manuals d'ecogestió

22

Prevenció de la contaminació en l'ús de dissolvents

Generalitat de Catalunya
Departament de Medi Ambient i Habitatge

Prevenció de la contaminació en l'ús de dissolvents

Manuals d'ecogestió, 22

Prevenció de la contaminació en l'ús de dissolvents

Generalitat de Catalunya
Departament de Medi Ambient i Habitatge

BIBLIOTECA DE CATALUNYA. DADES CIP:

Rigola i Lapeña, Miquel

Prevenció de la contaminació en l'ús de dissolvents. - (Manuals d'ecogestió ; 22)
Bibliografia
ISBN 84-393-6796-1
I. Sánchez Marcos, Rosa Maria, dir. II. Catalunya. Departament de Medi Ambient i Habitatge III. Títol IV. Col·lecció: Manuals d'ecogestió ; 22
1. Dissolvents - Aspectes ambientals - Manuals, guies, etc. 2. Gestió ambiental - Manuals, guies, etc.
504.064:66.061

Prevenció de la contaminació en l'ús de dissolvents
Manuals d'ecogestió, 22

© Generalitat de Catalunya
Departament de Medi Ambient i Habitatge
http://mediambient.gencat.net

Coordinació tècnica:
Rosa Maria Sánchez Marcos, *Centre per a l'Empresa i el Medi Ambient, sa*

Redacció:
Miquel Rigola i Lapeña, *Universitat de Girona*

Primera edició: juny 2005
Tiratge: 2.000 exemplars

Compaginació i impressió: ALTÉS arts gràfiques, s.l.

Per a qualsevol informació addicional, poseu-vos en contacte amb:
Centre per a l'Empresa i el Medi Ambient
c/ París, 184, 3a planta - 08036 Barcelona - Tel. 93 415 11 12 - Fax 93 237 02 86
E-mail: cema@cema-sa.org - http://www.cema-sa.org

Aquesta publicació ha estat feta amb paper offset ecològic de 110 g
i les cobertes en cartolina ecològica mat de 240 g.

DL: B. 26.858-2005
ISBN: 84-393-6796-1

Sumari

Presentació 9

Pròleg 11

Agraïments 13

1. Introducció 15
   1.1. Els dissolvents 15
   1.2. Generació de corrents residuals en l'ús dels dissolvents 16
   1.3. Impactes dels dissolvents 17

2. Els dissolvents orgànics 19
   2.1. Introducció 19
   2.2. Hidrocarburs 20
   2.3. Derivats halogenats 24
   2.4. Alcohols i glicols 29
   2.5. Èters 33
   2.6. Aldehids i cetones 35
   2.7. Èsters 37
   2.8. Èters de glicol 40
   2.9. Dissolvents nitrogentats 41
   2.10. Altres dissolvents 43

3. Prevenció en origen de la contaminació 44
   3.1. Introducció 44
   3.2. Producció més Neta en la gestió dels dissolvents 45
   3.3. Metodologia per a la gestió de dissolvents 46
   3.4. Alternatives d'eliminació/reducció dels corrents residuals 50

4. Bones Pràctiques ambientals en la gestió dels dissolvents 53
   4.1. Introducció 53
   4.2. Selecció de dissolvents 54

4.3. BPA en documentació i procediments 55
4.4. BPA en la formació i protecció del personal 55
4.5. BPA en el disseny de les instal·lacions 56
4.6. BPA en la compra de dissolvents 57
4.7. BPA en la recepció de dissolvents i transvasaments 58
4.8. BPA en els magatzems de dissolvents 59
4.9. BPA en les operacions i el manteniment 60
4.10. BPA en les neteges 61
4.11. BPA en la gestió dels corrents residuals 61
4.12. BPA en els controls de matèries 62

5. Neteges 63
5.1. Neteges amb dissolvents 63
5.2. Sector de la neteja en sec 91

6. Alternatives de prevenció per a alguns sectors industrials 99
6.1. Introducció 99
6.2. Revisió general 99
6.3. Dissolvents en la indústria quimicofarmacèutica 104
6.4. Sector de pintures i recobriments en general 112
6.5. Sector d'impressió 120
6.6. Sector dels mobles 132

7. Recuperació i reciclatge dels dissolvents 140
7.1. Objectiu de la recuperació 140
7.2. Mesures de reducció en origen del cabal a tractar 141
7.3. Recuperació de dissolvents dels gasos emesos a l'atmosfera 142
7.4. Recuperació del dissolvent d'altres corrents residuals 143
7.5. Operacions de condicionament dels gasos d'emissió 144
7.6. Adsorció 145
7.7. Condensació 152
7.8. Absorció 157
7.9. Tecnologies emergents 160
7.10. Reciclatge intern o extern? 161
7.11. Avaluació de l'opció de reciclatge intern 162
7.12. Separacions per destil·lació 163
7.13. Destil·lació en continu envers la destil·lació per càrregues 169
7.14. Destil·lació a pressió reduïda 170
7.15. Destil·lació per arrossegament amb vapor 170
7.16. Destil·lació a dues pressions diferents 171
7.17. Destil·lació azeotròpica 171
7.18. Rectificació extractiva 174

8. Tractaments finalistes 176
8.1. Aplicació dels tractaments finalistes 176
8.2. Tractaments biològics: Biofiltració 177
8.3. Biosorció *(Bioscrubbing)* 181
8.4. Biopercolació *(Biotrickling)* 184
8.5. Tractaments tèrmics: Oxidació tèrmica 186
8.6. Oxidació catalítica 190

Annex A. Aspectes legislatius 194
A.1. Marc legal i objectius 194

Annex B. Pla de gestió dels dissolvents 198
B.1. Definicions 198
B.2. Exemple de càlcul 199

Annex C. Propietats dels dissolvents 201
C.1. Introducció 201
C.2. Bases de dades de dissolvents 202
C.3. Número d'identificació 202
C.4. Propietats fisicoquímiques 203

Annex D. Anàlisi de riscos 213
D.1. Introducció 213
D.2. Riscos que afecten la qualitat ambiental 213
D.3. Riscos associats a les propietats energètiques 214
D.4. Riscos associats a la reactivitat. Formació de peròxids 219
D.5. Riscos per a la salut 220
D.6. Riscos humans associats amb les propietats tòxiques dels dissolvents 221
D.7. Impactes de l'exposició a dissolvents tòxics 222
D.8. Valors límit ambientals 225
D.9. Substitucions preventives per motius toxicològics 227
D.10. Avaluació global dels dissolvents 228

Annex E 230

Bibliografia 250

Presentació

La generació de residus i la contaminació atmosfèrica són un problema general per a totes les nacions del món. El ràpid creixement urbà i industrial ha tingut com a resultat l'emissió a l'atmosfera de grans quantitats de substàncies alienes a la seva composició habitual i la generació de productes residuals potencialment nocius. El fet de no haver planificat aquest creixement amb polítiques de prevenció i reducció de les emissions ha comportat una incidència de les activitats antropogèniques en el medi, que en determinats casos ha estat superior al que aquest medi pot assumir, i la necessitat d'establir normatives ambientals com a marc per regular les activitats.

L'ús de dissolvents orgànics en certes instal·lacions genera residus i emissions de compostos orgànics a l'aire algunes de les quals poden tenir incidència en el medi ambient, i fins i tot en la salut humana. Aquests tipus de compostos també poden tenir un efecte indirecte atès que contribueixen en la formació local i transfronterera d'oxidants fotoquímics.

Les normatives ambientals en aquest àmbit dictades per la Unió Europea obliguen a determinades instal·lacions i activitats existents a complir una sèrie de requeriments (límits d'emissió d'abocament, condicions de funcionament...) basats en el principi d'implantar les millors tècniques disponibles.

Aquest Manual té la voluntat d'explicar als diversos sectors que utilitzen dissolvents orgànics en les seves activitats, de manera pràctica i entenedora, les pràctiques i mesures preventives adequades per a una menor i més correcta incidència ambiental com ara:

- Disminució del consum de dissolvents
- Substitució dels dissolvents més tòxics
- Menor generació de residus perillosos
- Disminució de les emissions de COV a l'aire.

Desitgem que sigui una eina útil per assolir l'objectiu, que tant empreses com Administració busquem, de fer compatible la indústria amb la preservació del medi ambient.

Maria Comellas
Directora general de Qualitat Ambiental

Pròleg

Un estudi dels residus industrials generats a la indústria catalana, basat en les dades quantitatives que s'extreuen de les declaracions anuals de residus industrials, va permetre identificar una sèrie de residus que, bé per característiques de perillositat, per les quantitats generades i/o per la seva gestió, es van considerar residus prioritaris.

Alguns d'aquests residus són els que contenen dissolvents i que seran objecte del present manual. Un aspecte interessant d'aquests tipus de residus és la seva àmplia presència en diferents sectors industrials, tant en aplicacions com a matèria primera (components de pintures, vernissos, tintes, productes químics...) com en operacions auxiliars (processos químics de purificació, neteges...).

Es presenten una sèrie d'actuacions i de recomanacions que, en el cas d'aquest manual, es basen en la minimització de la contaminació, un dels eixos d'actuació del Programa de gestió de residus industrials de Catalunya 2001-2006 (PROGRIC). L'avantatge principal d'aquesta estratègia és que les recomanacions de prevenció en origen adreçades als residus que contenen dissolvents permeten una acció multivectorial, ja que s'actua també en la prevenció de la presència d'aquestes substàncies a les aigües residuals, al sòl i a les seves emissions a l'atmosfera com a compostos orgànics volàtils.

Tenint en compte l'abast multisectorial del manual, es proposen una sèrie d'actuacions de caràcter general que es complementen amb una sèrie de propostes concretes per a diversos sectors industrials amb una forta presència en el teixit industrial català.

El desenvolupament del contingut del manual s'ha elaborat seguint la premissa d'aconseguir la minimització prioritzant les actuacions de reducció de la contaminació i considerar, a continuació, les actuacions de reciclatge en origen, i les de reciclatge extern dels dissolvents. També es presenten tecnologies de tractament finalista, complementàries a les opcions implantades de prevenció en origen de la contaminació.

Per últim, des del Centre per a l'Empresa i el Medi Ambient, volem agrair molt sincerament la inestimable participació de les associacions empresarials en l'elaboració d'aquest manual, que ens plau lliurar-vos.

Armand Vilaplana i Masnou
Gerent de Centre per a l'Empresa i el Medi Ambient, sa

Agraïments

Volem expressar el nostre agraïment més sincer a tota una sèrie d'associacions, entitats i empreses que han col·laborat en la realització d'aquest *Manual* fent aportacions de contingut, així com revisions dels diferents capítols que conformen el document. Sense aquesta dedicació i professionalitat, no hagués estat possible conèixer de primera mà les experiències i problemàtiques reals dels diferents sectors:

AECQ: Asociación Española de Comercio Químico
AEQT: Associació Empresarial Química de Tarragona
AFAQUIM: Asociación Española de Fabricantes de Productos de Química Fina
AIAS: Associació d'Indústries d'Acabat de Superfícies
ASEFAPI: Asociación Española de Fabricantes de Pinturas y Tintas de Imprimir
Confederació Catalana de la Fusta i el Moble
Farmaindustria: Asociación de Empresarios de la Industria Farmacéutica
FEDEQUIM: Federación Empresarial Catalana del Sector Químico
Gremi d'Indústries Gràfiques de Catalunya
Gremi Provincial d'Empreses de Pintura de Barcelona
Gremi de Tintorers i Bugaders
Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo
Laboratorios Almirall
Quimidroga
Unió Patronal Metal·lúrgica

Així mateix, volem agrair el suport tècnic que les empreses ANINGAS, SA, GIRBAU, SA i HYSYS ens han donat en les consultes plantejades durant l'elaboració del *Manual.*

I el nostre agraïment també pel suport rebut per part de l'Agència de Residus de Catalunya, la Direcció General de Qualitat Ambiental i l'Agència Catalana de l'Aigua, del Departament de Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya, que amb la seva dedicació i compromís contribueixen a la millora ambiental de les empreses catalanes.

A totes aquestes entitats, el nostre reconeixement.

1 Introducció

1.1. Els dissolvents

Els dissolvents són substàncies químicament molt diverses que tenen la capacitat funcional de formar solucions amb altres substàncies. En el passat, en el llenguatge industrial, per dissolvent s'entenia un agent orgànic. Avui dia, el concepte de dissolvent és més general, i ja és habitual referir-se a l'aigua i a les mescles aquoses com un dissolvent comú.

L'aplicació d'agents dissolvents pot respondre a diversos objectius, entre els quals destaquem els següents:

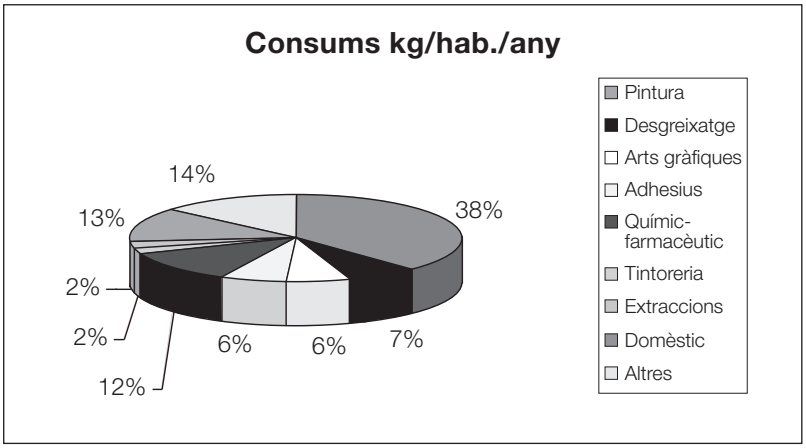
- per preparar i facilitar l'aplicació de tints, pintures, vernissos, adhesius, etc., dels quals després s'evapora el dissolvent per deixar-ne un romanent;
- per netejar superfícies, peces, equips, etc. de greixos i olis, adherències, brutícia o restes de recobriments anteriors;
- per crear un medi que afavoreixi el decurs de certes reaccions químiques, tant si el dissolvent intervé o no en la reacció;
- per a processos d'extracció i processos auxiliars de destil·lació.

A partir de les dades de CORINAIR[1], s'ha estimat que els consums *per capita* a Espanya serien aproximadament els següents:

Sector	kg/habitant/any	%
Pintura	4,50	37,5
Desgreixatge	0,85	7,1
Arts gràfiques	0,75	6,3
Adhesius	0,75	6,3
Químic-farmacèutic	1,45	12,1
Tintoreria	0,25	2,1
Extraccions	0,25	2,1
Domèstic	1,55	12,9
Altres	1,65	13,6
Total	**12**	**100**

[1] CORINAIR. *Emission Inventory Guidebook.* Setembre de 1999.

Tenint en compte la participació de la producció industrial catalana en el conjunt estatal, aproximadament un 25% de les quantitats anteriors podrien correspondre a consums registrats dins de Catalunya.



Per la distribució aproximada que fa CORINAIR de la composició dels dissolvents emesos com a compostos orgànics volàtils no metànics (COVNM), la participació de les diferents categories químiques seria la següent:

Categoria	%
Alifàtics	23 ± 7
Aromàtics	18 ± 4
Alcohols	22 ± 8
Èsters	8 ± 2,5
Glicol èters i glicol èsters	4 ± 1
Cetones	8 ± 4
Hidrocarburs clorats	11 ± 4,5
Altres	fins el 100%

1.2. Generació de corrents residuals en l'ús dels dissolvents

Els dissolvents són l'origen de diferents corrents residuals. Com a compostos volàtils, s'evaporen i passen a l'atmosfera. Part dels dissolvents són solubles en aigua, però fins i tot la poca solubilitat d'altres dissolvents és suficient per contaminar les aigües en el cas d'abocaments o vessaments. Aquest ha estat l'origen de greus contaminacions d'aigües subterrànies. Les apli-

cacions dels dissolvents manualment per drapades, els filtratges de fluids o els fons de columnes de destil·lació, entre altres, són l'origen de múltiples residus sòlids.

L'estadística corresponent a les dades de la declaració anual de residus industrials[2], en l'apartat de dissolvents i residus líquids amb dissolvents catalogats com a residus, indica per a Catalunya un total de 117.782 tones produïdes durant l'any 2003. El mateix any, la gestió mitjançant empreses autoritzades situa en 75.719 les tones de dissolvents que van ser valoritzades.

La volatilitat de molts dissolvents ha estat aprofitada com un avantatge addicional en moltes de les seves aplicacions, en particular en el cas de les neteges, en les quals s'aprofita la facilitat amb què s'evaporen molts dissolvents sense cap acció addicional, o amb una lleugera aportació calorífica. Per aquesta raó, molts dissolvents orgànics també són qualificats de compostos orgànics volàtils[3] (COV), encara que no hi ha una correspondència exacta entre dissolvent i COV.

A causa de la seva volatilitat, grans quantitats de dissolvents contribueixen a la contaminació atmosfèrica. Les emissions de dissolvents a tot l'Estat espanyol van ser de 377.000 tones l'any 1990, i de 486.400 tones l'any 2001[4]. Aquestes emissions van representar, respectivament, un 32,3% i un 41,3% de les emissions totals de COVNM.

En els països industrialitzats, s'estima que una tercera part dels COV que entren a l'atmosfera prové dels dissolvents*. Una magnitud similar es considera que és emesa pels vehicles motoritzats, sobre els quals hi ha una pressió legal constant per reduir-ne les emissions contaminants. Paral·lelament a aquesta pressió, la Unió Europea ha considerat que correspon a la indústria fer un esforç similar per disminuir la seva contribució de COV.

1.3. Impactes dels dissolvents

Les emissions de dissolvents s'han relacionat amb els següents impactes ambientals:

- Efectes locals, com a contribuïdors en la formació de l'ozó troposfèric i d'altres contaminants secundaris, especialment en les grans ciutats amb forta activitat fotoquímica.

---

* Vegeu nota 1, pàg. 15.

[2] Agència de Residus de Catalunya. *Declaració de 2003.*

[3] La Directiva 1999/13/CE defineix com a COV "tot compost orgànic que tingui a 293,15 ºK una pressió de vapor de 0,01 kPa o més, o que tingui una volatilitat equivalent en les condicions particulars d'ús". Aquesta definició estableix la condició de COV per a una temperatura de 20 ºC, que es pot suposar per a condicions normals de treball. La volatilitat equivalent es pot interpretar com aplicable a mescles de dissolvents en què la pressió de vapor és la suma de les pressions de vapor parcials dels components de la mescla.

La Directiva 2004/42/CE defineix com a COV "tot compost orgànic que tingui un punt inicial d'ebullició inferior o igual a 250 ºC mesurats a la pressió estàndard de 101,3 kPa". Aquesta sembla una definició exageradament oberta de COV, ja que altres legislacions estableixen la mateixa condició per a 100 ºC (Estat de Pennsilvània, Heinsohn i Kabel).

