten adaptarlos a la producción en *batch* y en multipropósito por la facilidad de readaptar el proceso a otras condiciones deseadas sin modificar la instalación.

El ajuste del proceso a unas condiciones predeterminadas y automatizadas, permite un mejor control de los efluentes y de su tratamiento adecuado.

Los mayores costes de implantación de los automatismos se compensa con una mayor regularidad de los rendimientos y por menores costes de depuración.

6.1.3. Reactores tubulares

Son sistemas que permiten realizar operaciones de adición o reacciones en cantidades relativamente pequeñas, consiguiendo resultados muy rápidos frente a la fabricación en un reactor tradicional. Son interesantes cuando las condiciones de reacción son críticas para la estabilidad del producto obtenido o su pureza.

Un simple cambio de pH en un reactor clásico, como ejemplo, requiere que toda la masa alcance el pH deseado por adición del álcali o ácido que, en el punto de entrada, pese a una fuerte agitación, crea una zona de fuerte pH que puede degradar el producto hasta que toda la masa haya llegado al pH deseado. En un reactor tubular esa adición y reacción es casi instantánea y en pequeñas cantidades, lo que permite no degradar el producto si fuera sensible a pH muy distanciados del óptimo.

Este tipo de reactores se están instalando ya en fabricaciones de tonelajes importantes y para producción de QFO muy sensibles a la degradación.

6.1.4. Sistemas de obtención de fragancias sin utilizar disolventes y reduciendo el número de contaminantes emitidos

- Se han comenzado a fabricar aromas mediante el uso de microorganismos utilizando diferentes procesos biotecnológicos a partir de un caldo de cultivo realizando procesos de fermentación extractiva.
- Fabricación de extractos naturales, esencias y aromas sin el uso de disolventes, por procesos enzimáticos.

6.1.5. Procesos para eliminación segura de residuos de explosivos

Algunos procesos recientes (US Patente 5.538.530, julio 1996; US Patente 5.516.971, mayo 1996; Patente 2.131.478, octubre 1997) para la disposición segura de los explosivos y para preparar composiciones fertilizantes. Estos métodos se basan en la hidrólisis alcalina a alta temperatura en medio acuoso. Por el momento no hay ninguna planta. No todos los residuos de explosivos son tratables.

Actualmente estos procesos se usan en el laboratorio y planta piloto, pero es bastante posible que se amplíe su uso.

6.2. TÉCNICAS OBSOLETAS

La amplitud de los procesos químicos y la variedad de técnicas utilizadas en el sector de Química Fina Orgánica, hace que técnicas dejadas de lado en algunos subsectores por sustitución por otras mejores, sigan activas en otros subsectores para procesos diferentes, por lo que se debe considerar la obsolescencia para casos concretos.

Dentro de la gran variedad de procesos y técnicas utilizados en el sector, se han desecharo los procesos más contaminantes para el medio ambiente o de mayor peligrosidad en su uso. No resulta práctico intentar reflejarlos ya que habría que encuadrarlos en determinadas actividades y en determinadas etapas de síntesis.

Citaremos como ejemplo de técnicas obsoletas la obtención de derivados penicilánicos por medio de hidrólisis química, que se ha sustituido por un proceso menos impactante para el medio y las personas, a base de hidrólisis enzimática en medio acuoso.

La técnica obsoleta se basa en utilizar Pentacloruro de Fósforo, protegiendo el anillo penicilánico con Trimetilclorosilano y utilizando Cloruro de Metileno como disolvente y sales de Zinc como catalizadores. Como residuos del proceso se producían grandes cantidades de disolventes clorados y metales pesados.

Residuos producidos:

- Zinc y otros metales pesados
- Clorosilanos
- Imidas
- Disolventes halogenados, Diclorometano en gran cantidad.

Este proceso de fabricación del 6-APA, ácido 6-Aminopenicilánico por hidrólisis de la penicilina cruda, se utilizaba para producir cientos de toneladas de este ácido y se abandonó para pasar a métodos enzimáticos diversos en los que la hidrólisis se realiza en medio acuoso, a temperatura ambiente y sin agentes químicos agresivos o por otros procesos en los que se evita el paso de aislamiento del 6-APA pasando directamente a los derivados activos del núcleo penicilánico utilizando para ello complejos multienzimáticos que separan el aminoácido inicial de la penicilina cruda y lo sustituyen por las cadenas laterales que confieren actividad a la molécula. En este proceso se utiliza el agua como disolvente y no intervienen metales pesados.

Como técnica obsoleta debe considerarse de forma general el no utilizar un balance de materiales que considere residuos y otros impactos ambientales en el estudio de los procesos, por lo que deben considerarse los costes ambientales como parte del proceso productivo. De ese estudio se deducirá la conveniencia de usar una u otra técnica de mejor aplicación al proceso deseado.

7. Anexos

7.1. ACUERDOS VOLUNTARIOS

7.1.1. Acuerdos subsectoriales o locales

El Subsector de Química Fina Farmacéutica, representado por AFAQUIM, Asociación Española de Fabricantes de Productos de Química Fina mantiene desde hace años un acuerdo voluntario con el Departament de Medi Ambient de Catalunya, con el que ya ha mantenido tres convenios de colaboración para reducción de emisiones. AFAQUIM ha efectuado importantes inversiones medioambientales y ha sobrepasado los objetivos fijados en los convenios, con excelente minimización de su impacto ambiental, demostrando que es posible un notable desarrollo sostenible, con una gestión correcta de recursos y emisiones.

Como consecuencia del esfuerzo innovador e inversor del sector y la colaboración de Medi Ambient, los resultados alcanzados en la consecución de los objetivos del primer Convenio, llegaron a alcanzar el 50% para la Carga Orgánica y el 76% para las Materias en Suspensión.



Figura 7.1. Resultados del primer Convenio de AFAQUIM y el Departament de Medi Ambient (AFAQUIM)

Como estos datos son en valor absoluto, todavía fue más notable la mejora, ya que el sector creció en conjunto más de un 10% en esos tres años. También fue notable la reducción de caudales y la aplicación de «síntesis verdes» con cambios de disolventes clorados o aplicación de biotecnologías alternativas en medio acuoso, que aportaron importantes reducciones en el uso de disolventes.

El segundo Convenio, de 1998 hasta el 2001 amplió sus objetivos en emisiones de residuos y en la introducción de sistemas de gestión medioambiental, adhiriéndose al Registro EMAS de ecogestión y ecoauditoría y sistemas ISO14.000.

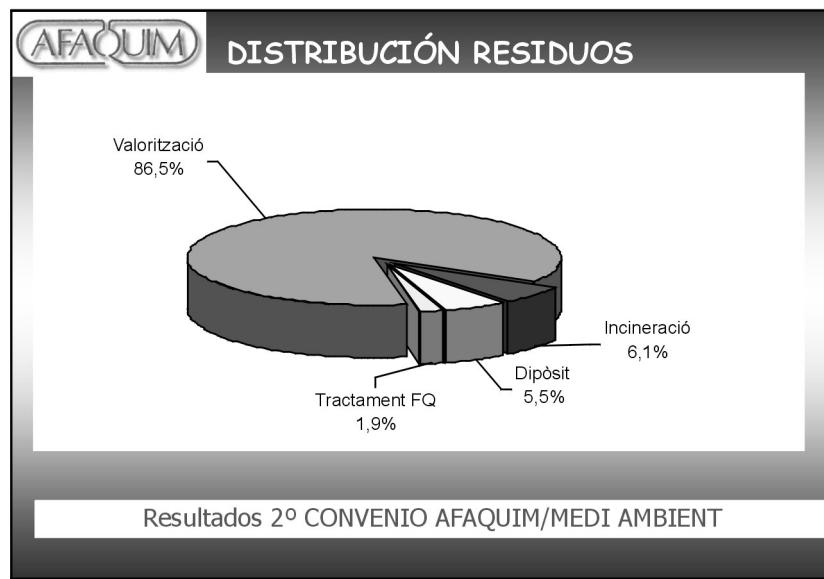


Figura 7.2. Resultados del segundo Convenio de AFAQUIM y el Departament de Medi Ambient (AFAQUIM)

Se alcanzaron valorizaciones del 93% de sus residuos, y un porcentaje elevado de empresas del sector dispone de sistemas de gestión ambiental.