Encara una altra definició de COV es troba a la Directiva 2001/81/CE, que els defineix com a tots els compostos orgànics que siguin resultat de les activitats humanes, diferents del metà, que poden produir oxidants fotoquímics per reaccions amb òxids de nitrogen en presència de llum solar. Aquesta definició assimila els COV als COVNM i ignora els COV d'origen natural.

[4] OCDE; Ministerio de Medio Ambiente. *Análisis de los resultados medioambientales*. España, 2004.

La reactivitat fotoquímica d'un COV es pot interpretar com una mesura de la capacitat per intervenir en la química de formació d'ozó, a nivell troposfèric. Es quantifica amb un índex del potencial de formació fotoquímic (POCP = Photochemical Ozone Creation Potential) (Annex D.2.2).

- Efectes a escala global, com a contribuïdors en la destrucció de la capa d'ozó estratosfèric, principalment per l'acció d'alguns dissolvents orgànics halogenats, i en l'efecte hivernacle.

Les substàncies químiques rellevants estan regulades pel Protocol de Montreal, i en cas d'estar presents, pures o en preparats, van identificades per la frase de risc R59, Perillós per a la capa d'ozó. (Annex D.2.1)

Però, de més importància a nivell dels usuaris, són els impactes directes per la perillositat que comporten molts dissolvents:

- sobre la salut, com pot ser l'impacte per la seva toxicitat, especialment en el lloc de treball, afectant els operaris manipulant els dissolvents,
- sobre la seguretat física de les persones i de les instal·lacions, degut a la inflamabilitat i altres característiques de risc.

Per les seves característiques físico-químiques i els seus usos, els dissolvents es poden trobar en els tres medis: aire, aigua i sòls, als quals hi arriben per diferents vies. Per exemple, petites quantitats de certs dissolvents clorats que arribin a un aqüífer poden contaminar volums d'aigua molt importants i fer extensiu el potencial impacte a les poblacions consumidores. Per aquest motiu cal controlar tots els corrents residuals que contenen dissolvents i evitar també que puguin arribar a aigües superficials o sòls que actuarien com agents intermediaris d'impacte sobre els humans o el medi ambient.

Els corrents residuals que portin dissolvents poden ser molt diversos, amb orígens que van des de l'ús de draps amarats amb dissolvent per a neteges manuals, fins a cues de destil·lació en la recuperació dels dissolvents. En general, la majoria dels riscos associats a les substàncies o preparats de dissolvents emprats en les activitats i processos seran transferits als corrents residuals i cal observar les mateixes precaucions en la seva manipulació i disposició.

Entre les propietats dels dissolvents que determinen el risc per a la seguretat es poden remarcar l'alta pressió de vapor i volatilitat, la inflamabilitat, l'explosivitat, i menys evident però inductora d'explosions, la baixa conductivitat elèctrica de molts dissolvents que fa concentrar càrregues electrostàtiques i acumulacions energètiques, que de no ser ben descarregades són d'alta perillositat.

En quant a la salut, la informació toxicològica dels dissolvents ha de ser completa en quan a efectes tòxics, vies d'exposició, símptomes potencials i mesures de protecció i control.

També s'han de conèixer els possibles impactes ambientals, en la mesura que existeixi, dades d'ecotoxicitat aguda i crònica, solubilitat i mobilitat en els compartiments ambientals, degradabilitat en el medi i persistència, així com el potencial de bioacumulació.

Una informació més extensa de les propietats i els riscos en l'ús de dissolvents es troba en els Annexos D i E.

2 Els dissolvents orgànics[5]

2.1. Introducció

Els dissolvents són indispensables per la seva efectivitat en moltes operacions de fabricació, com ara la neteja de peces, el pintat o algunes síntesis químiques. Alguns dissolvents, però, poden representar un risc per a la salut, la seguretat i el medi ambient. Com a conseqüència, els requeriments legislatius han induït en diferents casos a trobar substituts per a dissolvents emprats tradicionalment, i a realitzar canvis de processos.

Hi ha una tendència a reduir el consum d'alguns tipus de dissolvents orgànics, especialment els hidrocarburs clorats, mentre altres, com els alcohols i èsters, veuen incrementat el seu ús any rere any. D'altra banda, del treball dels laboratoris de recerca surten noves propostes i es fan suggeriments d'alternatives que utilitzin els dissolvents orgànics que van guanyant pes, com ara el dimetilsulfòxid, el carbonat de propilè, la N-metil pirrolidona, els èsters dibàsics, els èsters de l'àcid làctic o la diacetona alcohol, per emprar-los en aplicacions en les quals els dissolvents tradicionals han deixat de ser els més adequats. També es pot afegir l'ús del diòxid de carboni supercrític.

Una alternativa als dissolvents orgànics, particularment en el cas de les neteges, és l'aplicació de dissolvents aquosos o semiaquosos. El capítol 5 conté informació més específica per avaluar aquests dissolvents alternatius.

En aquest capítol es presenta una relació de dissolvents orgànics amb la descripció d'algunes de les seves característiques, particularment aquelles que es poden orientar cap al reciclat-

---

[5] RTI/ SAGE. *Solvent Alternatives Guide.* <http://clean.rti.org/>: EnviroSense Fact Sheet: *New Cleaning Solvents for Industrial Cleaning*.

SMALLWOOD, I. M. *Solvent Recovery Handbook*. 2a ed. Oxford: Blackwell Science, CRC Press, 2002.

STOYE, D. *Solvents*. A: *ULLMAN's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 6a ed. Wiley-VCH, vol. 33; p. 509-581.

ENVIROWISE. *GG354 Surface cleaning and preparation: choosing the best option.* 2002.

INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO (INSHT): http://www.mtas.es/insht/

INSTITUT DE RECHERCHE ROBERT-SAUVÉ EN SANTÉ ET EN SÉCURITÉ DU TRAVAIL (IRSST). *Rapports.* <http://www.irsst.qc.ca/>, i *La substitution des solvants en milieu de travail*. <http://www.usagers.umontreal.ca/>.

ge. En l'annex D es pot trobar informació complementària sobre les seves propietats. La relació de dissolvents no pretén ser exhaustiva, ni tampoc el contingut. Diverses publicacions presenten descripcions més completes i detallades de les propietats dels dissolvents, a les quals cal adreçar-se per a avaluacions específiques de substitució, o recuperació i reciclatge.

2.2. Hidrocarburs

La indústria del petroli ofereix hidrocarburs que van des de substàncies extremadament volàtils fins a productes d'alt punt d'ebullició que s'evaporen de manera relativament lenta. De fet, els hidrocarburs cobreixen una extensa gamma de puresa, volatilitat, i capacitat dissolvent, pràcticament immiscibles en aigua i de menor densitat que aquesta pel que es queden en la fase superior amb l'excepció dels halogenats que queden en la capa inferior, i són efectius en l'eliminació de greixos i olis.

Els hidrocarburs **alifàtics o parafines** són hidrocarburs saturats de cadena oberta, els quals s'obtenen mitjançant destil·lacions de determinades fraccions del petroli. Són químicament inerts i, per tant, dissolvents molt estables. Dins el rang de massa molecular que ens interessa són considerats COV. Les parafines són bons dissolvents de la goma natural i, en general, bons agents de neteja. En comparació amb els dissolvents clorats, relativament són de menor capacitat dissolvent i baixa intensitat olorosa. Són substàncies inflamables, de punt d'inflamabilitat baix i baixa toxicitat. Els hidrocarburs purs són de cost més elevat que les fraccions mixtes de destil·lats de petroli perquè necessiten més elaboració fins a arribar a la puresa requerida.

Les **cicloparafines** també són hidrocarburs saturats, però de cadena tancada. Encara que s'assemblen molt a les parafines, la capacitat dissolvent se situa entre la dels dissolvents parafínics i els aromàtics.

Les **olefines** són hidrocarburs insaturats que poden estar relacionats amb les parafines o les cicloparafines, dels quals s'ha extret hidrogen. En general, el seu estat insaturat els fa més inestables i, per tant, només són útils per a algunes aplicacions específiques.

Els hidrocarburs **aromàtics** tenen una estructura bàsica insaturada d'anell de sis carbonis. Són els dissolvents més potents de la família dels hidrocarburs, i són bons dissolvents de resines naturals i sintètiques, gomes sintètiques i polímers. S'obtenen directament del petroli, però també mitjançant processos de deshidrogenació, craqueig, etc.

Sintèticament, per alquilació catalítica de certes fraccions del petroli, es produeixen hidrocarburs de cadena parafínica ramificada, que són ingredients en moltes formulacions[6].

Els hidrocarburs són relativament estables, però en presència d'oxigen es poden degradar per la formació d'hidroperòxids en reaccions en cadena en les quals intervenen radicals lliures. Quan també hi són presents òxids de nitrogen i llum solar tenen lloc una sèrie de reaccions activades fotoquímicament, que formen part dels cicles de l'ozó troposfèric.

[6] HAIRSTON, D. W. *Solvent Alternatives*. Chemical Engineering (febrer de 1997); p. 55-58.

2.2.1. *Destil·lats del petroli* (white spirits)

Els destil·lats del petroli (*white* o *mineral spirits*) són mescles d'hidrocarburs en proporcions que depenen de la fracció del petroli a partir de la qual es destil·len. Típicament, els seus components poden estar en els rangs següents:

Aromàtics	15 – 20%
n-Parafines	30 – 35%
Isoparafines	35 – 40%
Cicloparafines	5 – 10%

Els *white spirits* s'empren principalment en la formulació de pintures i s'apliquen, des de fa anys, a la indústria automobilística, els tallers de maquinària, i les màquines eina, pel seu baix cost, i perquè són fàcilment reciclables. En neteges s'apliquen per immersió. En neteja manual, per eliminar olis pesants, greixos, quitrans i ceres. Per la seva baixa tensió superficial poden penetrar i netejar espais de difícil accés. També intervenen com a components de sistemes semiaquosos. No són carcinògens, ni destructors de la capa d'ozó. En contra seu tenen la seva inflamabilitat i el fet de ser COV.

A causa del seu baix preu i l'alt poder calorífic, un cop usats, hi ha més tendència a fer-ne una valorització energètica que no pas una recuperació per destil·lació. La recuperació també presenta un problema de pèrdua de part de la fracció menys volàtil.

Nonà i decà solen ser els components de més alta concentració en el *white spirit* verge, amb un 12% cada un, i l'undecà amb un 6%. Mentre el punt d'inflamabilitat és d'uns 40 ºC, quan es fan recuperacions per destil·lació, aquesta temperatura pot baixar per sota de 32 ºC per pèrdua dels components més pesants, decà (46 ºC) i undecà (59 ºC). Especialment quan es tracta d'una destil·lació fraccionada en discontinu pot donar un destil·lat molt lleuger, de caràcter més explosiu i de velocitat d'evaporació més ràpida que el *white spirit* verge de partida.

2.2.2. *n–Pentà*

Es pot emprar quasi pur o com un component important dels dissolvents coneguts com a èters de petroli. El problema principal que presenta és el seu baix punt d'ebullició (36,1 ºC), temperatura molt propera a la qual s'aconsegueix abaixar l'aigua de refrigeració en condicions càlides i humides. Un risc notable és que pugui quedar en zones tancades, com ara una canonada o una mànega de transferència entre dues vàlvules, sotmesa a radiació solar, i desenvolupi altes pressions que poden fer rebentar el conducte. Per al bombament del líquid, a causa de la seva alta pressió de vapor a temperatura ambient, l'NPSH de la bomba ha d'estar ben especificada. En cas de vessament o fuita s'evapora molt ràpidament, però pel seu pes molecular, comparativament alt, el vapor es manté en zones baixes i pous, i crea situacions perilloses.

2.2.3. *n–Hexà*

Habitualment s'empra com una mescla comercial amb els seus isòmers, metil pentans i etil butans, i varia de composició quan es recicla el dissolvent. Forma azeòtrops i dues fases immiscibles amb metanol, etanol, acetonitril i aigua. No és totalment miscible amb etilenglicol, furfural, n-metil pirrolidona i dimetilformamida. És de fàcil recuperació amb carbó actiu i regeneració amb vapor. Un cop condensat, decanta fàcilment de l'aigua per la seva baixa miscibilitat. És tòxic per inhalació, afecta el sistema nerviós, i per l'olor solament es reconeix a nivells que ja són nocius.

2.2.4. *n–Heptà*

Està disponible en estat molt pur perquè s'empra en l'assaig del nombre d'octà dels motors, però en la pràctica, com a dissolvent, s'empra una fracció de petroli de més baix preu, de n- i isoalcans de propietats similars. Encara que en la recuperació per destil·lació també pot quedar modificada la mescla, no sol ser significativa. Tot i que és més fàcil que els alcans experimentin craqueig en augmentar la temperatura, la recuperació de l'heptà per destil·lació és satisfactòria. La recuperació amb carbó actiu i vapor és fàcil per la poca solubilitat amb l'aigua.

El risc d'incendi és alt i l'atmosfera que es forma sobre la superfície del líquid és explosiva a temperatura ambient. Tots els alcans tenen una conductivitat elèctrica molt baixa i, per tant, poca capacitat de dissipació de l'electricitat estàtica. Convé, doncs, preveure sistemes d'inertització de la capa immediata a la superfície líquida en els emmagatzematges. El risc higiènic és baix, i, a més, el llindar d'olor està per sota del llindar d'exposició, VLA/*TLV*.

2.2.5. *2,2,4-Trimetil pentà (Isooctà)*

La forma més pura d'isooctà és la que s'aplica en l'assaig de motors per controlar la mescla d'hidrocarburs en combustibles. La forma menys pura és un dissolvent parafínic de baixa olor comparat amb altres hidrocarburs de volatilitat similar emprats com a dissolvents. El seu poder dissolvent (mesurat com a índex de Kauri butanol) és baix, però això el fa útil com a medi per dur a terme polimeritzacions o altres reaccions. Com que és molt poc soluble en aigua, se'l pot recuperar fàcilment per arrossegament amb vapor, preferentment al buit per evitar descomposicions, i tornar-lo a emprar, en la majoria de casos, sense cap altre tractament.

2.2.6. *Ciclohexà*

El ciclohexà es planteja sovint com un substitut d'altres hidrocarburs, especialment del benzè. Es fabrica en grans quantitats com a matèria primera per a la fabricació del niló i és, per tant, un bon candidat des del punt de vista econòmic. És estable en el punt d'ebullició i utilitzable

com a component arrossegador en destil·lacions azeotròpiques. Pel que fa als inconvenients, té un baix punt d'inflamabilitat i, especialment, un punt de congelació alt, de 6,5 ºC, que exigeix vigilar la possibilitat de congelació en espais tancats, com ara canonades entre vàlvules. Aquest punt de congelació es pot corregir a la baixa amb la presència d'una impuresa, com ara el metilciclopentà (–142 ºC).

2.2.7. *Benzè*

El benzè presenta diversos riscs per a la salut. Està classificat com a substància carcinogènica per als humans (C1), per la qual cosa el seu ús està restringit a aquells processos en els quals és imprescindible (com a reactiu de partida) o a la utilització de productes d'origen natural que el contenen (petroli i gasolines). En la indústria química, la seva manipulació implica que pugui ser absorbit a través de la pell, però, en general, la via més comú d'intoxicació és per inhalació. Poques persones poden detectar la seva presència per l'olor. Els operadors han de sotmetre's regularment a controls de sang, i han de separar-se de qualsevol font d'exposició si presenten símptomes a la sang. Com que el vapor és més pesant que l'aire, s'ha de procurar la ventilació apropiada de la planta o del laboratori en què s'utiliza. Té un punt de congelació alt, de 5,5 ºC. Pot congelar-se en climes freds, per la qual cosa cal evitar, mitjançant la provisió d'un sistema d'escalfament, que pugui congelar-se en un espai tancat, com ara entre vàlvules o altres tipus d'intercepció. El vapor en equilibri amb el sòlid és tòxic i explosiu.

2.2.8. *Toluè*

Sense el caràcter carcinogènic del benzè, també presenta problemes de toxicitat. Normalment el sentit de l'olfacte permet detectar-lo i és una protecció suficient, excepte quan hi ha pèrdua d'olfacte per sobreexposició. Presenta risc d'explosió i cal prendre les precaucions apropiades quan hi ha possibilitat de formació d'electricitat estàtica per la seva baixa conductivitat elèctrica. Dipòsits i canonades han d'estar ben aterrades. Quan es buiden dipòsits que contenen toluè convé emprar gas inert per evitar entrar dins dels límits d'explosivitat.

El toluè és fàcilment recuperable d'un corrent d'aire per adsorció amb carbó actiu, i també és de fàcil desorció amb vapor. És estable a la temperatura de desorció i no presenta risc de descomposició. Per la baixa solubilitat en aigua se separen fàcilment les dues fases. No es pot recuperar per adsorció en aigua però si amb un oli adsorbent.

2.2.9. *Xilens*

El dissolvent sol ser una barreja d'orto-, meta-, i para-xilè, i també d'etilbenzè. Aquest darrer té un punt d'inflamabilitat més baix (21 ºC) que els xilens (25 a 30 ºC) i crea un problema en certes

legislacions que estableixen la frontera d'inflamabilitat a 22,8 ºC, mesurada pel mètode d'Abel. Com el toluè, els xilens presenten problemes de toxicitat per al sistema nerviós. Els compostos aromàtics de 8 carbonis, a diferència dels alifàtics, són estables en el punt d'ebullició i no necessiten inhibidors durant l'ús o la recuperació.

2.2.10. *Terpens*

Els terpens són dissolvents orgànics usualment derivats de fonts naturals, com ara els pins o fruits cítrics. Tenen una forta olor característica. Els més comuns són l'α-pinè, el d-limonè[7], i l'essència de trementina o aiguarràs, que és una mescla de terpens que en assecar-se deixa un residu sòlid, la colofònia. A més de ser COV, també són inflamables. En ser de baixa volatilitat, poden necessitar una etapa posterior d'esbandida i/o assecatge després de la seva aplicació.

Són dissolvents potents. Dissolen bé les restes de colofònia, greixos de petroli i olis, i adhesius. No són compatibles amb alguns elastòmers, per la qual cosa és recomanable experimentar amb el material substrat abans d'endegar una substitució. Han estat adoptats per netejar sistemes electrònics i plaques de circuits impresos, components elèctrics d'alt voltatge, i, en general, per a neteges de precisió. Són compatibles amb operacions de recobriment de superfícies, si van seguides d'una bona esbandida. Es poden emprar només en neteges, o incorporats a solucions semiaquoses, de les quals sovint es poden recuperar i reutilitzar.

Els terpens funcionen en sistemes de neteja per immersió o amb ultrasons, que acostumen a fer-se a temperatura ambient. Si s'utilitzen en forma d'esprai cal prendre precaucions de seguretat, com ara utilitzar una atmosfera inerta, ja que la mescla de l'aerosol amb aire pot ser explosiva.

La reciclabilitat depèn de la capacitat de separar la brutícia i els olis de la solució de neteja. Les emulsions de terpens amb aigua són més barates de comprar que els terpens purs, però després de netejar les barreges complexes són difícils de reciclar, des d'un punt de vista econòmic. Per això hi ha certa tendència a emprar-los directament sense emulsionar, i recuperar-los per destil·lació al buit.