El tercer Convenio, que actualmente se encuentra en proceso de tramitación, está centrado en la reducción de emisiones de gases, en la disminución del uso de los disolventes clorados y de aquellos que tienen frases de riesgo, y en potenciar la implantación de sistemas de gestión ambiental

También en la **Región de Murcia** se han puesto en marcha varios acuerdos voluntarios, suscritos por la Consejería de Agricultura, Agua y Medio Ambiente (actual Consejería de Industria y Medio Ambiente) y diversas Asociaciones Empresariales. Son los llamados convenios de primera generación.

La respuesta del sector empresarial fue inequívocamente muy positiva, pues se firmaron 16 convenios sectoriales, que incluían aproximadamente a 5.200 empresas, entre ellos el convenio de la química.

Por parte de las industrias químicas actuaron: la Asociación de Empresas de Detergentes y de Productos de Limpieza, Mantenimiento y Afines (ADELMA) y la Asociación Murciana de Industrias Químicas (AMIQ). El convenio se firmó el 08/05/2001 y fue publicado en el BORM n.º 141, de 20/06/01.

El objeto del convenio de la química es fijar las acciones de colaboración entre las partes que conduzca a:

- La Adecuación Ambiental de todas las empresas del sector Industria Química.
- La mejora continua de la calidad ambiental de las empresas.
- La formación de operadores ambientales que asuman la gestión ambiental en las empresas.

El **Sector Químico Vasco**, firmó el 23 de julio del 2003 un Acuerdo Ambiental Voluntario con el Departamento de Ordenación del Territorio y Medio Ambiente del Gobierno Vasco en el que participó la asociación química, AVEQ-KIMICA y 25 empresas del sector químico

del País Vasco, para el desarrollo sostenible y la mejora ambiental progresiva del sector. Este convenio está dando frutos positivos.

Los acuerdos voluntarios en estos sectores en sus distintas áreas, han demostrado ser un importante motor para adelantar el sector a los requerimientos ambientales regulados por las normativas, permitiendo mantener su competitividad.

7.1.2. Acuerdos empresariales

7.1.2.1. Compromiso de Progreso

El sector Químico español tiene un programa voluntario de mejora, el Compromiso de Progreso, dentro del programa internacional Responsible Care, por el que se siguen unos códigos de conducta ambiental responsable, comprometiéndose a realizar sus operaciones mejorando de forma continuada la Seguridad y la Protección de la Salud y del Medio Ambiente y se evalúan periódicamente las mejoras obtenidas y su progreso.

Los objetivos del Compromiso de Progreso son:

- Promover y conseguir una mejora continua de las empresas en materia de Seguridad, Salud y Medio Ambiente.
- Establecer metas cualitativas y cuantitativas de mejora para hacer visibles los progresos alcanzados.
- Demostrar a la sociedad el adecuado comportamiento individual y colectivo del sector.
- Mejorar la credibilidad de la industria e incrementar la confianza de la sociedad mediante la presentación pública de los resultados conseguidos.
- Proporcionar a las empresas una herramienta de gestión para que puedan mejorar continuamente la Seguridad y la Protección de la Salud y del Medio Ambiente en el desarrollo de sus actividades.

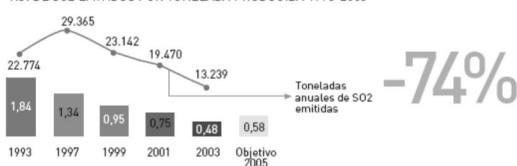
En materia de Seguridad, el Índice de Frecuencia de Accidentes (n.º de accidentes con baja cada millón de horas trabajadas) se ha reducido un 45% en el mismo período, siendo este índice, como media, seis veces menor al registrado para el conjunto de las actividades industriales.

En el período 1993-2003 y por unidad producida, las empresas adheridas al programa lograron, como media, reducir los vertidos contaminantes a las aguas un 82% y las emisiones un 52%. Otros logros son:

Emissions de Óxidos de Azufre (SO₂)

Las emisiones de dióxido de azufre por tonelada producida, generadas en su mayoría en procesos térmicos que utilizan combustibles que contienen azufre, se han reducido a una cuarta parte desde el inicio del programa. De este modo y con dos años de antelación se ha superado ya el objetivo marcado para 2005. Conviene destacar que, a pesar del constante incremento de las adhesiones de empresas, también se han reducido las emisiones totales del conjunto de las mismas.

KG. DE SO₂ EMITIDOS POR TONELADA PRODUCIDA 1993-2003



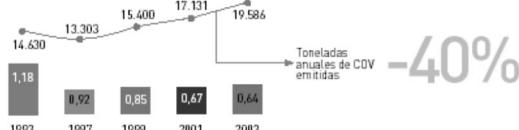
-74%

Emissions de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV)

Los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) emitidos por cada tonelada producida se han reducido un 40% desde 1993.

No obstante, entre 1997 y 2003 se observa un leve pero paulatino incremento de este ratio, el cual ha estado motivado por las características de las empresas que han ido incorporándose al programa, cuyos procesos productivos generaban en mayor medida estos contaminantes.

KG. DE COV EMITIDOS POR TONELADA PRODUCIDA 1993-2003

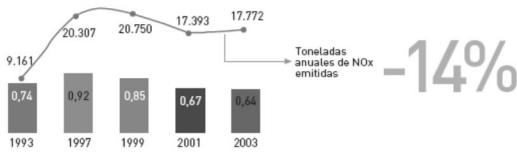


-40%

Emissions de Óxidos de Nitrógeno (NOx)

Los kilogramos de Óxidos de Nitrógeno emitidos por cada tonelada producida se ha reducido un 14% en el período 1993-2003. Esta reducción se ha debido principalmente a las mejoras de carácter tecnológico que han incorporado las empresas que emiten este contaminante.

KG. DE NOX EMITIDOS POR TONELADA PRODUCIDA 1993-2003

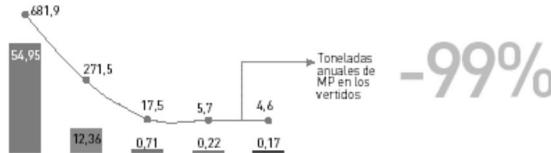


-14%

Vertidos de Metales Pesados (MP)

El vertido de metales pesados también ha experimentado un descenso muy pronunciado. Si en 1993 se vertían 55 gramos por tonelada producida, esta cifra se ha reducido hasta 0,17 gramos en 2003, lo que supone una disminución superior al 99%.

GRS. DE MP VERTIDOS POR TONELADA PRODUCIDA 1993-2003



-99%

Emisiones de Partículas Sólidas (PS)

Respecto a las partículas sólidas, se ha producido un descenso muy apreciable de su generación por cada tonelada producida, que en 2003 representa un 61% menos que en 1993. También se aprecia este descenso en las emisiones totales, tras los máximos que corresponden a 1997.

KG. DE PS EMITIDAS POR TONELADA PRODUCIDA 1993-2003

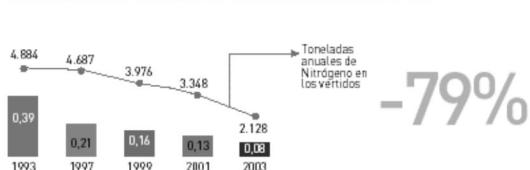


Vertidos de Nitrógeno

Respecto a las emisiones de nitrógeno, éstas han experimentado también una importante reducción.

El número de Kilogramos emitidos por tonelada producida ha descendido prácticamente el 80%, habiendo también disminuido las toneladas totales a lo largo de la década a pesar de la incorporación de un mayor número de empresas al programa.