Encara que són biodegradables no s'han d'abocar directament al clavegueram, perquè les demandes bioquímica i química d'oxigen (DBO/DQO) són altes. Com a combustibles potencials d'alt poder calorífic, es poden disposar amb valorització energètica.

2.3. Derivats halogenats

Els hidrocarburs halogenats han jugat un paper molt important com a dissolvents per la seva extensa gamma de capacitats i per la seva estabilitat i ininflamabilitat. Es fabriquen per halogenació d'hidrocarburs.

---

[7] Bégin, D.; Gérin, M. *Rapport. La substitution des solvants par le d-limonène*. Université de Montréal, 1998.

Són particularment emprats els derivats clorats[8], els quals són excel·lents dissolvents no polars de greixos, olis, ceres, hidrocarburs, resines, polímers, gomes, asfalt i betum, amb una capacitat dissolvent que solament està limitada en el cas de substàncies netament polars. Són miscibles amb altres dissolvents orgànics, però insolubles en aigua. Els hidrocarburs clorats de baix punt d'ebullició també tenen una aplicació important com a agents d'extracció. Malgrat ser cada vegada menys usats, encara juguen un paper considerable en la neteja de peces industrials. L'estabilitat dels dissolvents clorats varia segons el tipus i les condicions d'emmagatzematge, especialment en presència d'aigua degut a la hidròlisi. La llum, el calor o l'oxigen poden iniciar la formació de radicals lliures i conduir a la formació de productes de degradació, entre els quals hi ha el fosgè ($COCl_2$), altament tòxic, i l'àcid clorhídric. L'estabilitat es pot incrementar amb l'addició d'estabilitzants, encara que no completament.

Tots els dissolvents clorats són tòxics (vegeu la taula E.1 de l'annex E). El menys tòxic sembla ser el clorur de metilè (i, especialment, l'1,1,1-tricloroetà, exclòs de l'ús però, per ser destructor de la capa d'ozó, segons el Protocol de Montreal, com és el cas d'altres clorofluoroderivats). L'estudi de la carcinogenicitat dels dissolvents clorats en humans encara no s'ha completat. Es poden considerar carcinògens dèbils, de difícil substitució en moltes indústries, que convé emprar amb precaucions higièniques.

Encara que són molt poc solubles en aigua, per l'extens ús que se n'ha fet i la seva toxicitat han estat l'origen d'importants contaminacions d'aigües subterrànies.

Del grup dels clorofluorocarburs, CFC o freons, el CFC-113 era emprat per la indústria electrònica en neteges de precisió, però, com tots els de la família dels CFC, conjuntament amb el metil cloroform, se n'ha eliminat l'ús per la seva capacitat destructora de la capa d'ozó.

2.3.1. *Diclorur de metilè*

El clorur de metilè no destrueix la capa d'ozó, però és un carcinogen probable. En general, no és inflamable, encara que crema a alta temperatura i en una atmosfera enriquida en oxigen.

És insoluble en aigua però miscible amb dissolvents orgànics. És de baix cost i un bon dissolvent per a moltes substàncies orgàniques, greixos, olis, ceres, i resines. També dissol betum, gomes, poliestirè, clorur de polivinil, poliacrilats i èster de la cel·lulosa. L'espectre de solubilitat s'expandeix per addició d'altres dissolvents. La mescla amb metanol o etanol és un bon dissolvent per als èters de cel·lulosa i l'acetil cel·lulosa. La nitrocel·lulosa és, però, insoluble.

És un extractant d'olis, greixos, ceres, olis de peix, etc. de productes industrials i animals, així com de cafeïna, llúpol, oli de ricí, mantega de cacau, i olis d'origen vegetal. S'empra en la desparafinització del petroli i en l'eliminació azeotròpica de l'aigua dels dissolvents. També és útil per extreure selectivament metanol d'altres mescles.

[8] Euro Chlor: <http://www.eurochlor.org/index.htm>.

El diagrama d'equilibri vapor-líquid mostra que es pot separar un clorur de metilè molt lliure d'aigua per destil·lació, el qual sempre es pot assecar més amb tamisos moleculars o alúmina activada. El producte regenerat és utilitzable en neteges i per decapar pintures.

D'altra banda, és molt volàtil, i es pot estabilitzar amb molts inhibidors, més o menys volàtils, a concentracions de 50 ppm. L'amilè i el ciclohexè en són estabilitzadors efectius. Com altres dissolvents d'alta pressió de vapor, s'ha d'emmagatzemar en dipòsits que puguin aguantar més pressió. No s'ha d'emprar material plàstic per a la distribució o l'emmagatzematge. També és millor evitar l'ús d'alumini com a material de procés o emmagatzematge.

2.3.2. *Cloroform*

Classificat de toxicitat general alta i sospitós de ser carcinogen, ha estat substituït en totes les seves aplicacions per a les quals s'ha trobat una alternativa acceptable, àdhuc per a la deshidratació de l'etanol, funció per a la qual era molt adequat. L'olor no és suficient per protegir-se d'un VLA/*TLV* inferior al llindar olfactiu. És inestable a la llum solar i ràpidament forma productes de degradació en què intervenen radicals lliures. S'emmagatzema en ampolles fosques i/o amb estabilitzants. Els alcohols i les olefines són els estabilitzants més efectius, i el més comú és l'etanol al 2%. Reacciona amb les bases orgàniques i no se l'ha de posar en contacte amb bases inorgàniques fortes com el NaOH. Forma molts azeòtrops binaris i ternaris que dificulten la seva recuperació.

2.3.3. *1,2-Dicloroetà*

És molt estable i bon dissolvent, però altament tòxic. Una raó important per restringir-ne l'ús com a dissolvent és que es tracta d'un carcinogen confirmat. Té un baix valor de VLA/*TLV*, és un COV i difícil de detectar per l'olor. Es fabrica en grans quantitats com a matèria primera per a la producció del PVC. S'aplica en la indústria químicofarmacèutica, sempre tenint en compte que hidrolitza ràpidament a 100 ºC en presència d'aigua, amb producció d'àcid clorhídric que ataca l'acer inoxidable. A diferència dels altres dissolvents clorats, té un punt d'inflamabilitat baix que també el fa desestimar des del punt de vista de la seguretat. En tot cas, el baix punt d'inflamabilitat i el rang d'inflamabilitat fan convenient emmagatzemar-lo sota condicions inertes.

2.3.4. *Tricloroetilè (TRI)*

L'1,1,2-tricloroetilè és molt proper a l'1,1,1-tricloroetà en diversos aspectes, però la presència del doble enllaç lliga molt més fort els àtoms de clor i prevé la reacció amb l'ozó estratosfèric, mentre que reté un gran poder dissolvent. Dissol greixos, olis, ceres, gomes, i moltes resines. És insoluble en aigua, però miscible amb dissolvents orgànics. S'utilitza com a agent dissolvent

i extractant. En les pintures augmenta el punt d'inflamabilitat, i s'empra com a dissolvent en pastes decapants. No és inflamable, i el seu cost és relativament barat. El seu desavantatge és ser carcinogen. La inhalació de vapors causa addicció i danys seriosos en els addictes. Rutinàriament, i sempre en cas de sospita, és convenient fer proves d'orina.

S'utilitza molt com a desgreixant, i la seva recuperació és fàcil mentre no estigui contaminat amb altres dissolvents. Es poden aplicar la destil·lació per vapor i/o la destil·lació al buit. El destil·lat se separa en dues fases, amb una concentració d'aigua en el dissolvent molt baixa. En destil·lacions per damunt de 120 ºC, es descompon alliberant HCl, i per això cal afegir un inhibidor, però no s'ha d'afegir mai una base forta. Encara que es pot desgreixar alumini amb tricloroetilè inhibit, es desaconsella emprar equips o dipòsits d'alumini per a la manipulació.

2.3.5. *Percloroetilè (PER)*

És insoluble en aigua i un bon dissolvent de greixos, olis, ceres, betum, quitrà, i moltes resines naturals i sintètiques. És emprat com a agent de neteja per al desgreixatge de metalls i de pells i teixits, com a dissolvent de tints en banys tèxtils, i en l'extracció d'olis i greixos animals i vegetals.

Es considera de toxicitat moderada i sospitosament carcinogen. És de baix risc quant a la inflamabilitat, però a alta temperatura reacciona amb l'oxigen de l'aire i produeix fosgè de difícil detecció, que pot arribar a ser fatal. És de molt baixa activitat fotoquímica, i un valor nul com a destructor de la capa d'ozó.

Cal fer atenció al fet que, pel seu alt pes molecular, s'acumula a les parts baixes, els pous i drenatges, i, en general, en zones tranquil·les sense corrent d'aire. Es dissol poc en aigua, i per la seva alta densitat (d'1,6 respecte de l'aigua) forma capes sota l'aigua de difícil detecció, però que són suficients per emetre concentracions de vapor molt per damunt del VLA/*TLV*. Per la seva alta densitat també cal observar la possibilitat de sobrecàrregues en el transport, o, fins i tot, en la capacitat de bombament del líquid.

Com altres hidrocarburs clorats, porta estabilitzants, i és recomanable evitar un llarg contacte amb l'aigua. Després d'un prolongat contacte, l'aigua s'acidifica. L'adsorció en carbó actiu, seguida d'arrossegament amb vapor, el descompon, llevat que estigui ben estabilitzat. Si està estabilitzat, es pot emprar en presència d'aire, llum i aigua fins als 140 ºC. Convé portar vestits protectors i no manipular-lo en equips d'alumini.

2.3.6. *Monoclorobenzè*

És insoluble en aigua i miscible amb dissolvents orgànics. El principal ús del clorobenzè és en la fabricació de compostos orgànics, colorants i insecticides, però també s'utilitza com a dissolvent per a pintures, resines, polímers, gomes i adhesius, i com a desgreixant. És un dissolvent en la producció de recobriments de betum i asfalt per a la protecció d'edificis.

És molt estable en absència d'aigua, de manera que s'ha utilitzat com a medi de transferència de calor. Es pot separar de l'aigua per decantació, però no es pot emprar sodi per assecar-lo de l'aigua residual, perquè reacciona amb el monoclorobenzè. Per la baixa solubilitat en aigua, s'aplica en l'extracció de cetones de mescles amb aigua.

2.3.7. *Bromur d'n-propil*[9]

És un líquid volàtil d'olor penetrant, utilitzat com a agent de síntesi per a diversos productes industrials. En certs casos ha demostrat ser un substitut adequat dels dissolvents clorats per a olis i greixos.

Té un cert potencial destructor de la capa d'ozó (ODP de 0,02, que el fa entrar en els objectius del Protocol de Montreal) i una certa toxicitat. Pot emprar-se com un azeòtrop amb t-butanol, nitrometà o solixan. Necessita, però, un estabilitzant perquè desprèn àcid bromhídric en contacte amb l'aigua.

2.3.8. *Hidrofluorèter*

De baixa tensió superficial i alta capacitat dissolvent, conjuntament amb la seva estabilitat química i tèrmica, és especialment útil per netejar pel·lícules, entre altres aplicacions. Els hidrofluorèters tenen avantatges com a dissolvents per la seva compatibilitat ambiental, ja que no destrueixen la capa d'ozó, ni tenen efectes sobre el canvi climàtic, i no són tòxics ni inflamables. No són miscibles amb aigua, i, per tant, són de fàcil separació en mescles.

2.3.9. *Hidrofluorocarburs (HFC) i perfluorocarburs (PFC)*

Els HFC són destructors menors de la capa d'ozó (ODP de 0,025 a 0,13) tenen baix potencial d'escalfament i no són potencials precursors de l'ozó fotoquímic. Tenen una toxicitat mínima, però no n'estan exempts. Poden haver-se de mesclar en formes azeotròpiques per ser eficients. El preu de les mescles pot ser alt, en funció de les proporcions que es necessitin d'HFC.

Els PFC es consideren pràcticament no tòxics ni destructors de la capa d'ozó. Tampoc no són inflamables, però tenen un potencial d'escalfament global alt perquè no es descomponen. Igual que els HFC, han de combinar-se en formes d'azeòtrops per actuar eficientment. El preu pot ser aleshores un inconvenient.

---

[9] BÉGIN, D.; GÉRIN, M. *Rapport. Le 1-bromopropane et la substitution des solvants*. Université de Montréal, 2001.

2.4. Alcohols i glicols

La presència de grups hidroxil els diferencia dels hidrocarburs alifàtics, aromàtics i clorats, i els fa més polars i amb més tendència a formar ponts d'hidrogen. Els alcohols inferiors són bons dissolvents per a resines fortament polars, com l'urea melamina i la fenol formol, la nitrocel·lulosa, i l'acetat de polivinil. Els alcohols inferiors, però, no són bons dissolvents per a olis, greixos, o resines modificades amb olis.

El poder dissolvent per a substàncies polars disminueix en augmentar la llargada de la cadena d'hidrocarbur. Per tant, el propanol i els alcohols superiors no són bons dissolvents per a la nitrocel·lulosa i l'acetat de polivinil. Els alcohols superiors s'empren principalment com a diluents, amb una capacitat dissolvent millorada en combinar-los amb els èsters acetats corresponents. Els alcohols superiors són convenients per a recobriments d'imprimació. En la pintura de plàstics permeten una bona adhesió, i també permeten una bona qualitat en la impressió de paper.

Els alcohols saturats d'un sol grup oxhidril (OH) han estat els més emprats com a dissolvents. Sovint són emprats en neteges en els casos en què els agents aquosos poden danyar el material substrat o resulten massa cars, i també per assecar materials després de neteges amb aigua. Es poden aplicar manualment. Tots són COV i inflamables, per la qual cosa necessiten una manipulació segura.

El seu poder dissolvent és activat a nivells molt variables quan s'empra en mescles amb altres dissolvents. També pot condicionar la formació de gels i donar lloc a fenòmens tixotròpics, com quan s'afegeixen a solucions de nitrocel·lulosa. Com que la seva velocitat d'evaporació és, en general, inferior a la d'altres dissolvents d'igual punt d'ebullició, després d'un cert ús en la composició de mescles pot quedar descompensat l'equilibri vapor-líquid.

El mercat dels dialcohols (dos o més grups OH) es va desenvolupar sota la demanda industrial. Els glicols, principalment per al mercat dels anticongelants, però també conjuntament amb altres alcohols polioxhidrils, són essencials en l'obtenció de certs polímers. El punt d'ebullició dels glicols és superior al dels alcohols monoxhidrils. Els glicols de baix pes molecular són solubles en aigua; i la solubilitat disminueix en augmentar el pes molecular.

2.4.1. *Metanol*

El metanol és higroscòpic i miscible en totes proporcions amb aigua, així com amb molts dissolvents orgànics. És menys soluble en olis i greixos, i només parcialment miscible amb hidrocarburs alifàtics. Moltes substàncies inorgàniques són solubles en metanol. El metanol dissol resines polars i la nitrocel·lulosa, i és emprat en la indústria química per fer esterificacions d'àcids orgànics. Les mescles amb l'aigua generada en la reacció necessiten destil·lar-se per separar les dues substàncies. També és anticongelant, combustible, i agent extractant.

Després de l'aigua, el metanol és el dissolvent més barat (es ven al públic desnaturalitzat amb un colorant), motiu pel qual en molts casos no és econòmic recuperar el metanol, encara

que és estable en el seu punt d'ebullició i no presenta més problemes de destil·lació que una calor latent relativament alta. En tot cas, no costa separar el metanol de solucions aquoses fins a aconseguir una aigua de baixa DBO.

En el cas de capturar-lo per adsorció, es requereix un adsorbent com el gel de sílice, capaç de captar molècules de petit diàmetre.

És tòxic per al sistema nerviós, especialment per al nervi òptic, i pot causar ceguera. També cal tenir present que el metanol crema amb una flama mancada de lluminositat que li dóna un risc addicional en cas d'incendi.

2.4.2. *Etanol*

Està disponible en forma anhidra o com un azeòtrop d'etanol i aigua. L'etanol és un dels dissolvents menys tòxics, però industrialment pot presentar-se desnaturalitzat amb metanol, amb 0,3% DEP i 2 ppm de bitrex, o amb altres substàncies per evitar-ne l'ús indegut. És miscible amb aigua en totes proporcions i miscible amb molts altres dissolvents orgànics. Dissol l'oli de ricí, la nitrocel·lulosa amb baix contingut de grups nitrat, les resines polars i els polímers. L'etanol, en combinació amb compostos aromàtics, dissol l'acetat de cel·lulosa. Mescles d'etanol, hidrocarburs aromàtics i aigua són bons dissolvents d'algunes poliamides. Té moltes aplicacions en les indústries químiques i farmacèutiques. És un bon dissolvent, diluent i agent d'extracció per a greixos, olis, pintures i substàncies naturals, com ara aromes, perfums i preparats farmacèutics. Per la seva olor agradable i el poc efecte dissolvent sobre el substrat, s'empren en la formulació de pintures i recobriments de papers i plàstics, i en tintes flexogràfiques.

Té un punt d'inflamabilitat molt baix, encara més baix si està desnaturalitzat amb metanol (no per a la resta de desnaturalitzants autoritzats, entre ells el més utilitzat: 0,3%DEP/2ppm bitrex). En la recuperació de mescles amb aigua per destil·lació a pressió atmosfèrica, es forma un azeòtrop que conserva un 4% d'aigua. Per aconseguir una deshidratació més absoluta cal procedir ja sigui a una destil·lació azeotròpica, una disminució de la pressió d'operació, una destil·lació extractiva, una extracció o una adsorció. En cas de vessaments es pot diluir amb aigua i una mínima agitació que, encara que els dos líquids siguin miscibles, evita la tendència a quedar en una capa superior per la menor densitat.

2.4.3. *n-Propanol*

És l'alcohol monoxhidril de més alt punt d'ebullició, encara miscible amb aigua en totes les proporcions. També es miscible amb dissolvents orgànics, i dissol els olis i greixos millor que l'etanol. La nitrocel·lulosa i l'acetat de polivinil hi són gairebé insolubles. Per raons econòmiques té un ús limitat com a dissolvent. És emprat com a dissolvent en flexografia i altres tintes d'impressió, i com a intermediari en síntesi. En la indústria de recobriments és útil com a dissolvent

de volatilitat mitjana per millorar les característiques d'assecatge. Forma un azeòtrop amb l'aigua (de 29% en pes) i azeòtrops ternaris amb altres dissolvents, que es poden aprofitar per a la seva recuperació. Pot ser deshidratat per pervaporació, però l'aigua arrossega molt n-propanol que després s'ha de separar per arrossegament amb vapor (*stripping*).

2.4.4. *Isopropanol (IPA)*

L'isopropanol és l'alcohol més emprat, en forma líquida o vapor, com a agent de rentatge o d'esbandida. Apart de ser un COV, és de baixa toxicitat i no destrueix la capa d'ozó. L'isopropanol, com altres alcohols, és relativament barat, compatible amb altres agents i combinacions, completament soluble en aigua, i de ràpida evaporació. En certs casos, per si mateix no és un netejador suficientment efectiu; l'efectivitat es pot incrementar, però, sí funciona com un azeòtrop amb altres dissolvents orgànics. És miscible amb els dissolvents orgànics més comuns. És molt emprat en cosmètica i farmàcia per a usos externs, i també en les indústries de la pintura i les tintes d'impressió. Si s'afegeix als combustibles evita la congelació del carburador i el nombre d'octà. Com a matèria primera de la indústria química, serveix per produir acetona, èsters, plastificants i èters, i com a extractant.