KGS. DE NITRÓGENO VERTIDOS POR TONELADA PRODUCIDA 1993-2003

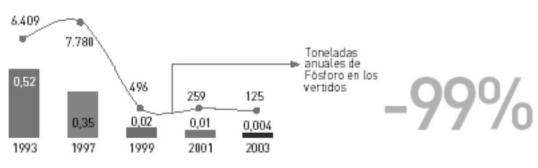


Vertidos de Fósforo

La más que notable reducción de vertidos de fósforo, tanto específica como total, se ha debido de forma fundamental a los cambios abordados en el tratamiento de efluentes así como a la aplicación de tecnologías más limpias.

La reducción por tonelada producida supera ya el 99% desde el inicio de Compromiso de Progreso en 1993.

KGS. DE FÓSFORO VERTIDOS POR TONELADA PRODUCIDA 1993-2003

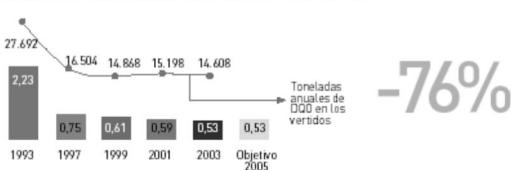


Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) mide la materia oxidable presente en las aguas vertidas. Dicha materia, al oxidarse, consume el oxígeno presente en el agua, privando del mismo a los organismos vivos.

El volumen de DQO por unidad de producción se ha reducido un 76% respecto al valor de 1993, habiéndose alcanzado en 2003 el objetivo de reducción comprometido para 2005.

KGS. DE DQO VERTIDOS POR TONELADA PRODUCIDA 1993-2003



7.1.2.2. Convenio Voluntario de Química Verde

El Convenio Voluntario de Química Verde, patrocinado por el sector, está desarrollando un programa internacional de investigación de disolventes alternativos encaminado al uso de disolventes seguros para las personas y el medio ambiente. Este programa llamado «Solvsafe» tiene ámbito europeo.

8. Abreviaturas y Glosario de términos

8.1. ABREVIATURAS

A

| | |
|---------|--|
| AAI | Autorización Ambiental Integrada (Ley 16/2002). |
| ADR | Acuerdo europeo sobre transporte internacional de mercancías peligrosas por carretera. |
| AEPLA | Asociación Empresarial para la Protección de las Plantas. |
| AFAQUIM | Asociación Española de Productos de Fabricantes de Química Fina. |
| AOX | Halógenos orgánicos adsorbibles. |
| API | Active Pharmaceutical Ingredient: Ingredientes activos farmacéuticos. |

B

| | |
|------|---|
| BAT | Best Available Techniques: MTD, Mejores Técnicas Disponibles. |
| BREF | Documento de referencia de las mejores técnicas disponibles. |

C

| | |
|------|--|
| CE | Comunidad Europea. |
| CIP | Cleaning In Place: Limpieza en los mismos equipos. |
| CNAE | Código Nacional de Actividades Económicas. |
| COPs | Compuestos Orgánicos Persistentes. |
| COT | Carbono Orgánico Total = TOC Total Organic Carbon. |
| COV | Compuestos Orgánicos Volátiles. |

D

| | |
|-----|--------------------------------|
| DBO | Demanda Bioquímica de Oxígeno. |
| DQ | Calificación de diseño. |
| DQO | Demanda Química de Oxígeno. |

E

| | |
|------|--|
| EDAR | Estación Depuradora Aguas Residuales. |
| EEUU | Estados Unidos de América. |
| EFTA | European Free Trade Association: Asociación de Libre Comercio Europeo. |
| EMAS | Eco-management and audit scheme: Sistema de gestión ambiental. |
| EPER | European Pollutant Emisión Register (inventario europeo de emisiones contaminantes). |

F

| | |
|-----|----------------------------------|
| FDA | US Food and Drug Administration. |
|-----|----------------------------------|

G

| | |
|-----|--|
| GC | Cromatografía de gases. |
| GMO | Genetically modified organism: Organismos genéticamente modificados. |
| GMP | Good Manufacturing Practice: NCF, normas de correcta fabricación. |

H

| | |
|------|---|
| HEPA | High Efficiency Particulate Air: filtros absolutos de aire. |
| HHC | Hidrocarburos halogenados. |
| HMX | Octógeno, ciclotetrametilen-tetranitramina. |
| HNS | Hexanitroestilbeno. |
| HPLC | Cromatografía líquida de alta presión. |