De comportament similar al de l'etanol, la volatilitat relativa del seu azeòtrop amb aigua és suficient, però, per assecar un material que tingui un contingut d'aigua inferior a la de l'azeòtrop. Els mètodes per recuperar l'isopropanol són els mateixos de l'etanol.

Un desavantatge és la seva inflamabilitat. Pot cremar fins a un contingut del 40% en volum de la mescla amb aigua. Com altres alcohols de baix punt d'ebullició, en cas d'incendi necessita una espuma especial en els extintors.

2.4.5. *n-Butanol*

L'n-butanol és relativament poc tòxic i té una forta olor, que alerta molt per sota del seu VLA/*TLV*. És estable en el seu punt d'ebullició, tot i que ataca l'alumini en calent, i cal emprar altres materials. No és completament soluble en aigua, cosa que permet recuperar-lo sense implicar-hi una tercera substància, encara que en certes concentracions la destil·lació azeotròpica pot ser més favorable. Com a raresa, l'n-butanol és més soluble en aigua freda que calenta. És miscible amb la majoria de dissolvents orgànics i un bon dissolvent de greixos, olis, resines, oli de llinosa, polièsters saturats i acetat de polivinil. No dissol els èsters de cel·lulosa, el clorur de polivinil, ni el poliestirè.

És un dels additius més importants en la producció de laques de nitrocel·lulosa. Augmenta la seva fluïdesa, i també la de les resines alquídiques, encara que hi sigui molt poc soluble. S'empra per regular la conductivitat de les pintures aplicades electrostàticament per esprai, i ajuda a reduir la viscositat de les pintures aquoses.

2.4.6. *sec-Butanol*

És molt més soluble que el butanol en aigua, cosa que permet emprar-lo com a codissolvent en pintures aquoses. El seu ús com a dissolvent està limitat a pastes decapants de pintures, vernissos i tintes d'impressió. Té un VLA/*TLV* més alt que l'n-butanol, però no es detecta fàcilment per l'olor. També és estable en el seu punt d'ebullició, però té un punt d'inflamabilitat baix i és millor emmagatzemar-lo en atmosfera inerta. Per a la seva recuperació, l'azeòtrop amb aigua és d'una sola fase i necessita una tercera substància per a la separació.

2.4.7. *Ciclohexanol*

La seva solubilitat en aigua és del 2%. És miscible amb altres dissolvents, i dissol greixos, olis, ceres i betum. S'empra en laques nitrocel·lulòsiques i pintures a l'oli. Retarda l'assecatge i millora la fluïdesa. El ciclohexanol comercial pot contenir fins a un 1% de ciclohexanona per reduir el seu punt de congelació (25 ºC), però continua sent necessari evitar que el líquid quedi atrapat entre dos bloqueigs en canonades, i també cal tenir els dipòsits d'emmagatzematge escalfats. Per a la recuperació, s'aprofita que després de la destil·lació l'azeòtrop de l'aigua se separa molt bé, tant de l'aigua com del ciclohexanol.

2.4.8. *Diacetona alcohol (DAA)*

La diacetona alcohol és un dissolvent de greixos, olis, ceres i resines. És miscible amb aigua, alcohol, acetona i altres dissolvents, però no amb els hidrocarburs alifàtics. És un bon dissolvent per a èsters i èters cel·lulòsics, resines solubles en alcohol, oli de ricí i plastificants. És incompatible amb agents oxidants forts, amines, amoníac, àcids i bases fortes, i alumini. Pot afectar per inhalació i contacte amb la pell, provocat per la baixa volatilitat (la seva evaporació és molt lenta i per tant el contacte és més prolongat). Requereix una bona ventilació dels locals interiors on es manipuli. No hi ha dades sobre carcinogenicitat ni sobre els efectes reproductius. És estable, però inflamable, encara que és menys perillós que l'acetona, a la qual pot substituir en la fase de neteja de la fabricació de productes de fibra de vidre. S'ha de tenir en compte que s'evapora més lentament que l'acetona. És reciclable per destil·lació.

2.4.9. *Etilenglicol*

L'etilenglicol, o simplement glicol, s'empra típicament com a anticongelant. La mescla aquosa amb un 60% de glicol solidifica a –60 ºC. També té aplicacions en la indústria tèxtil. El recuperat d'aquesta indústria pot seguir-se emprant com a anticongelant. És higroscòpic i pot requerir productes assecants quan ha de suportar llargs emmagatzematges. Tant el mo-

noetilenglicol com el dietilenglicol són de baix pes molecular i barats, però de punt d'ebullició moderadament alt. Aquesta característica els fa candidats com a dissolvents per a destil·lacions extractives.

L'aigua, més volàtil, es pot separar fàcilment del monoetilenglicol per escalfament, el qual aïllat de l'aigua entra en zona de risc per inflamabilitat, cosa que obliga a tenir una precaució especial en les treballs de manteniment, com ara la soldadura.

2.5. Èters

En comparació amb els alcohols, els èters són més volàtils, menys solubles en aigua, i de més poder dissolvent de greixos i olis. La llum, la calor i l'oxigen actuen sobre els èters i formen radicals lliures que generen peròxids de naturalesa explosiva. És important mantenir el control d'aquests peròxids.

Els fabricants envasen els èters en atmosfera inerta i vidre fosc per reduir el problema de la inestabilitat. És recomanable limitar la compra d'èters per assegurar-ne el consum en els 30 dies següents després d'obrir l'envàs. A causa de la seva volatilitat i facilitat de recuperació, tenen una extensa aplicació en processos d'extracció en síntesi química, i en l'aïllament de substàncies naturals. Per la mateixa raó d'alta volatilitat, els èters alifàtics de cadena lineal són menys importants que els cicloalifàtics, els quals són millors dissolvents per als ingredients de la indústria de pintures.

2.5.1. *Dietil èter (DEE)*

És miscible en totes proporcions amb els dissolvents orgànics més comuns, com ara alcohols, cetones, hidrocarburs i èsters. És un referent per avaluar la facilitat d'evaporació dels altres dissolvents. Té un poder dissolvent extraordinari per a la majoria de compostos orgànics, excepte si tenen diversos grups oxhidrils, mentre que gairebé no dissolen substàncies inorgàniques. És molt emprat en la indústria química com a agent d'extracció i com a medi de reacció per la seva resistència química en el medi àcid i bàsic. Mesclat amb etanol és un bon dissolvent de la nitrocel·lulosa. És immiscible en aigua, de la qual se separa la fase orgànica per decantació, encara que tenen una petita solubilitat mútua. És molt volàtil, s'evapora ràpidament de l'extracte per destil·lació a una temperatura prou baixa com per evitar alteracions per la calor, àdhuc de substàncies molt sensibles.

Ha estat emprat com a anestèsic perquè deprimeix l'activitat del sistema nerviós central. Es reconeix fàcilment per l'olor a concentracions ben per sota del seu VLA/*TLV.*

Presenta riscos seriosos d'incendi i explosió. Té una baixa temperatura d'autoignició (180 ºC) i un rang ampli d'explosivitat, mentre que l'alta densitat del vapor en dificulta la dispersió. Fins i tot petites quantitats emmagatzemades poden ser un perill. El dietil èter forma un peròxid, per l'acció de la llum o per un contacte prolongat amb l'aire, que pot explotar violentament. Parti-

cularment riscós és el seu escalfament o la seva destil·lació, que en tot cas s'ha de fer en presència d'inhibidors. Preferentment s'ha d'emmagatzemar en atmosfera de nitrogen. Quan és de recuperació pot trobar millor aplicació, per exemple, en la formulació de combustibles (ajuda a engegar en fred), que com a reactiu de qualitat.

2.5.2. *Diisopropil èter (IPE)*

És miscible amb la majoria de dissolvents orgànics, però inmiscible amb l'etilenglicol, i molt poc soluble en aigua. És un excel·lent dissolvent dels olis naturals i minerals, i de les ceres. És emprat com a agent d'extracció i medi de reacció en la indústria químicofarmacèutica. Té un alt punt d'ignició i no presenta el problema d'estabilitat en entrar en contacte amb una superfície calenta. Però forma peròxids en presència d'oxigen més ràpidament que el dietil èter, amb perill d'explosió, i, per tant, cal evitar-ne l'exposició a l'aire i cal addicionar-hi inhibidors. A part del problema de formació dels peròxids, el diisopropil èter és estable i es pot emprar com a agent en destil·lacions azeotròpiques.

2.5.3. *Tetrahidrofurà (THF)*

És un líquid altament volàtil de gran poder dissolvent. És completament miscible amb la majoria de dissolvents orgànics i amb aigua. Dissol pràcticament tots els plàstics, excepte algunes poliamides i el politetrafluoroetilè. El tetrahidrofurà és emprat sol o mesclat amb altres dissolvents per preparar solucions de clorur de polivinil i de poliuretà per a recobriments i acabats especials. Les propietats superficials especials de les cintes de gravació, vídeo i ordinador, s'obtenen de recobriments preparats amb dissolvents que contenen tetrahidrofurà, que també s'apliquen en la producció de planxes d'òfset. El tetrahidrofurà és un dissolvent apropiat per a tintes d'impressió basades en clorur de polivinil. S'aplica per ajuntar i soldar peces de PVC, per decapar altres recobriments de pintura, com a agent extractant de substàncies naturals i de síntesi, i com a medi de reacció en la preparació d'intermediaris químics amb compostos organometàl·lics.

És un èter cíclic propens a formar peròxids que exploten violentament per l'acció de la calor. Els fabricants sovint usen hidroxitoluè butilat per inhibir la formació del seu peròxid. S'ha d'evitar el contacte repetit amb el tetrahidrofurà perquè la pell l'absorbeix molt ràpidament. La seva recuperació és de fàcil justificació econòmica. Pot ser fàcilment adsorbit amb carbó actiu però no absorbit amb aigua. La recuperació mitjançant vapor dóna una mescla del 30% en pes. Quan es destil·la, vigilant la temperatura, es forma un azeòtrop del qual es pot eliminar la resta d'aigua per mitjà d'una nova destil·lació azeotròpica, d'extracció líquid-líquid o de destil·lació a alta pressió. També es pot aprofitar l'efecte salí o emprar tamisos moleculars, eliminar l'aigua per congelació o efectuar una pervaporació.

2.5.4. *1,4-Dioxà*

És un excel·lent dissolvent de molts compostos orgànics amb l'avantatge de ser totalment miscible amb aigua i miscible amb altres dissolvents orgànics. Té una activitat cancerígena potencial reconeguda, també pot ser absorbit a través de la pell en quantitats tòxiques. El VLA/*TLV* del dioxà està molt per sota del llindar de l'olor, que és suau i no molesta. Això n'incrementa el risc en la seva manipulació.

Presenta greus problemes de formació de peròxids en contacte amb l'aire, accelerada per la llum i la calor. Cal emmagatzemar-lo sota atmosfera de nitrogen i inhibit. Encara s'ha d'afegir el problema de l'alt punt de congelació, que obliga a evitar que el líquid quedi bloquejat entre vàlvules, etc., i a disposar d'un sistema d'escalfament. Forma azeòtrop amb l'aigua que és car d'assecar per addició de substàncies deshidratants.

2.6. Aldehids i cetones

A banda del furfural, l'interès se centra en les cetones. Les cetones són volàtils, químicament estables i miscibles amb altres dissolvents i diluents. En general, són bons dissolvents d'èsters i èters. També ho són de resines sintètiques, particularment les cetones cícliques. Les cetones de cadena curta dissolen resines amb alguna polaritat, olis i greixos. Les cetones de cadena llarga tenen propietats més properes als hidrocarburs i dissolen resines no polars, polímers i copolímers.

2.6.1. *Furfural*

Té tendència a polimeritzar i és inestable a la llum i la calor. Acidifica emmagatzemat en presència d'aire, per la qual cosa cal estabilitzar-lo. La recuperació del furfural de solucions aquoses es pot fer per destil·lació, de la mateixa manera que es fa quan se separa de l'aigua en la seva fabricació. La separació es pot fer tant per destil·lació azeotròpica com per una extracció líquid-líquid.

2.6.2. *Acetona*

L'acetona és miscible amb aigua i dissolvents orgànics. És un dissolvent excel·lent per a èters i èsters cel·lulòsics, resines de cetona i cetona-formol, copolímers del clorur de vinil, poliacrilats, poliestirè, gomes clorades, greixos, olis i resines. L'hi són insolubles els poliacrilonitrils, les poliamides, i la goma. És especialment útil quan es necessita un dissolvent d'alta volatilitat, com en el cas de laques cel·lulòsiques d'assecatge ràpid i adhesius, i com a agent extractant. L'acetona s'utilitza sovint en neteges manuals. Elimina eficaçment greixos, olis, ceres i tintes. També

dissol resines fresques, vernissos i laques. Es pot aplicar empapada en draps o per immersió, sense escalfar. No s'ha de projectar en forma d'esprai ni escalfar sense prendre moltes precaucions de seguretat i disposar d'atmosfera inerta.

És altament inflamable (punt d'inflamabilitat a –18 ºC). Té una olor característica i no presenta problemes importants de toxicitat perquè té un VLA/*TLV* alt, encara que pot causar irritacions i efectes diversos mentre es respira, accentuats per l'ús de begudes alcohòliques. El vapor és més dens que l'aire i forma peròxids en contacte amb oxidants forts.

Les cetones no poden recuperar-se efectivament de l'aire per adsorció en aigua. Poden adsorbir-se en llit de carbó actiu i regenerar-lo amb vapor, però cal controlar la formació de zones calentes. La destil·lació de l'acetona per a la recuperació d'una mescla amb aigua no és problema, però per aconseguir menys del 2% d'aigua es necessita un reflux considerable, alhora que l'acetona és suficientment reactiva per posar problemes. Per deshidratar-la no es pot emprar clorur càlcic però sí que es poden emprar altres deshidratants.

No es pot desguassar a drenatges i clavegueram. La millor disposició que es pot fer és per valorització energètica.

2.6.3. *Metil etil cetona (MEK)*

Té una capacitat dissolvent similar a l'acetona. L'acetat de cel·lulosa és tan sols lleugerament soluble, i les ceres insolubles. S'empra sovint en lloc de l'acetat d'etil en pintures, especialment per a fustes. La metil etil cetona és neurotòxica. La seva olor punyent en limita l'ús. No es descompon a temperatures moderades, però en presència d'àcids, aquests en catalitzen la reacció de condensació com a dímer. Pot reaccionar amb el cloroform, l'etilenglicol, la dimetilformamida i la dimetilacetamida.

Encara que és soluble en aigua, és preferible fer la recuperació amb carbó actiu i la regeneració amb vapor d'aigua. Es pot desorbir fàcilment però la mútua solubilitat amb l'aigua dificulta la recuperació absoluta d'aquesta mescla. Per eliminar més completament les restes d'aigua es poden emprar tant la destil·lació azeotròpica com l'extractiva, o l'extracció líquid-líquid. També l'efecte salí permet una separació de fases a partir de l'azeòtrop amb aigua. La pervaporació, però, és la tècnica més simple per assecar la metil etil cetona.

2.6.4. *Metil isobutil cetona (MIBK)*

D'olor dolça, és parcialment soluble en aigua, però completament miscible en dissolvents orgànics. És un bon dissolvent per a moltes resines com són la nitrocel·lulosa, copolímers del clorur de vinil, resines epoxi, la majoria de les acríliques, alquídiques, cetones, aminoplàstiques i fenoplàstiques, gomes i clorogomes, colofònia, olis i greixos.Té moltes aplicacions en la formulació de pintures i permet produir solucions concentrades amb altes proporcions de diluents barats. Combinada amb alcohols i aromàtics, és un component important de pràcticament

totes les formulacions de resines epoxi. Redueix la viscositat de les resines alquídiques, i s'usa en tot tipus de pintures acríliques. També s'utilitza per preparar concentrats de pesticides i com a agent d'extracció versàtil. La metil isobutil cetona s'empra per concentrar solucions aquoses de formol mitjançant destil·lació azeotròpica, i per alliberar l'isopropanol de l'etanol i el butanol per destil·lació extractiva.

També ha guanyat importància com a matèria primera en preparacions químiques diverses. Per autocondensació alcalina forma productes d'alta massa molecular emprades en la indústria de la perfumeria.

Per a la seva recuperació, com que és poc soluble en aigua, cal pensar directament en l'adsorció i fer la desorció en corrent de vapor d'aigua.

2.6.5. *Ciclohexanona*

És insoluble en aigua, miscible amb els dissolvents orgànics. És un dissolvent molt bo per a la nitrocel·lulosa, els èters i èsters de la cel·lulosa, la colofònia, les resines, les gomes i clorogomes, els polímers i copolímers vinílics, el poliestirè, les resines cetòniques i de cetona-formol, els greixos i olis, les ceres i el betum. S'empra en pintures i laques de curtits.

És lleugerament inestable en el seu punt d'ebullició i per a la recuperació s'ha de destil·lar al buit o en corrent de vapor. L'azeòtrop amb aigua se separa en dos fases líquides, de les quals la fase aquosa solament conté un 0,2% de dissolvent que no permet un desguàs directe sense tractament. No és estable quan s'adsorbeix sobre carbó actiu i es pot oxidar a àcid adípic.

2.7. Èsters

Les propietats dels èsters estan parcialment determinades per l'alcohol i l'àcid dels quals deriven. Els èsters poden hidrolitzar-se en escalfar-se en presència d'àcids. Els de l'àcid acètic presenten el problema de poca estabilitat en presència d'aigua i un pH desviat de la neutralitat, característica particularment indesitjable en situació d'emmagatzematge abans de la regeneració. La hidròlisi és encara més ràpida quan augmenta la temperatura. Les constants d'equilibri de la reacció reversible d'esterificació van des de 5,2 en el cas del metanol al 2,4 en el cas de l'isopropanol.

Els èsters dibàsics són mescles dels èsters metílics d'àcids dicarboxílics introduïts com a substituts potencials d'altres dissolvents inadequats per a la funció desitjada.

2.7.1. *Acetat de metil*

És parcialment miscible amb aigua i fàcilment miscible amb la majoria de dissolvents orgànics. Dissol bé els èters i èsters cel·lulòsics, la colofònia, les resines urea-melamina i fenol-formol,

l'acetat de polivinil, les resines alquídiques, cetòniques i altres. No dissol el clorur de polivinil. L'acetat de metil s'empra com un dissolvent altament volàtil, sol o mesclat amb alcohols o altres èsters per reduir la viscositat de les pintures, i com un substitut de l'acetona en adhesius.

El producte tècnic sovint es tracta d'una mescla amb un 20% de metanol, obtingut com a subproducte de la fabricació d'alcohol polivinílic. Per tant, cal considerar en aquest cas les propietats dels dos components. Si es vol disposar de l'acetat de metil pur s'aplica una destil·lació extractiva com a tècnica industrialment més apropiada. És susceptible d'hidròlisi, com ho és l'acetat d'etil. No es pot recuperar el 100% de la mescla azeotròpica amb aigua i el problema per aplicar pervaporació és la manca de resistència de les membranes a l'àcid acètic. Els tamisos moleculars poden emprar-se per assecar-lo d'aigua en el laboratori, però el cost pot ser massa alt en la pràctica industrial.

2.7.2. *Acetat d'etil*

Té una agradable olor de fruita, i és parcialment miscible en aigua. És un bon dissolvent per a la nitrocel·lulosa, els èters de la cel·lulosa, les gomes clorades, l'acetat de polivinil, els copolímers del clorur de vinil, els poliacrilats, el poliestirè, els greixos, els olis, i moltes resines. Dissol l'acetat de cel·lulosa solament en presència de petites quantitats d'etanol. El clorur de polivinil és insoluble. L'acetat d'etil és un dels dissolvents més importants per a pintures d'assecatge ràpid. També s'empra en pintures d'isocianat. Augmenta la capacitat de dilució amb diluents i substàncies que no són dissolvents. També s'utilitza en adhesius, laques i agents impregnants del cuir, com a agent d'extracció i de neteja, com a fragància en la indústria del perfum, en la producció de paper glaçat i transparent, i en síntesi orgànica.

És molt poc estable. Hidrolitza a temperatura ambient si està emmagatzemat en presència d'aigua, i molt més ràpidament si augmenta la temperatura. Quan es recupera amb carbó actiu i es regenera amb vapor, encara que es pot separar de l'azeòtrop, s'ha de tenir present la complexitat addicional de la hidròlisi amb la formació d'un sistema quaternari que inclou etanol i àcid acètic.

2.7.3. *Acetat d'n-butil*

Té una agradable olor de fruita, i no és miscible en aigua. És un bon dissolvent per a la nitrocel·lulosa, els èters de la cel·lulosa, les clorogomes, l'acetat de polivinil, els copolímers del clorur de vinil, els poliacrilats, els polimetacrilats, el poliestirè, els greixos, els olis, i moltes resines. L'acetat de cel·lulosa és insoluble. L'acetat de butil és un dissolvent moderadament volàtil, molt important per a la indústria de la pintura. És suficientment volàtil com per evaporar-se ràpidament, però no tant com per perjudicar la qualitat de l'acabat de la pintura. La capacitat de dissolució de l'acetat de butil s'incrementa en afegir-hi butanol. En la formulació de pintures, en general s'usa conjuntament amb hidrocarburs aromàtics. Com que és de viscositat baixa és

convenient com a dissolvent auxiliar en les pintures amb una alta concentració en sòlids. També és el dissolvent més emprat en pintures de poliuretà.

És molt més resistent a la hidròlisi i relativament fàcil de separar de l'aigua en la qual és molt poc soluble, un 3%, mentre que l'aigua solament és soluble en un 1,3% en l'acetat a 25 ºC. Després de la recuperació azeotròpica, econòmicament seria poc recomanable arribar a la puresa més absoluta, excepte en el cas que la forta olor o la càrrega exigissin un tractament més costós per a altres medis de l'aigua residual.

2.7.4. *Èsters d'àcid làctic*

Els èsters etílic i butílic són bons dissolvents de polímers i resines.

El lactat d'etil és miscible amb aigua i la majoria de dissolvents orgànics. Dissol la nitrocel·lulosa, les resines fortament polars i els polímers polars, com l'acetat de polivinil i els poliacrilats. Té una capacitat limitada per dissoldre resines de baixa polaritat, com el poliestirè, el clorur de polivinil i els copolímers del clorur de vinil. Permet eliminar greixos i olis de silicona, refrigerants de tall, greix de liti, tintes i ditades. En calent, elimina salts dels circuits impresos. També s'usa com a decapant de pintures.

Pot esbandir-se amb el mateix lactat d'etil, amb aigua o amb alcohols. Es considera biodegradable però no es pot desguassar sense tractament previ. Es pot reciclar per filtració i/o destil·lació al buit, i també es pot valoritzar energèticament.

Els èsters de metil i etil tenen el risc del baix punt d'inflamabilitat, però el butil té un punt alt. Són de baixa toxicitat, i requereixen ventilació i la protecció dels ulls i la pell. Són biodegradables.

2.7.5. *Èsters dibàsics*[10]

L'adipat dimetílic, el gluterat dimetílic i el succinat dimetílic són líquids obtinguts com a subproducte en la síntesi del niló, poc volàtils, de punt d'ebullició elevat (al voltant de 200 ºC), alt punt d'inflamabilitat (100 ºC), i baixa tensió de vapor que minimitza els seu impacte potencial fotooxidant. Cada vegada són més proposats, generalment en la forma d'una mescla dels tres compostos, per substituir diversos dissolvents tòxics o ambientalment nocius, especialment en la formulació de decapants de pintura, com ingredients en processos semiaquosos, en els productes de neteja dels equips de fabricació d'objectes de polièster estratificat o poliuretans, en la indústria electrònica i en la formulació de pintures. Són dissolvents de tintes, netejadors manuals i lubricants tèxtils. Substitueixen l'acetona en la neteja de goma i resina. La mescla amb N-metil pirrolidona permet dissoldre resines resistents.

---

[10] Bégin, D.; Gérin, M. *Rapport. La substitution des solvants par les esters d'acides dicarboxyliques*. Université de Montreal, 1998.

Són estables a condicions normals de temperatura, humitat i pH. Evaporen lentament i poden necessitar esbandida posterior i assecatge. Són reciclables per destil·lació al buit (a 660 mm Hg i 124 ºC). Els residus són valoritzables energèticament. Les seves propietats toxicològiques són insuficientment conegudes i requereixen protecció personal.

2.7.6. *Carbonat de propilè*

És un dissolvent d'epoxi, uretans, i altres polímers i resines, poliamides, glicol tereftalat i clorur de polivinil. Dissol poliacrilonitril solament en combinació amb carbonat d'etilè. El carbonat de propilè s'utilitza en pintures com un dissolvent d'alt punt d'ebullició per ajudar en la formació de pel·lícules, especialment en sistemes de fluorur de polivinil i polivinilidè. És útil com a decapant de pintures.També s'empra com un auxiliar en la indústria de pigments i tints.

És estable en les condicions ordinàries d'ús i emmagatzematge, i és incompatible amb l'aigua i els agents oxidants forts. No és higroscòpic però es descompon en àcids o bases. Té un punt d'inflamabilitat alt. S'evapora lentament i després de l'aplicació pot requerir esbandida i assecatge. Irrita la pell lleugerament, i els ulls moderadament, i requereix protecció ocular i ventilació adequada.

2.8. Èters de glicol

Els èters de glicol s'apliquen per eliminar olis, greixos i tintes. Sovint formen part de mescles amb altres dissolvents per a aplicacions específiques de neteja. S'utilitzen en la indústria dels semiconductors. Formen emulsions que es poden separar bé per a la seva recuperació. Són volàtils i inflamables i, per tant, s'han de manipular adequadament.

En l'ús dels èters de glicol s'han de prendre mesures per evitar la formació de peròxids. Quan en la destil·lació els èters de glicol entren en contacte amb l'aire en calent, poden experimentar ignició espontània. Per tant, cal emprar gas inert per a qualsevol situació en què s'hagi de trencar el buit. Abans d'escalfar s'ha de fer un test per detectar la presència de peròxids, que si són presents es poden eliminar amb tetrahidroborat sòdic. En l'emmagatzematge cal un inhibidor. Els èters de glicol són higroscòpics i s'han de protegir de la humitat de l'aire.

Els èters de glicol s'han de seleccionar bé per evitar els que potencialment afecten la salut. Tots els èters de l'etilenglicol són sospitosos de causar anèmia plàstica, amb efectes similars a l'enverinament per benzè, i, per tant, cal portar un equip protector per a la seva manipulació. El monometil i el monoetilèters també tenen propietats teratogèniques. L'èter butílic de l'etilenglicol, o 2-butoxietanol, és emprat en pintures per millorar la fluïdesa i la qualitat superficial dels recobriments.

Els èters del propilenglicol no mostren les mateixes propietats que els èters de l'etilenglicol i poden ser recuperats sense risc. Formen, però, peròxids que s'han de controlar abans de processar. L'èter metílic del propilenglicol, o metoxipropanol, té una volatilitat més alta que l'èter

metílic de l'etilenglicol, mentre que les altres propietats són molt similars. És miscible en totes proporcions amb aigua i dissolvents orgànics. Dissol moltes resines i polímers. Per la seva agradable olor és molt convenient en laques nitrocel·lulòsiques per recobrir fusta, paper i metalls. Millora l'aplicabilitat i les característiques de l'acabat, sense allargar-ne el temps d'assecatge. També s'empra en la fabricació de tintes per millorar la fluïdesa i el llustre, i perquè intensifica el color de les tintes.

2.9. Dissolvents nitrogenats

2.9.1. *N,N-Dimetilformamida (DMF)*

La dimetilformamida és miscible amb aigua i dissolvents orgànics, amb l'excepció dels hidrocarburs alifàtics. És un bon dissolvent d'alt punt d'ebullició per a èters i èsters de la cel·lulosa, clorur de polivinil i els seus copolímers, acetat de polivinil, poliacrilonitril, poliestirè, clorogomes, poliacrilats, resines cetòniques i fenòliques. No dissol el polietilè, el polipropilè, les resines urea-formol, la goma o les poliamides.

És un dissolvent important per dur a terme certes reaccions, ja que facilita l'acceleració de la velocitat de reacció, que cal controlar en el cas de reaccions exotèrmiques. És un irritant que penetra la pell fàcilment, i un potent tòxic hepàtic. Té efectes teratogènics que obliguen a prendre precaucions especials en el cas que hi hagi dones embarassades que hi estiguin exposades.

Com que és soluble en aigua en totes les proporcions, es pot recuperar suficientment de l'aire amb una absorció amb aigua. La recuperació en columna de fraccionament és bona, i encara millora operant a baixa pressió, però necessita un gran nombre de plats, o operar en dues columnes. Una alternativa pot ser la destil·lació azeotròpica amb toluè, a costa de més consum energètic. Cal controlar la hidròlisi de la dimetilformamida a àcid fòrmic i dimetilamina, la qual és molt més volàtil que la dimetilformamida i té una olor desagradable.

Per l'alta volatilitat i la baixa calor latent d'evaporació del diclorometil, aquest es pot emprar com a dissolvent d'extracció, amb un gran estalvi energètic. L'addició de NaCl encara fa l'extracció més efectiva. També hi ha la possibilitat de reduir prèviament la quantitat d'aigua per congelació. Totes les vies de recuperació impliquen una etapa de fraccionament i vigilar la hidròlisi de la dimetilformamida. La dimetilformamida recuperada pot ser emprada secundàriament en la dissolució de resines. Tant en aquesta aplicació com si s'empra com a dissolvent per a reaccions, com que és un bon dissolvent de sals halurs, s'ha de controlar la possible corrosió sobre els equips.

2.9.2. *Dimetilacetamida (DMA)*

Miscible amb aigua i dissolvents orgànics, té una bona capacitat dissolvent per a moltes resines i polímers. S'empra en la fabricació de fibres acríliques, pel·lícules i recobriments, i com a medi de reacció en síntesi orgànica.

La dimetilacetamida té propietats similars a la dimetilformamida, però és més estable en condicions àcides i molt més estable en condicions bàsiques. També forma azeòtrops i encara que és més cara que la dimetilformamida, la seva recuperació és més econòmica. Sovint el seu ús està relacionat amb la seva capacitat dissolvent de sals inorgàniques, com els halurs, que requereix emprar materials resistents a la corrosió i evitar que es produeixin resistències superficials a la transferència de calor.

2.9.3. *Piridina*

És un dels dissolvents més reactius i més cars. És una base relativament forta que reacciona fàcilment amb els àcids. És altament tòxica, s'ha de manipular acuradament i cal valorar si hi ha alternatives al seu ús. També és d'olor forta i desagradable, que es pot detectar a 1 ppm, molt per sota del VLA/*TLV*. L'olor s'elimina amb l'addició de petites quantitats d'àcid, però es recupera en l'aigua residual si es neutralitza.

Les sals de la piridina, sulfat i clorur en particular, són més solubles que la mateixa piridina. Aquesta propietat s'utilitza com a forma d'extreure-la d'altres dissolvents immiscibles amb aigua. La recuperació de la mescla azeotròpica amb aigua és complexa i cara energèticament. La destil·lació azeotròpica amb benzè presenta avantatges. En quantitats relativament petites, es pot considerar la recuperació amb resines de bescanvi iònic. Com és d'alt valor econòmic sòl ser convenient establir amb els subministradors un acord de recuperació.

2.9.4. *N-metilpirrolidona (NMP)*[11]

És miscible amb aigua i la majoria de dissolvents orgànics. És un bon dissolvent dels èters de cel·lulosa, molts plàstics, inclosos el poliestirè, el polièster i el PVC, copolímers de butadiè-acrilonitril, poliamides, poliacrilonitril, poliacrilats, copolímers de clorur de vinil, ceres, i resines epoxi. És un dissolvent excel·lent de molts recobriments, inclosos els poliuretans, les tintes d'impressió, les resines epoxi, els esmalts i les pintures de base aquosa. Redueix la viscositat de les pintures i en millora la mullabilitat. També s'utilitza en la indústria química i per a l'extracció d'hidrocarburs. Facilita l'eliminació de dipòsits de carbó cremat, i permet netejar dipòsits de carbó i olis pesants de motors. Irrita la pell i els ulls.

Té un alt punt d'inflamabilitat. S'evapora lentament i en processos semiaquosos pot necessitar esbandida posterior i assecatge. Es pot emprar en sistemes per immersió i d'ultrasons, sigui pur o en mescles amb tensioactius i altres dissolvents, o combinada en l'esbandida en processos semiaquosos. Molts olis són solubles només per damunt de 63 ºC. Després, si s'abaixa la temperatura, se separen del dissolvent, que pot ser recirculat, i l'oli reciclat.

---

[11] Bégin, D.; Gérin, M. *Rapport. La substitution des solvants par la N-méthyl-2-Pyrrolidone.* Université de Montréal, 1998.

2.9.5. *Acetonitril*

És un subproducte de la fabricació de l'acrilonitril. El seu preu està en funció de la producció d'aquest monòmer. És de toxicitat mitjana, i ataca els ulls. Sovint s'empra en mescles amb altres dissolvents.

En solucions aquoses de base forta s'hidrolitza en àcid acètic i amoníac. La deshidratació es pot fer amb clorur càlcic, gel de sílice o tamisos moleculars. Forma azeòtrops amb moltes substàncies orgàniques immiscibles amb aigua, inclosos els hidrocarburs alifàtics.

2.10. Altres dissolvents

2.10.1. *Dimetilsulfòxid (DMSO)*[12]

És un bon dissolvent de moltes substàncies inorgàniques i de polímers, com ara epoxi i uretans, amb l'excepció del poliestirè. Per tant, cal emprar juntes de tefló en els equips. És soluble en aigua i higroscòpic. És miscible amb la majoria de dissolvents excepte els hidrocarburs. Té un alt punt d'inflamabilitat. És útil com a decapant de pintures. S'evapora lentament i després de l'aplicació pot requerir esbandida amb aigua i assecatge.

És de baixa toxicitat però travessa la pell molt fàcilment, arrossegant qualsevol substància que porti dissolta. La precaució ha de ser més gran amb les dones embarassades. Si s'ingereix o s'absorbeix, es metabolitza internament amb una forta olor en la respiració, que també es pot detectar en les plantes de tractament biològic dels efluents.

És un dels dissolvents de més difícil recuperació i propens a incidents exotèrmics. Té un punt de congelació alt que requereix evitar bloqueigs en canonades i instal·lar un sistema d'escalfament. Com que és molt higroscòpic, cal evitar l'entrada d'aire humit en els emmagatzematges. Requereix destil·lació a baixa pressió per la seva inestabilitat a la temperatura d'ebullició. Pot reaccionar explosivament amb algunes substàncies.

2.10.2. *Metil solixans*

Són compostos volàtils relativament nous en el mercat dels dissolvents. Poden netejar moltes adherències orgàniques, i especialment silicones. Estan exempts de ser COV, són de poca olor i poca toxicitat, i no destrueixen la capa d'ozó, tot i que en ser inflamables s'han de manipular acuradament. Segons l'aplicació, el preu pot ser relativament alt.

---

[12] Bégin, D.; Lavoué, J.; Gérin, M. *Rapport. La substitution des solvants par le diméthylsulfoxyde*. Université de Montréal, 2001.

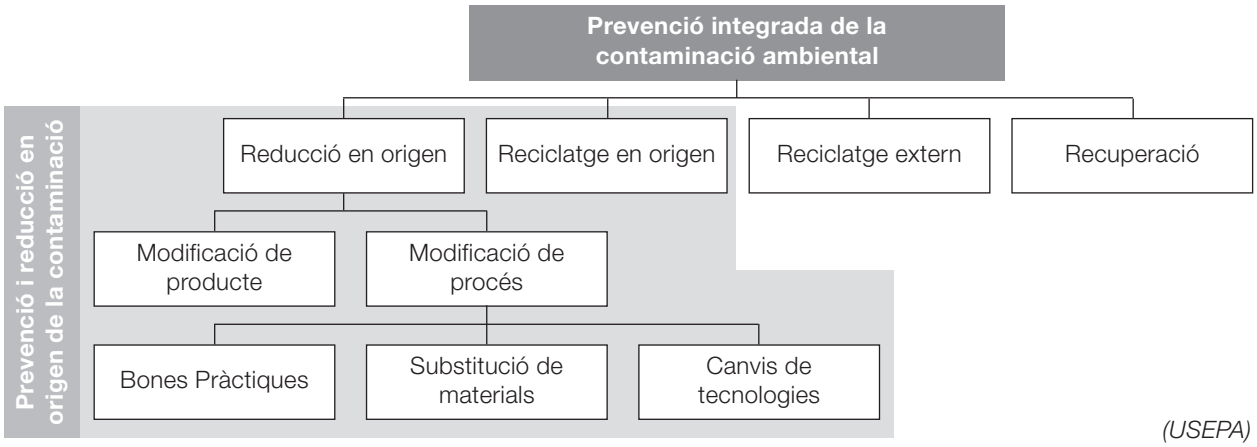
3 Prevenció en origen de la contaminació

3.1. Introducció

Al concepte de prevenció en origen de la contaminació s'inclouen les mesures destinades a evitar la generació de corrents residuals o, si no és possible, aconseguir reduir-ne la quantitat i/o la presència de substàncies perilloses o contaminants que continguin. Com en altres activitats, en el cas de l'ús de dissolvents, la millor manera de prevenir és aplicar mesures de minimització, és a dir, operacions de reducció i reciclatge en origen que permetin la disminució dels corrents residuals, en quantitat i/o en perillositat i amb un balanç mediambiental favorable, que són generats en un procés productiu.