I

| | |
|-------|--|
| ICH | International Conference of Harmonisation. |
| I+D+i | Investigación, Desarrollo e innovación. |
| IPPC | Integrated Pollution Prevention & Control. Prevención y Control Integrados de la Contaminación (Directiva 96/61/CE). |
| IQ | Calificación de proceso. |
| IR | Infrarrojo. |
| ISO | Integral Organisation for Standardisation. |

L

| | |
|------|--|
| LEL | Lower explosion limit: Límite de explosión inferior. |
| LOVC | Large Organic Volume Chemistry. |

M

| | |
|-----|--|
| MF | Microfiltración. |
| MTD | Mismo significado que BAT: Mejores Técnicas Disponibles. |

N

| | |
|-----|---|
| NCE | New Chemical Entity: Nuevos productos químicos. |
| NF | Nanofiltración. |

O

| | |
|-----|--|
| OFC | Organic Fine Chemicals: Química Fina Orgánica. |
| OQ | Calificación Operacional. |

P

| | |
|-------|---|
| PCDD | Policlorodibenzodioxinas. |
| PCDF | Policlorodibenzofuranos. |
| PETN | Pentrita, tetranitrato de pentaeritritol. |
| PNT | Procedimientos Normalizados de Trabajo. |
| PQ | Performance Qualification: Calificación de proceso. |
| PYMES | Pequeñas y medianas empresas. |

R

REACH Registro, Evaluación y Autorización de Sustancias Químicas.

S

SCWO Supercritical Wet Oxidation: Oxidación húmeda supercrítica.

SGM Sistemas de Gestión Medioambiental.

SST Sólidos Totales en Suspensión.

T

TATB Triaminotrinitrobenceno.

TNT Trinitrotolueno.

U

UF Ultrafiltración.

UNEP United Nations Environmental Program: Programa de las Naciones Unidas para el Medioambiente.

UV Ultravioleta.

V

VMP Plan maestro de validación.

VOC Volatile Organic Compound: Mismo significado que COV.

VP Validation Process: Validación de proceso.

W

WWT&WGT Waste Water Treatment y Waste Gas Treatment: Tratamiento de aguas y gases residuales.

8.2. GLOSARIO DE TÉRMINOS

Autorización IPPC: parte o totalidad de una o diversas decisiones escritas por las que se concede permiso para explotar la totalidad o parte de una instalación, bajo determinadas condiciones destinadas a garantizar que la instalación responda a los requisitos de la Directiva. Esta autorización podrá ser válida para una o más instalaciones, o partes de instalaciones, que tengan la misma ubicación y sean explotadas por el mismo titular.

Balance de masas: método de monitorización consistente en tener en cuenta las entradas, acumulaciones, salidas y la generación o destrucción de la sustancia de interés y contar la diferencia como emisión al medio ambiente. El resultado de un balance de masas es normalmente una pequeña diferencia entre una gran cantidad de entrada y una gran cantidad de salida, teniendo en cuenta también las incertidumbres involucradas. Por tanto, los balances de masa son sólo aplicables en la práctica cuando se puede determinar con precisión las entradas, las salidas y las incertidumbres.

BAT (Best Available Techniques): mejores técnicas disponibles. Conjunto de técnicas, actividades, procedimientos y métodos de trabajo desarrollados y probados a escala industrial, diseñados de forma que permitan su aplicación en un contexto industrial determinado en condiciones económicas viables para la empresa, puestos en práctica para evitar o, cuando ello no sea posible, reducir las emisiones al mínimo.

Biodegradabilidad: capacidad de un compuesto orgánico para ser oxidado biológicamente por bacterias. Habitualmente se expresa en %.

Bioeliminación: separación, generalmente de la fase acuosa, de una sustancia en presencia de organismos vivos mediante procesos biológicos complementados por reacciones fisicoquímicas. Habitualmente se expresa en %.