La reducció en origen s'aconsegueix amb la implantació d'alternatives de modificació de procés, d'instal·lació, de procediment, de composició del producte i/o de substitució de matèries primeres que permetin disminuir la generació de corrents residuals en el procés productiu. El reciclatge en origen implica tornar a utilitzar un corrent residual com a matèria primera, en el mateix centre productiu on s'ha generat, ja sigui en el mateix procés o en un altre.

Quadre 3.1



(USEPA)

Hi ha diverses metodologies a l'abast per considerar com implantar l'estratègia de la prevenció en origen de la contaminació a l'ús dels dissolvents a la pròpia empresa:

—Amb la Diagnosi Ambiental d'Oportunitats de Minimització (DAOM)[13] es pot avaluar la possibilitat de minimitzar els residus i les emissions produïts o generats en l'ús dels dissolvents. La DAOM proporciona a l'empresa les dades suficients perquè pugui orientar la seva política cap a pràctiques i tecnologies més netes, que siguin tècnicament i econòmicament viables.

—Amb la implantació d'un Programa de Bones Pràctiques Ambientals[14]. Les Bones Pràctiques Ambientals (BPA) són un conjunt de formes correctes d'actuació del personal i de procediments de gestió i de control de les activitats industrials que afavoreixen la minimització de residus i d'emissions. Les BPA aconsegueixen introduir canvis en les actituds i el comportament que tenen, com a conseqüència, una millora de l'eficiència de l'empresa, del seu comportament ambiental i de la seva competitivitat.

Aquestes metodologies són eines que es poden incorporar als sistemes de gestió ambiental[15] que, en una dimensió o altra, apliquen les empreses per aconseguir els seus objectius ambientals. Dins el sistema de gestió, aquestes eines estableixen un ordre de preferència o escala jeràrquica d'actuació, en la qual la minimització, tal com s'ha descrit, és un objectiu prioritari.

Només després de l'aplicació de mesures preventives, s'han d'integrar en el sistema mesures complementàries de tractaments a final de línia, les quals, si encara són necessàries, s'hauran reduït a la mínima dimensió necessària.

Escala jeràrquica de la gestió ambiental

1. Reducció en origen
2. Reciclatge intern
3. Reciclatge i valorització material i/o energètica
4. Eliminació o disposició

3.2. Producció més Neta en la gestió dels dissolvents

Per a l'Agència Europea del Medi Ambient, la Producció més Neta (P+N) és una estratègia preventiva integrada i contínua per modificar els productes, processos i serveis a fi d'incrementar

[13] Departament de Medi Ambient. Generalitat de Catalunya. *DAOM: Diagnosi Ambiental d'Oportunitats de Minimització*. Manual d'ecogestió núm. 1, 1999.

[14] Departament de Medi Ambient. Generalitat de Catalunya. *Disseny i aplicació d'un Programa de Bones Pràctiques ambientals a la indústria*. Manual d'ecogestió núm. 3, 2000.

[15] Departament de Medi Ambient. Generalitat de Catalunya. *Guia pràctica per a la implantació d'un sistema de gestió ambiental.* Manual d'ecogestió núm. 2, 2000.

l'efectivitat, millorar el comportament ambiental i reduir els costos[16]. La Producció més Neta requereix que siguin considerades totes les fases del cicle de vida d'un producte o d'un procés, amb l'objectiu de prevenir o minimitzar el risc per als humans i per al medi ambient, a curt i llarg termini. L'èmfasi es posa tant en reduir el consum de recursos com en reduir la generació de corrents residuals.

La Producció més Neta es pot aconseguir:

- evitant o reduint la quantitat de residus produïts,
- emprant l'energia i els recursos eficientment,
- produint productes i serveis ambientalment més correctes,
- abaixant costos i millorant beneficis.

Els tractaments dels corrents residuals després del procés *(end of pipe)* pretenen eliminar o reduir els problemes dels corrents residuals originats en els processos en una etapa posterior, de manera externa al procés de fabricació en el qual s'han originat. Els tractaments poden disminuir el risc associat a un corrent residual, però consumeixen i desaprofiten recursos, i solen transferir la contaminació cap a un altre medi. En canvi, la Producció més Neta permet evitar o reduir la necessitat de tractar els corrents residuals; aquests tractaments s'han de veure com una forma ineficient de gestió dels recursos, tant materialment com econòmicament.

Per als dissolvents, la Producció més Neta[17] segueix marcant el camí de l'ecoeficiència[18], particularment per a la petita i mitjana empresa. En l'escala de preferències de gestió dels corrents residuals, la reducció en origen és la millor opció, seguida del reciclatge. Els tractaments a final de línia (*end of pipe*) solament són una opció que està per davant de la disposició controlada.

3.3. Metodologia per a la gestió de dissolvents

D'una manera més específica, també s'han desenvolupat metodologies ajustades a la gestió dels dissolvents, perfectament compatibles i solidàries amb les metodologies anteriors de millora de l'ecoeficiència del sistema empresarial.

Una metodologia apropiada permetrà que, un cop identificats els objectius o la qüestió que es vol resoldre, es puguin preparar plans d'acció adequats als objectius. Els objectius poden ser, per exemple, substituir un dissolvent per un altre per reduir els corrents residuals, millorar l'eficiència d'un procés, o ajustar-se als requeriments legislatius. Sempre serà necessari obtenir el suport explícit de la direcció per introduir canvis que afecten altres departaments i/o persones; altrament, les coses no arriben a port. Per això, la direcció ha de tenir clars la conveniència i l'interès d'introduir determinades millores.

La recollida d'informació bàsica ha de conduir a posar de manifest les oportunitats a curt i llarg termini i ajudar a convèncer la direcció de l'interès dels canvis en la gestió dels dissolvents. S'ha de designar la persona que estarà a càrrec de l'execució, i que ha de reunir les qualitats

---

[16] Agència Europea del Medi Ambient. [en línia] *Cleaner Production.* <http://service.eea.eu.int/envirowindows>.

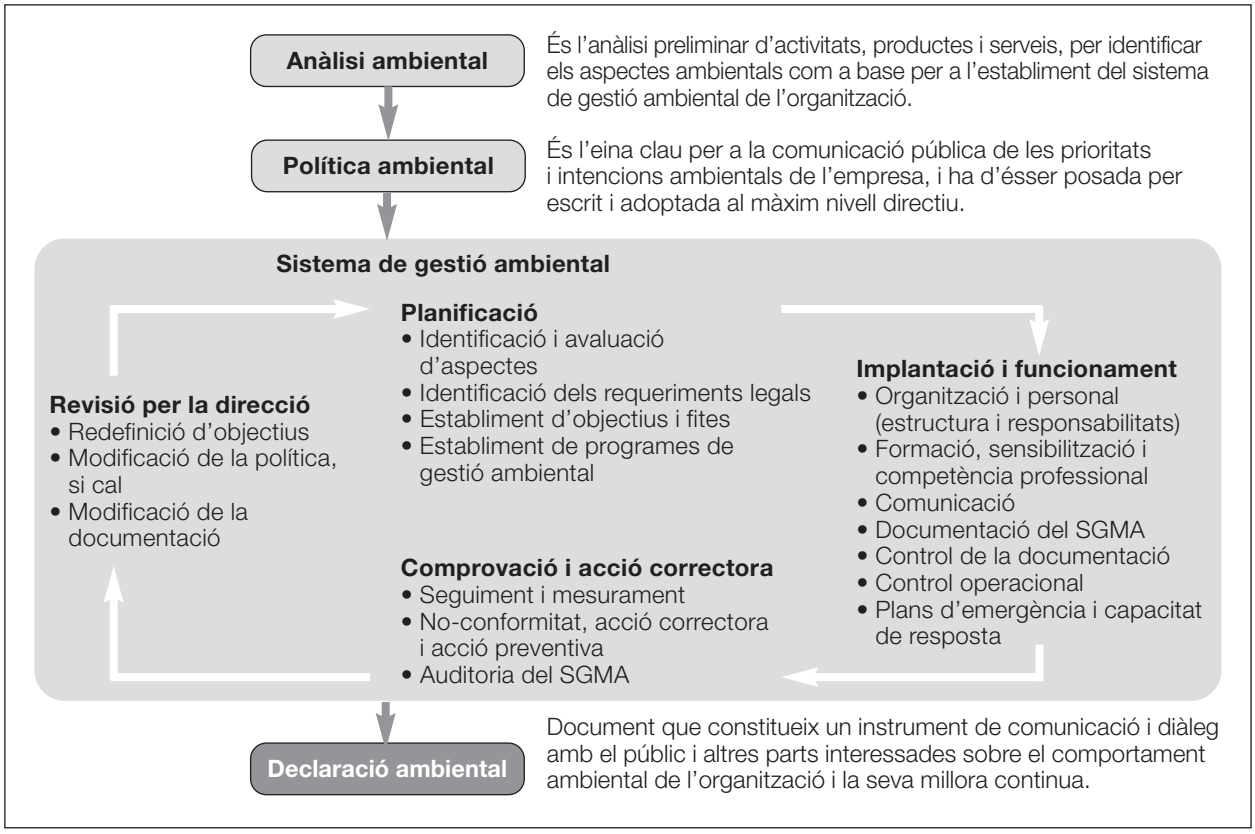
[17] PNUMA (UNEP). *Cleaner Production - Key Elements.* 2001.

[18] WBCSD. *Eco-efficiency. Creating More Value with Less Impact*. 2000.

requerides (coneixement de l'empresa, capacitat d'escoltar i prendre decisions objectives, convenciment del que fa i entusiasme), i quin equip participarà en els canvis, en funció de la dimensió de l'empresa, de forma permanent o ocasional, incloent-hi les funcions afectades: seguretat i higiene, medi ambient, producció, desenvolupament de productes, operacions, compres, etc. Així, es podrà formular el pla d'acció i dur-lo a terme amb garanties d'efectivitat.

Diversos precedents[19], més aviat aplicats a activitats en curs, pràcticament coincideixen en la següent metodologia per a la bona gestió dels dissolvents, compatible amb la incorporació al sistema de gestió ambiental (SGA), tant si es tracta d'un SGA propi, d'un sistema ISO 14000 certificat, o d'un EMAS verificat (Quadre 3.2).

Quadre 3.2. Sistema de gestió ambiental



[19] FILSKOV, P. [et al.]. *Substitutes for Hazardous Chemicals in the Workplace*. Boca Raton: CRC Press. Lewis Publ., 1996.
GOLDSCHMIDT, G. *An Analytical Approach for Reducing Workplace Health Hazards through Substitution*. American Industrial Hygiene Association Journal 54(1) (1993); p. 36-43.
HSE. *7 Steps to Successful Substitution of Hazardous Substances*. Sudbury (Regne Unit): United Kingdom Health and Safety Executive, HSE Books, 1994.

La seqüència d'etapes de gestió és la següent:

1. **Identificació i formulació precisa del problema**
   - Recollir dades de les substàncies o els productes i els efectes potencials i riscos implicats.
   - Identificar aquelles substàncies que es volen evitar per raons reglamentàries o altres.
   - Definir les raons per les quals es vol eliminar una substància particular en ús.
   - Definir per què aquesta substància està en ús actualment.
   - Determinar els efectes positius que aporta evitar-ne l'ús.
   - Determinar les necessitats que no cobreix el seu ús.
   - Identificar objectius qualitatius potencials, com ara eliminar un dissolvent específic.
   - Identificar objectius quantitatius potencials, com ara recuperar un 60% del dissolvent.

2. **Obtenció del compromís de l'alta direcció en els objectius**
   - Compliment de la legislació i la reglamentació.
   - Reducció del consum de matèries i de la producció de residus.
   - Reducció del risc per als operaris.
   - Reducció de la responsabilitat civil.
   - Benefici econòmic.

3. **Revisió inicial**
   - Revisar els registres disponibles, fer una revisió directa sobre el terreny i dialogar amb els operaris.
   - Obtenir dades de consums, emissions i residus.
   - Avaluar els costos implicats.
   - Identificar mancances de dades i àrees per millorar.
   - Fer balanços.
   - Avaluar els beneficis que es poden obtenir.

4. **Definir un pla d'acció**
   - Determinar qui és responsable de l'activitat.
   - Determinar qui col·laborarà i en quin grau de participació.
   - Donar autoritat suficient al coordinador.
   - Fer consultes amb proveïdors per actualitzar les possibilitats.
   - Fer consultes amb clients per possibles implicacions en la qualitat.
   - Dissenyar un pla d'acció amb objectius concrets.

5. **Recollir informació sobre el procés i les matèries primeres**
   - Revisar el disseny de procés.
   - Identificar entrades de dissolvents, consums i emissions, pèrdues, etc.
   - Fer l'inventari de corrents residuals.
   - Fer mesures addicionals d'entrades, sortides, i emissions.
   - Avaluar les tècniques d'aplicació dels dissolvents.
   - Elaborar balanços de matèries.

6. **Analitzar les dades i investigar problemes potencials**
   - Verificar si es compleixen les reglamentacions i els objectius.
   - Identificar les àrees en què es poden tenir pèrdues.
   - Identificar les causes potencials de les ineficiències (mitjançant brainstorming i consultes amb operaris).
   - Obtenir dades econòmiques de matèries, residus, valor de pèrdues, cost de disposició, etc.

7. **Proposar opcions de millores de procés, substitució i recuperació**
   - Generar opcions.
   - Revisar casos similars en la literatura tècnica, web, etc.
   - Obtenir informació i recomanacions de les agències del govern, els venedors, compradors i experts.
   - Comparar les opcions de millora amb les pràctiques existents sota tots els punts de vista.
   - Definir prioritats mitjançant una anàlisi del tipus cost-benefici.
   - Fer una avaluació, donant pesos relatius als criteris d'aplicació i puntuacions per a les diferents opcions.

8. **Pla d'acció**
   - Determinar accions que siguin prou ambicioses però viables.
   - Identificar obstacles potencials.
   - Programar les accions en el temps i definir els responsables de la seva execució.
   - Fer presentacions del pla d'acció.
   - Proposar incentius basats en les millores.
   - Aconseguir l'aprovació de la direcció.

9. **Fer assaigs**
   - Quan calgui, fer assaigs de laboratori.
   - Provar projectes pilot.

10. **Implantar la solució**
    - Implicar a tothom.
    - Preparar els detalls d'implantació de la solució.
    - Implantar de forma progressiva.
    - Fer un seguiment del progrés.

11. **Verificar l'eficàcia**
    - Informar de les millores reals aconseguides.
    - Analitzar la necessitat de canvis addicionals en equips o procediments.

3.4. Alternatives d'eliminació/reducció dels corrents residuals

Existeixen diverses vies d'eliminació o de reducció dels corrents residuals originats pels dissolvents emprats en la indústria, les quals descrites seguint la jerarquia d'opcions de gestió ambiental, poden incloure:

- **Per a les noves indústries,** dissenyar les instal·lacions de manera que augmenti l'efectivitat en l'ús dels dissolvents, com pot ser la dedicació exclusiva d'alguns equips a una activitat determinada, o l'aplicació de sistemes informatitzats que minimitzin el consum de dissolvents; millorar les recuperacions i recirculacions internes de dissolvents, i reduir les pèrdues designades com emissions difuses, per exemple, en juntes de vàlvules i bombes en els transvasaments, les càrregues i descàrregues de vehicles i els dipòsits.
- **En les instal·lacions existents** també es poden aplicar millores del mateix tipus que les anteriors, ja sigui aprofitant canvis necessaris que s'hagin d'aplicar per qualsevol altre motiu, com ara la substitució d'un equip obsolet; o, per exemple, que es pugui demostrar l'interès econòmic d'una millora que redueixi el consum de dissolvent; o que es vulgui reduir el risc i les responsabilitats associats a una activitat determinada.
- La introducció o millora de **Bones Pràctiques ambientals,** les quals sense implicar inversions, o amb inversions mínimes, produeixen efectes beneficiosos de tot tipus, com pot ser reduir la diversitat innecessària de dissolvents o gestionar els estocs racionalment.
- Redissenyar processos i productes **evitant** la necessitat d'aplicar dissolvents orgànics, com és el cas d'utilitzar pintures a l'aigua o neteges amb dissolvents de base aquosa (encara que sempre s'haurà d'avaluar l'impacte alternatiu que puguin originar sobre les aigües residuals), o com és l'ús de pintures en pols.
- **Reformular** buscant el dissolvent més adequat que permeti augmentar el contingut en sòlids, mantenint la viscositat d'aplicació.
- Redissenyar processos i productes per **substituir** els dissolvents orgànics problemàtics per altres dissolvents, tenint en compte particularment, a efectes reglamentaris, el potencial de formació fotoquímica d'ozó; o substituir-los per altres materials, com el diòxid de carboni supercrític, o per mescles menys impactants sobre la salut i el medi. Aquestes substitucions poden influir directament en la seva aplicació, per exemple, perquè s'ha afegit un corrector de viscositat, o perquè es faciliti la seva recirculació (dins el mateix procés) o el seu reciclatge intern (després d'un tractament en instal·lació de la mateixa empresa) o el reciclatge exterior (en instal·lació aliena).
- **Capturar** eficientment emissions significatives, per exemple, en la respiració de dipòsits, i combinar-ho amb tècniques apropiades de recuperació (adsorció, absorció, condensació), i/o establir sistemes de compensació de volums, com en la descàrrega de cisternes a dipòsits, mitjançant interconnexions de la fase vapor en paral·lel a la fase líquida transferida.
- **Reciclar** dissolvents, internament o externament, en general després d'aplicar un tractament per a alguna variant dels processos de destil·lació (però també amb l'ajut d'altres processos, com les extraccions o l'ús de membranes). Si el producte reciclat no pot ser emprat en el mateix ús d'origen, es pot **valoritzar materialment** si s'aplica en un ús menys exigent.

- Quan no es puguin aconseguir millores per les vies anteriors, es pot fer una **valorització energètica** dels residus de dissolvents orgànics, que en general tenen un alt poder calorífic, molt especialment en el cas dels dissolvents basats en hidrocarburs. D'aquesta manera, es substitueix la necessitat de processar altres combustibles.
- Finalment, i sempre que no hagi estat possible implantar les opcions anteriors, es poden aplicar tractaments destructius, com ara processos biològics en llits de torba o altres materials, que permetin **evitar l'emissió** de dissolvents no recuperables. Cal recordar que les restes de dissolvents, per exemple, en draps de neteja, sòls o aigües residuals, no solen ser més que situacions temporals i no un medi de disposició final, perquè els dissolvents poden acabar sent emesos a l'atmosfera per raó de la seva volatilitat.

  En tots els casos cal fer un seguiment de les **tecnologies emergents** que contínuament estan sent estudiades i experimentades per aportar noves solucions al problema dels corrents residuals derivats dels dissolvents.

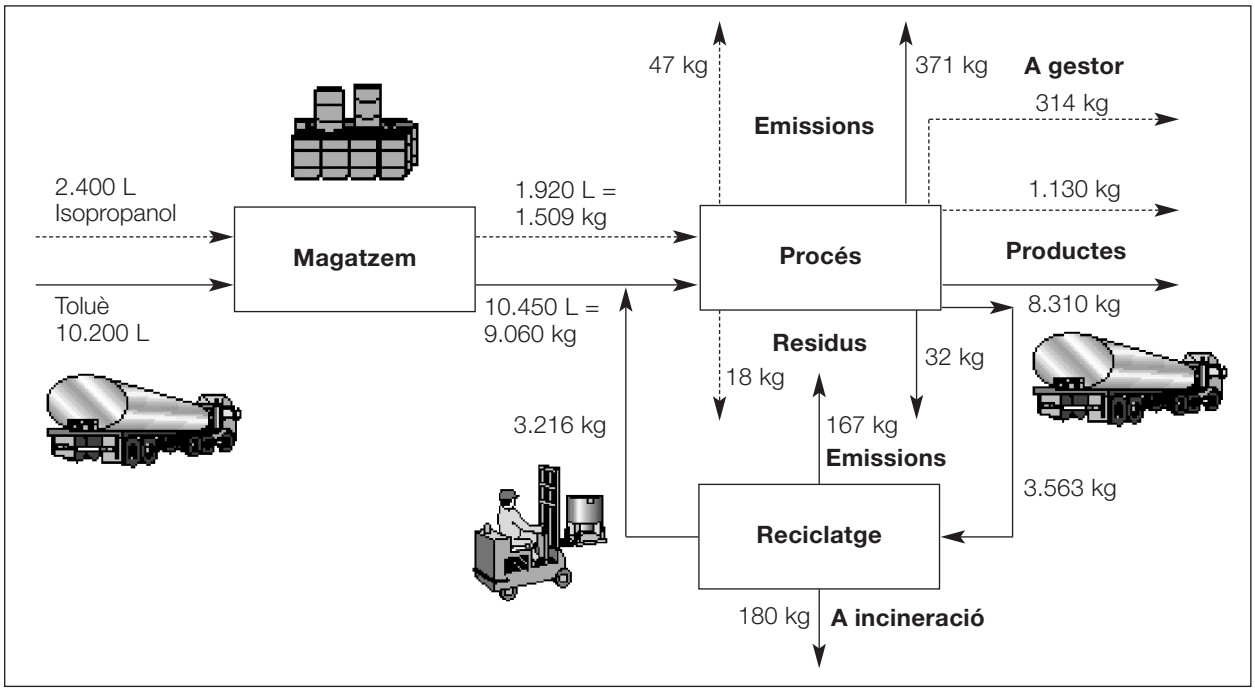
Aplicació de balanços de matèria

Una empresa consumeix isopropanol (massa específica de 786 kg/m^3) i toluè (massa específica de 867 kg/m^3). A l'inici de l'any els estocs que te són 320 litres d'isopropanol i 1.250 de toluè. Durant l'any s'han comprat a l'empresa 2.400 litres d'isopropanol i 10.200 de toluè. Al final de l'exercici els estocs respectius són de 800 litres i 1.000 litres. Els productes incorporen 1.130 kg d'isopropanol i 8.310 kg de toluè. Durant l'any s'han reciclat 4.110 litres de toluè, cosa que ha permès recuperar per a procés 3.710 litres, tot i que ha generat un residu, que s'ha enviat a incineració, de 600 kg, dels quals un 30% és toluè de difícil recuperació. Addicionalment, s'han entregat a un gestor autoritzat 400 litres d'isopropanol lleugerament contaminat, i s'han enviat a disposició 100 kg de residus contaminats amb un 18% en pes d'isopropanol i 400 kg de residus amb un 8% en pes de toluè.

Per establir el balanç s'analitzen, en primer lloc, els moviments de matèries primeres durant l'any, els consums i les entrades i sortides del procés.

Entrada d'isopropanol = (320 + 2.400 – 800) x 0,786 =1.509 kg
Sortida d'isopropanol en producte = 1.130 kg
Isopropanol a gestor = 400 x 0,786 = 314 kg
Consum d'isopropanol = 1.509 – 314 = 1.195 kg
Isopropanol en residus = 100 x 18/100 = 18 kg
Emissions a l'atmosfera d'isopropanol = 1.509 – 1.130 – 314 –18 = 47 kg

Entrada de toluè nou = (1.250 + 10.200 – 1.000) x 0,867 = 9.060 kg
Entrada de toluè reciclat = 3.710 x 0,867 = 3.216 kg
Entrada total de toluè a procés = 9.060 + 3.216 = 12.276 kg
Sortida de toluè en producte = 8.310 kg
Toluè en residus de procés = 400 x 8/100 = 32 kg
Toluè a reciclatge = 4.110 x 0,867 = 3.563 kg
Toluè de reciclatge a incineració = 600 x 30/100 = 180 kg
Emissions a l'atmosfera en el procés = 12.276 – 8.310 – 3.563 – 32 = 371 kg
Emissions a l'atmosfera en el reciclatge = 3.563 – 3.216 – 180 = 167 kg
Total d'emissions a l'atmosfera = 371 + 167 = 538 kg


47 kg
Emissions
371 kg
A gestor
314 kg
2.400 L
Isopropanol
Magatzem
1.920 L =
1.509 kg
Procés
1.130 kg
Productes
Toluè
10.200 L
10.450 L =
9.060 kg
8.310 kg
Residus
18 kg
32 kg
3.216 kg
167 kg
Emissions
3.563 kg
Reciclatge
180 kg
A incineració

4 Bones Pràctiques ambientals en la gestió dels dissolvents

4.1. Introducció

Les Bones Pràctiques ambientals **(BPA)** són el conjunt d'hàbits personals i col·lectius que fan que l'actuació de cadascuna de les persones que conformen una organització permeti realitzar una gestió ambiental correcta, que minimitzi l'impacte ambiental de l'activitat industrial. Amb una metodologia adequada, es pot personalitzar i aplicar per a cada indústria un programa específic de BPA[20].

En el cas dels dissolvents es poden definir igualment unes BPA específiques. Així, per exemple, l'European Solvents Industry Group (ESIG)[21] ha preparat un decàleg simple de BPA per manipular dissolvents:

1. Conèixer els dissolvents en ús i comprendre les seves propietats. Aquest coneixement es pot obtenir fàcilment a partir de les fitxes de seguretat que els subministradors han de facilitar amb cada producte.
2. Eliminar les fonts d'ignició (inclòs fumar), introduir sistemes segurs de treball, fer una bona selecció d'equips, evitar la formació de corrents electrostàtics mitjançant l'ús d'equips apropiats i connexions de terra.
3. Assegurar una bona ventilació dels locals treballant en espais oberts (mantenir les portes i finestres obertes).
4. Treballar a temperatures ambient.
5. Donar informació i instruccions i formar a totes les persones que manipulin dissolvents.
6. Informar de tots els incidents, per exemple, de fuites, i facilitar estris de neteja i punts de disposició, així com fer un seguiment de la seva correcció.
7. Proveir solucions de contenció secundària, i emprar bidons, dipòsits, etc. amb més capacitat de la teòricament necessària.
8. Prendre precaucions especials en la càrrega i descàrrega de vehicles i contenidors.
9. Desenvolupar un pla d'emergència breu i clar.
10. Considerar solucions d'inertització d'emmagatzematges com l'ús d'atmosferes de nitrogen.

[20] Departament de Medi Ambient. Generalitat de Catalunya. *Disseny i aplicació d'un Programa de Bones Pràctiques ambientals a la indústria*. Manual d'ecogestió núm. 3.

[21] ESIG. *Save Working with Industrial Solvents.* Best Practice Guidelines núm. 4, 2003.

Les BPA permeten reduir els corrents residuals i aconseguir estalvis en el consum de dissolvents. Moltes es poden posar en pràctica immediatament. En general, no impliquen inversions, o en tot cas són inversions d'ordre menor, de fàcil recuperació econòmica, per després millorar la competitivitat del procés. De vegades permeten evitar la instal·lació de sistemes de tractament més complexos i cars, o permeten donar solucions fàcils a qüestions imposades per la reglamentació[22].

Les BPA referides a dissolvents es poden aplicar al llarg de tot el procés, des de la recepció dels dissolvents, passant per l'emmagatzematge, la manipulació i l'ús, incloses les operacions de neteja, fins a la recuperació i la disposició. Tot seguit, es donen un conjunt de possibles BPA per a diferents activitats, les quals s'han de completar amb les que cada empresa defineixi, fins a confeccionar el seu propi llistat de BPA, ajustat a les circumstàncies específiques de producció.

4.2. Selecció de dissolvents

La selecció dels dissolvents que una empresa utilitzarà dins del seu procés de producció es fa destriant entre les possibles opcions, dins d'un marc regulador i seguint criteris empresarials típics. Tant si es tracta d'una primera selecció com de trobar un substitut per a un dissolvent en ús, gairebé sempre es disposa de diverses alternatives que cal avaluar.

En el marc regulador i empresarial, els factors crítics a considerar són els següents:

- La propietat dels dissolvents.
- La viabilitat i eficiència de la tècnica d'aplicació.
- L'economia del sistema.
- La higiene i seguretat dels treballadors.
- La protecció ambiental de l'entorn.

La selecció del dissolvent depèn, en primer lloc, de l'aplicació que se li vulgui donar. Per tant, els criteris de selecció tindran un pes molt diferent en funció que aquesta aplicació sigui per a neteja, l'aportació com a ingredient del producte, com a medi de reacció o medi d'extracció, o qualsevol altre objectiu específic. En tots els casos, però, es tenen en compte, en certa mesura, els factors següents:

- La interacció del dissolvent amb els altres materials o substàncies, el substrat, els codissolvents, i/o la presència de sòlids i líquids d'esbandida en les neteges.
- La volatilitat mesurada pel punt d'ebullició, la pressió de vapor, i/o la velocitat d'evaporació.
- Les propietats relacionades amb la seguretat, com és la inflamabilitat.
- Les característiques higièniques.

[22] ENVIROWISE. *GG413 Reducing solvent use by good housekeeping.* 2003.
SMALLWOOD, I. McN. *Solvent Recovery Handbook*. 2a ed. Oxford: Blackwell Science, CRC Press, 2002.

- El cost.
- L'adaptabilitat als equips d'aplicació disponibles.
- Les possibilitats de recuperació, tractament i/o disposició del rebuig.
- La disponibilitat en el mercat.

Pel que fa a les instal·lacions en les quals s'han de rebre i operar els dissolvents, es consideren criteris primaris de selecció:

- La disponibilitat i adaptabilitat al dissolvent.
- La capacitat més adequada.
- L'eficiència que s'aconsegueixi en l'ús dels dissolvents, i/o líquids d'esbandida en les neteges.
- La incorporació de pretractaments que millorin l'eficiència del tractament principal.
- La incorporació de sistemes de recuperació i reciclatge.

4.3. BPA en documentació i procediments

El concepte de bones pràctiques s'ha d'engegar des de l'alta direcció i ha d'arribar a tots els nivells de l'empresa perquè sigui adoptat d'una manera efectiva. Aquesta comunicació entre nivells ha d'estar formalment expressada en la documentació que flueix en les dues direccions, però especialment en la documentació que serveix de suport per comunicar quines són les bones pràctiques i els bons procediments operatius en la manipulació i l'ús dels dissolvents. Aquesta documentació inclou:

- Fitxes de seguretat i informació tècnica addicional lliurada pels subministradors de dissolvents com a fonts útils d'informació sobre les característiques dels dissolvents, i sobre el comportament i les precaucions que cal observar en el seu ús, manipulació i emmagatzematge.
- Procediments operatius que expliquen clarament com s'han d'utilitzar els equips i les instal·lacions en què s'apliquen els dissolvents.
- Manuals de procés que descriuen les condicions d'operació, amb les mesures apropiades d'higiene i seguretat, que s'han d'observar per conduir les operacions que impliquen l'ús de dissolvents.

4.4. BPA en la formació i protecció del personal

Perquè el personal es trobi implicat i contribueixi amb èxit en les polítiques de prevenció de la contaminació, és important assegurar que coneixen les seves responsabilitats en l'aplicació de les BPA, que han rebut la formació adequada, i coneixen els beneficis de tot tipus que resulten d'aplicar les BPA en el cas dels dissolvents, inclosos els referents a la seva salut i seguretat. Així doncs, la seva preparació inclou:

- Formació i pràctica en la manipulació, els transvasaments en particular, les operacions dels equips, i les aplicacions en neteges dels dissolvents.
- Formació i pràctica en el manteniment de les instal·lacions, amb una especial atenció a les precaucions que s'han d'observar abans d'entrar en recipients que han contingut dissolvents, i en les activitats amb foc (soldadures) i alta energia (camps elèctrics).
- Assegurar la comunicació fluïda entre supervisors i operadors, en els dos sentits.
- Formació i pràctica en emergències.
- Formació i pràctica en l'ús d'equips de protecció personal: vestits, màscares, ulleres, guants, dutxes, rentaulls.
- Precaucions a l'hora d'adoptar una ventilació suficient de les àrees amb presència de gasos tòxics, i també en el cas de presència de gasos d'inertització, que s'apliquen com a mesura de seguretat però que no són respirables.
- Vigilància de les condicions físiques dels operadors, en particular la visió, i control sanitari general, amb anàlisis de sang i orina periòdiques i ocasionals.
- Precaució específica en el cas possible que hi hagi dones embarassades en contacte amb dissolvents d'efectes teratogènics.
- Control de begudes alcohòliques que poden potenciar certs efectes tòxics.

Per estimular l'interès del personal es pot considerar fer cursets periòdics per renovar els hàbits, i introduir elements de motivació que poden incloure:

- Donar premis en funció dels resultats.
- Penjar cartells ben visibles com a recordatori de les BPA.
- Recollir idees mitjançant bústies, etc.

4.5. BPA en el disseny de les instal·lacions

Tant en el disseny de noves instal·lacions com en les adaptacions i introduccions de millores, s'han de seguir els codis i les normes corresponents, però també cal aplicar criteris de disseny que facilitin les BPA en les operacions i el manteniment, i assegurin la protecció del personal i de les instal·lacions, així com de l'entorn de la planta. En el cas dels dissolvents es poden esmentar (no exclusivament) com a BPA en el disseny:

- En la implantació, establir separacions adequades entre unitats i entre equips, dipòsits, etc.
- Garantir la bona accessibilitat per carrers i passadissos interns, per a la construcció, les operacions i el manteniment dels equips.
- Establir accessos adequats a la planta i les zones d'aparcament per a les cisternes.
- Quan sigui possible, fer un sistema de distribució de dissolvents per canonada per evitar les distribucions manuals.
- Dissenyar les canonades seguint les especificacions apropiades d'enginyeria: amb material resistent als dissolvents; preferentment sense soterrar per evitar corrosions i facilitar-

ne la inspecció; situades en posicions en què no puguin patir accidents, per exemple, quan es maniobren carretons; i considerar la possible necessitat d'escalfament per evitar congelacions o disminuir la viscositat del dissolvent.

- Dissenyar els dipòsits seguint les especificacions apropiades d'enginyeria, materials, escalfament, etc., deixar en els dipòsits un volum addicional per permetre l'expansió dels líquids orgànics, i incloure sobreeixidor i sistema de respiració.
- Situar els emmagatzematges centralitzats, amb separació de substàncies inflamables, no inflamables, i entre substàncies incompatibles.
- Situar l'emmagatzematge de dissolvents en espai obert, sempre que sigui possible; i quan sigui en una zona coberta, cal que aquesta estigui feta amb materials lleugers i costats oberts. Si el dipòsit és soterrat, ha de tenir una contenció secundària i un mitjà de detecció de fuites; si és un emmagatzematge interior, els materials de la construcció han de ser resistents al foc i el local ha d'estar dotat de ventilació, en especial atenció a les zones baixes on s'acumulen vapors.
- Especificar materials de construcció i ignifugació apropiats. Considerar la substitució de dipòsits d'acer al carbó per acer inoxidable. Els dissolvents clorats, en general, no poden anar en recipients de material plàstic. Així mateix, els recipients de plàstic tampoc són recomanables per a productes inflamables (excepte que estiguin especialment dissenyats per aquests).
- Pintar les cisternes de colors clars per protegir-les d'escalfaments causats per la radiació solar; i pintar una identificació clara del contingut.
- Dotar els sistemes de transvasament de cisterna a dipòsits amb un retorn dels vapors desplaçats.
- En les zones d'emmagatzematge en dipòsits, s'han de fer sistemes de contenció secundària, dimensionats amb criteris apropiats.
- Adoptar un sistema d'identificació fàcil de canonades i emmagatzematges de dissolvents.
- Impermeabilitzar les àrees amb dissolvents amb mitjans per retenir vessaments i fuites.
- Especificar equips elèctrics de seguretat apropiada a la zona.
- Aterrar les instal·lacions per a la descàrrega dels corrents electrostàtics.
- Verificar el bon disseny del sistema contraincendis.

4.6. BPA en la compra de dissolvents

Les compres s'han d'orientar cap a alternatives basades en productes sense o amb baix contingut de dissolvents. Quan no queda més remei que emprar dissolvents orgànics, també existeixen alternatives disponibles en els diferents sectors industrials. El departament de subministraments o compres ha d'assegurar el diàleg entre el personal apropiat de l'empresa i els subministradors de dissolvents, per analitzar quines són les alternatives que permeten avançar en la prevenció en origen i que es poden aplicar a costos raonables.

En tots els casos, els subministradors dels dissolvents han de donar informació sobre els riscos associats, especialment si són mescles lliurades amb noms comercials que no permeten una identificació directa dels components. Aquesta informació ha d'incloure instruccions per fer-ne un ús de forma segura, s'ha d'acompanyar el producte de fitxes de seguretat i etiquetar correctament els lliuraments.

Algunes BPA que es poden considerar en les adquisicions de dissolvents són les següents:

- Ajustar les comandes a les necessitats, i evitar, d'aquesta manera, excedents de dissolvents encara que puguin ser gratuïts, però que poden convertir-se després en residus per no ser necessaris o per envelliment.
- Per contra, si se'n necessita una quantitat important, la compra a l'engròs pot reduir els costos i els residus en forma d'envasos.
- Sempre que sigui possible, practicar el *just in time* (JIT).
- Aplicar la política de rotació d'inventaris, seguint el sistema FIFO (*first in, first out*).
- Revisar, seguint els procediments adequats, la qualitat del producte en el moment de la recepció.