Calibración: conjunto de operaciones que establece, bajo condiciones específicas, la diferencia sistemática que pueda haber entre los valores de un parámetro a medir, y los indicados por un sistema de medición (con los valores correspondientes dados por un sistema de «referencia» específico, incluyendo materiales de referencia y sus valores aceptados). Nota: el resultado de la calibración permite tanto la asignación de valores de los parámetros a medir como la determinación de correcciones respecto a indicaciones.

Carbono orgánico total (TOC = COT): parámetro que mide el carbono total contenido en una determinada muestra.

Catalizador: sustancia que altera la velocidad de una reacción química, sin alterar su equilibrio ni generar cambios esenciales en la forma o la composición al final de la reacción.

Compuestos halogenados orgánicos absorbibles (AOX): parámetro que mide los compuestos halogenados contenidos en una determinada muestra.

Compuesto orgánico volátil (COV): parámetro que mide los compuestos orgánicos volátiles contenidos en una determinada muestra.

Conductividad: parámetro que mide la concentración de sales y otros iones que se encuentran disueltos en el agua. Los valores de conductividad suelen expresarse en $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Corrientes residuales: emisiones residuales en cualquier estado físico (gas, sólido, líquido) y a cualquier medio receptor (agua, aire, suelo) procedentes de forma directa o indirecta de fuentes puntuales o difusas de la instalación. (Directiva 96/61/CE del Consejo, de 24 de septiembre de 1996, relativa a la Prevención y al Control Integrados de la Contaminación).

Demanda bioquímica de oxígeno (DBO): Parámetro que mide el oxígeno consumido por los microorganismos que descomponen los compuestos orgánicos presentes en el agua. Este parámetro es un indicador de la contaminación orgánica del agua. Los valores de DBO suelen expresarse en mg O_2/l .

Demanda química de oxígeno (DQO): parámetro que mide la contaminación química del agua, basada en la determinación de los miligramos de oxígeno (O_2) consumidos por litro de muestra que se somete a un proceso de digestión. Los valores de DQO suelen expresarse en mg O_2/l .

Emisión: liberación directa de un contaminante a la atmósfera o a las aguas, así como su liberación indirecta por transferencia a una instalación externa de depuración de aguas.

Insecticida: producto químico, habitualmente tóxico, utilizado para combatir las plagas de insectos.

Instalación: unidad técnica estacionaria, en la que se realizan una o varias actividades relacionadas con el anexo I de la Directiva IPPC, y cualquier otra actividad que tenga una relación técnica directa con las actividades que se llevan a cabo en el establecimiento y que puedan afectar a las emisiones y a la contaminación

Materias en suspensión (MES): parámetro que mide el contenido de una determinada muestra de agua en materiales sólidos en suspensión. Pueden ser fácilmente eliminados mediante procedimientos convencionales de filtrado.

Materias Inhibidoras (MI): parámetro que mide la toxicidad de una muestra de agua, sea cual sea la causa de dicha toxicidad.

Pesticida: producto químico, habitualmente tóxico, utilizado para combatir las plagas que afectan a las plantas.

Ph: parámetro que mide la concentración de iones hidrógeno en una solución, expresada como el logaritmo del valor recíproco de la concentración de iones hidrógeno en gramos mol por litro (g/mol/l).

Monitorización: vigilancia o seguimiento sistemático de las variaciones de un determinado compuesto químico o de una característica física de una emisión, un vertido, un consumo, parámetros equivalentes o medidas técnicas, etc. La monitorización se basa en una serie de medidas o observaciones, a una frecuencia adecuada, de acuerdo con procedimientos documentados y acordados, que se lleva a cabo para proporcionar información útil.

Ultrafiltración: proceso de extracción de partículas coloidales y dispersas de un líquido, que consiste en hacerlo pasar a través de una membrana con un determinado diámetro de poro, y aplicando una alta presión.

Validación: confirmación de los resultados finales de un proceso de monitorización. Esto típicamente comporta revisar todas las etapas de la cadena de producción de datos (como la determinación del caudal, muestreo, medida, procesamiento de los datos, etc.) comparándolas con métodos, normas, buenas prácticas y estado del arte pertinentes.



MINISTERIO
DE MEDIO AMBIENTE