4.7. BPA en la recepció de dissolvents i transvasaments

L'àrea de recepció (i de lliurament) de dissolvents ha de tenir un sòl correcte, impermeable, lliure d'obstacles i amb algun mecanisme de contenció secundària de líquids, amb la possibilitat de recollida de fuites i vessaments sense barreges; no ha de tenir drenatges comuns amb altres líquids, l'aigua en particular, i cal que disposi de retolacions clares dels punts de connexió. Com a BPA es pot incloure que:

- L'acceptació l'ha de fer personal format en la manipulació de dissolvents i cal que sigui supervisada per algú que hagi estat format adequadament.
- Cal inspeccionar la correcció dels transports externs i propis que tenen accés a la zona de transvasament.
- No s'han d'acceptar contenidors que presenten defectes físics sense reparar, parts metàl·liques amb corrosions importants, esquerdes en dipòsits de plàstic, etc.
- Tampoc s'han d'acceptar paletes de suport (de bidons, etc.) en males condicions.
- És convenient disposar de bàscules per verificar pesos, i aplicar doble pesada abans i després de la descàrrega, que haurà de ser equivalent a la facturació (per doble pesada es poden fer valoracions de les pèrdues associades al buidatge de bidons, contenidors i cisternes).
- Cal verificar l'estat dels indicadors de nivell i les alarmes en els dipòsits de recepció.
- Abans de descarregar cap a dipòsits, cal assegurar-se que aquests tenen cabuda suficient per a la càrrega.
- Cal verificar que les mànegues i connexions poden suportar les pressions, temperatures i característiques (corrosivitat, etc.) dels dissolvents recepcionats.
- S'han d'utilitzar preferentment bombes fixes amb vàlvules antiretorn per als transvasaments.
- Cal verificar que no hi ha fuites durant l'operació de descàrrega, o que, en tot cas, queden dins l'àrea de contenció, i que, si és necessari, es podrà bloquejar el transvasament.

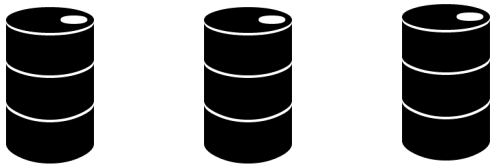
- Preferentment cal connectar els dipòsits amb un sistema de retorn de vapors per reduir les emissions.
- Altrament, caldria disposar de sistemes de recuperació dels vapors desplaçats durant l'ompliment dels dipòsits.
- Sempre que sigui possible, s'ha d'establir un sistema que permeti el retorn dels bidons, contenidors, etc. als subministradors.

4.8. BPA en els magatzems de dissolvents

Les àrees d'emmagatzematge de dissolvents han d'estar en zones segures, apartades de vies de molt de trànsit o amb possibilitat d'accidents, i lluny de zones de foc o altes temperatures. Alguns dissolvents necessiten atenció especial per minimitzar el risc d'incendi i d'explosió.

Les condicions correctes dels magatzems amb dipòsits fixos s'apliquen en el disseny de la instal·lació, però molts dissolvents són manipulats en bidons o contenidors transportables. Especialment si es tracta de magatzems de dissolvents a l'interior dels edificis, l'àrea ha d'estar ben ventilada i ha de tenir condicions de seguretat intrínseca. Addicionalment, són BPA les mesures següents:

- Centralitzar l'emmagatzematge de bidons i contenidors per mitjà d'un registre de tipus de dissolvent i quantitats en estoc, i anotar-ne els moviments.
- Considerar la conservació dels bidons emmagatzemats en paletes, malgrat ser de fusta (combustible) si cal evitar la corrosió del fons per aigua, a fi de minimitzar el risc en els desplaçaments amb toros elevadors, i moure'ls més fàcilment en cas d'emergència.
- Mantenir els bidons en ús en posició vertical per reduir la possibilitat de vessaments, i, si estan en posició horitzontal apilada, limitar l'alçada i situar els taps de buidatge en la posició més elevada de la tapadora (posició a les 12 hores).



- Els bidons, contenidors, etc. han d'estar ben etiquetats i ser de fàcil identificació.
- No transportar els bidons als punts de consum fent-los rodar. Quan es transporti un bidó en un toro elevador, cal assegurar-ne l'estabilitat amb tenalla abraçadora o altres mitjans apropiats.
- Fer valoracions periòdiques, i que coincideixin amb inventaris anuals, de consums, vessaments i altres pèrdues en l'àrea de magatzems.
- Utilitzar envasos metàl·lics per emmagatzemar productes inflamables amb la corresponent descàrrega a terra durant la manipulació.

4.9. BPA en les operacions i el manteniment

Per a totes les operacions s'ha de disposar d'instruccions i procediments redactats de forma clara i que siguin de fàcil comprensió per part del personal operador. També cal disposar d'informació en forma de fitxes de seguretat, formularis per a permisos de treball amb foc i altres operacions de risc; i sobre els procediments d'emergència. De manera general, el personal ha de fer inspeccions diàries o periòdiques, segons les instruccions, dels sistemes de seguretat, els instruments, etc. i informar de les fuites, les corrosions en equips, etc. observades.

Moltes de les BPA seran específiques per al tipus de procés de què es tracti, però es poden formular unes BPA de tipus general referents a l'ús de dissolvents, que inclouen:

- En les zones de procés, conservar el mínim estoc possible de dissolvents.
- Retornar els excedents no consumits al magatzem per evitar-ne usos inadequats i incidències.
- No buidar els bidons per decantació quan estan plens per evitar vessaments en inclinar-los. Cal buidar-los amb bomba, mànega i tub submergit que aspiri del fons del bidó.
- Evitar esquitxades en abocar dissolvents en recipients oberts. Preferentment, cal transferir el dissolvent amb tub submergit que arribi al fons del recipient. Altrament, s'ha de fer ús d'embuts adequats. En cas de no ser possible, dirigir les esquitxades directament sobre la paret dels recipients.
- Buidar el més completament possible els bidons i contenidors abans de la seva restitució.
- Conservar els bidons tapats i lluny de fonts de calor i de corrents d'aire per evitar evaporacions.
- Quan es barregin dissolvents, emplenar primer amb el dissolvent menys volàtil per reduir pèrdues, exceptuant que per d'altres raons com el risc de descàrrega d'electricitat estàtica no indiqui el contrari.
- Fer valoracions periòdiques i que coincideixin amb inventaris anuals de consums, vessaments i altres pèrdues en l'àrea de procés.
- Mantenir una bona ventilació de les àrees interiors de treball.
- A més dels procediments de procés, s'ha de disposar de procediments de neteja general i, en particular, dels bidons, contenidors, etc.

El manteniment, extensiu a totes les àrees on es mouen dissolvents, implica corregir els problemes i mantenir en bones condicions l'estat dels equips mecànics i elèctrics, els elements de seguretat, instruments i alarmes, i també, entre altres BPA, cal:

- Establir programes de manteniment preventius.
- Fer un manteniment dels aterraments de corrents electrostàtics.
- Mantenir els dipòsits ben pintats amb colors clars per evitar l'escalfament derivat de la radiació solar.
- Mantenir especialment en condicions correctes les alarmes de detecció de funcionament dels equips de recuperació de dissolvents, que altrament, amb l'aturada, podrien ocasionar emissions nocives a l'exterior.
- Evitar sempre que sigui possible l'utilització de peces o eines de ferro, ja que el contacte entre elles poden provocar espurnes.

4.10. BPA en les neteges

Sovint les neteges es fan emprant unes quantitats innecessàries de dissolvent. En molts casos, aquestes quantitats es poden reduir. En altres casos, cal pensar a substituir els dissolvents emprats per altres menys contaminants, i fins i tot evitar la necessitat de fer neteges. Són BPA de caràcter general en neteges:

- Sempre que sigui possible, tenir equips dedicats a una sola aplicació per evitar neteges entre càrregues o usos amb matèries diferents.
- Revisar l'ús de dissolvents alternatius menys contaminants, amb continguts inferiors de COV, passar a dissolvents de tipus aquós, o, alternativament, emprar agents desgreixants d'origen vegetal.
- Aplicar la quantitat mínima necessària de dissolvent.
- Emprar dosificadors en esprai de dissolvent per projectar sobre superfícies.
- En neteges seqüencials, per etapes, aplicar el dissolvent verge solament en la darrera etapa, i reutilitzar el dissolvent brut per a les primeres etapes de neteja.
- Eliminar les incrustacions sòlides tan aviat com sigui possible abans de l'enduriment, i en tot cas rascant primer per evitar un ús excessiu de dissolvent.
- Preferentment, netejar els sòls i les superfícies en general amb aigua i detergent i, en cas de presència de gruixos de sòlids, aplicar primer mètodes mecànics (rascletes, aigua a pressió).
- Per a les canonades, emprar sistemes de neteja mecànics *(pigs)* preferentment.
- Netejar i desgreixar en receptacles tancats, amb captacions d'emissions, per reduir les pèrdues per evaporació.

4.11. BPA en la gestió dels corrents residuals

Els corrents residuals han d'estar tan ben controlats com els productes, s'han d'aplicar mètodes de gestió similars, amb els mateixos sistemes de registres i control d'incidències. També s'han d'aplicar les mateixes BPA a les instal·lacions corresponents i a la seva operació. Com a BPA, s'inclouen:

- Segregar els corrents residuals abans de decidir el sistema de gestió.
- Emmagatzemar els corrents residuals convenientment i evitar que es barregin amb aigua o pols per facilitar-ne la recuperació.
- Mantenir els contenidors de residus tancats i en bon estat.
- Etiquetar correctament els contenidors.
- Registrar els moviments i mantenir completa la documentació relativa als corrents residuals, particularment quan la gestió implica un gestor extern.
- Considerar la possibilitat de fer recuperacions i reciclatges internament.
- En casos de reciclatge fàcil, considerar l'adquisició d'un destil·lador.

4.12. BPA en els controls de matèries

Les mesures, directament sobre les matèries, són el complement necessari per assegurar, al mateix temps que la qualitat dels processos i dels productes, que només s'estan transferint les substàncies (dissolvents) i la quantitat correctament assumides entre unitats o a l'exterior de la planta, inclosos els corrents residuals. Les BPA, per tant, també afecten als laboratoris i les accions de control. Entre altres BPA, s'inclouen:

- Dotar els laboratoris amb un equipament mínim necessari per a les seves funcions.
- Dotar al laboratori de metodologia i personal preparat per al control de qualitat en la recepció i el lliurament de matèries.
- Disposar d'especificacions per a controls de dissolvents verges i de dissolvents recuperats.
- Disposar de procediments de mostreig apropiats.
- Realitzar procediments de conservació de mostres i de disposició, sempre que sigui possible amb retorn al punt d'origen un cop acabada la seva funció.
- Realitzar procediments d'assaig d'acceptació de dissolvents.
- Establir estàndards de qualitat de neteges amb dissolvents, i un protocol d'acceptació de nous dissolvents menys o gens contaminants.

5 Neteges

5.1. Neteges amb dissolvents

5.1.1. *Objectius de les neteges*

Les neteges són una de les operacions auxiliars més comuns a tots els sectors productius. La necessitat de les neteges es presenta en certs punts de la línia de producció, perquè els materials i els equips en els quals s'emmagatzemen i transformen els materials presenten a la seva superfície adherències, substàncies o partícules indesitjables per a la destinació que es vol donar al substrat, i que s'han d'eliminar. Aquestes adherències poden estar presents sobre el substrat (taula 5.1) perquè li han donat protecció temporal (olis i greixos), com a restes d'una dedicació anterior del substrat (restes de pintura, restes de l'ús anterior d'un reactor químic, restes de tinta, etc.), o per acció de l'entorn (brutícia adherida, corrosió).

L'objectiu perseguit amb la neteja és aconseguir el nivell de qualitat (de netedat) requerit del substrat i deixar-lo preparat per a l'etapa posterior del procés de producció o de consum. Els requeriments de netedat han de respondre a objectius tan diversos com poden ser aplicar una capa de recobriment, utilitzar el reactor per a una síntesi diferent, o oferir un aspecte visual correcte.

Les activitats de neteja són, alhora que netegen, l'origen de corrents residuals que poden ser molt significatius en quantitat i en composició. Per tant, s'ha de considerar l'operació de neteja com una part potencialment significativa dins tot el conjunt de consums de dissolvents i altres recursos, i de la generació de corrents residuals.

Els corrents residuals que s'originen en l'operació de neteja inclouen:

- Els agents de neteja gastats i contaminants, siguin draps o raspalls, dissolvents, productes químics, o suspensions exhaurides.
- Emissions de COV i partícules.
- Aigües residuals que arrosseguen components propis dels agents de neteja o arrencats i dissolts des de les superfícies netejades.

Conjuntament amb els criteris d'eficiència i cost, l'empresari ha de prendre decisions dins del marc dels requeriments ambientals. Abans de decidir un procés de neteja més o menys

complex, s'assumeix que s'ha verificat la necessitat de la neteja; i que, per exemple, no és suficient passar un drap sec per damunt de la superfície, o bé que una neteja simplement amb aigua no soluciona el problema. El criteri inicial en **l'elecció del dissolvent** passa per aplicar la regla general que "el que és semblant dissol allò semblant". Així, els greixos de naturalesa orgànica es dissolen millor amb dissolvents orgànics, lipòfils, de naturalesa no polar. L'aigua, com a dissolvent iònic, pot dissoldre molt bé algunes brutícies afins, però per si sola no actua sobre els olis i greixos. L'experiència, però, mostra que s'aconsegueix l'efecte buscat si l'aigua s'ajuda amb agents tensioactius i mullants. Una formulació adequada de base aquosa pot arribar també a eliminar partícules insolubles adherides a la superfície.

Taula 5.1. Tipus i origen de contaminants superficials

Contaminant	Origen
Òxids	Corrosió, oxidació
Incrustacions	Incrustacions d'aigües dures
Olis i greixos	Protecció a la corrosió Lubricants i fluid hidràulics Tractaments tèrmics
Olis, greixos i partícules metàl·liques	Conformació, premsatge de metalls Tornejament, fressatge, etc. Poliment Mecanització, tall
Pintura	Protecció de superfícies
Tintes	Identificacions
Humitat	Condensacions, mullat
Ditades	Manipulació manual
Partícules	Pols ambiental Dipòsit carbonós de cocció
Flux	Soldadura

L'**elecció del procediment** de neteja té també un interès ambiental i econòmic, perquè si les neteges no es fan amb les millors pràctiques i aplicant les millors tecnologies, possiblement s'està incorrent en:

- Consums d'energia excessius.
- Ús excessiu de mà d'obra.
- Condicions de treball inadequades.
- Qualitat insuficient del producte.
- Costos per damunt dels raonables.

Per adoptar una tècnica adequada de neteja, en la diagnosi s'han de tenir en compte diversos factors que afecten la neteja, particularment:

- La composició i les característiques de l'adherència que es vol eliminar.
- La complexitat de la superfície.
- El material del substrat.
- Les disponibilitats d'agents, estris i equipaments de neteja.

Bones Pràctiques generals en les neteges

Independentment de la tècnica de neteja adoptada, serà recomanable aplicar bones pràctiques de caràcter preventiu que afecten la necessitat o la dimensió de les neteges, i el reciclatge dels dissolvents, com poden ser:

- Possibles canvis en el procés de producció que evitin la necessitat de netejar entre dues etapes del procés.
- Millores en les manipulacions que evitin l'embrutiment.
- Aplicació de mesures de protecció temporal, com ara embolcalls, que preservin l'embrutiment entre etapes.
- Ús de recintes o contenidors ben aïllats que previnguin l'accés de pols o altres contaminants.
- Realitzar operacions que originen pols o altres contaminants en cambres o recintes tancats per evitar-ne la dispersió.
- Aplicar proteccions superficials (olis, greixos) de més fàcil eliminació o adsorbents (gel de sílice per assecar) que evitin l'origen del problema (corrosió).
- Analitzar amb els subministradors de peces, planxes metàl·liques o altres substrats, la manera més convenient de protegir els lliuraments.
- Escollir els dissolvents menys problemàtics, en el menor nombre possible i estandarditzar-los per a tota l'empresa.
- Segregar els dissolvents usats i limitar la contaminació a un nivell que faciliti el reciclatge.

Per introduir millores en les pràctiques ambientals i adoptar les millors tècniques disponibles, es pot començar per una diagnosi en la qual, després d'assegurar les imposicions del marc legislatiu, es qüestionin, entre altres:

- les raons que motiven la neteja; la necessitat i la qualitat requerida;
- com podrien reduir-se la quantitat i les característiques adverses de l'agent de neteja en ús;
- quins són els agents alternatius disponibles i compatibles amb el substrat;
- com podria reduir-se la freqüència de les neteges;
- com intervenen els diversos factors en el cost total de l'operació.

En l'anàlisi econòmica que pugui donar suport a la introducció de millores, hi entren les inversions en equipament i les mesures de seguretat i higiene, el cost de l'agent netejador, la quantitat i qualitat del personal operatiu, la possibilitat de reciclatge i el cost de disposició dels corrents residuals que es generin en el procés. Quan la neteja és una etapa més en la seqüència d'operacions, s'ha de considerar el temps de neteja com una disminució del temps efectivament productiu.

Els diferents components juguen de manera molt diferent en el cost final segons el procediment de neteja. Alguns costos addicionals en els dissolvents poden quedar més que com-

pensats amb els estalvis que s'aconsegueixen en el producte recuperat i l'allargament de la vida de l'agent de neteja, o la reducció en els costos de tractament i disposició dels corrents residuals.

5.1.2. *Neteges amb dissolvents orgànics*[23]

5.1.2.1. Introducció

La neteja amb dissolvents orgànics es pot fer emprant diferents agents i tècniques, i les seves combinacions. Els agents de neteja poden actuar de diverses formes sobre l'adherència que es vol eliminar:

- Acció dissolvent per solvatació del contaminant.
- Acció detergent que facilita el mullat i l'arrossegament.
- Acció química d'àcids o bases presents en l'agent de neteja.

Addicionalment, per millorar l'eficàcia del procés, l'acció de l'agent químic pot acompanyar-se d'accions físiques, que inclouen la calor, l'agitació, la projecció en esprai i l'ús d'ultrasons; i poden tenir lloc en recipients oberts, semitancats o tancats.

5.1.2.2. Desgreixatge al vapor

És una opció molt emprada perquè el substrat s'asseca fàcilment. Actua situant el substrat que cal netejar en la zona de vapor del dissolvent, el qual es fa bullir just per sota. El vapor es condensa sobre el substrat fred, alhora que actua per acció dissolvent, i cau arrossegant adherències i partícules sòlides insolubles. Com més capacitat calorífica tingui el substrat fred, més vapor pot condensar. Una vegada el substrat ha arribat a la mateixa temperatura que el vapor, la condensació finalitza i es podrà extreure les peces totalment seques. Les peces de poca

---

[23] USEPA. Office of Solid Waste. *EPA/530-SW-89-049 Waste Minimization in Metal Parts Cleaning.* 1989.

Mulholland, K. L.; Dyer, J. A. *Prevent Pollution in Equipment and Parts Cleaning Operations.* Chemical Engineering Progress (maig de 1999); p. 30-34.

USEPA. *EPA/625/4-89/021 SeminarPublication Solvent Waste Reduction Alternatives.* 1989. ENVIROWISE. *GG354 Surface Cleaning and Preparation: Choosing the Best Option.* 2002. ENVIROWISE. *GG120 Cost-Effective Vessel Washing. 1998.*

USAEC. [en línia] *Ultrasonic Cleaning with Aqueous Based Detergents.* <http://aec.army.mil/usaec/technology/p2compliance10.html>.

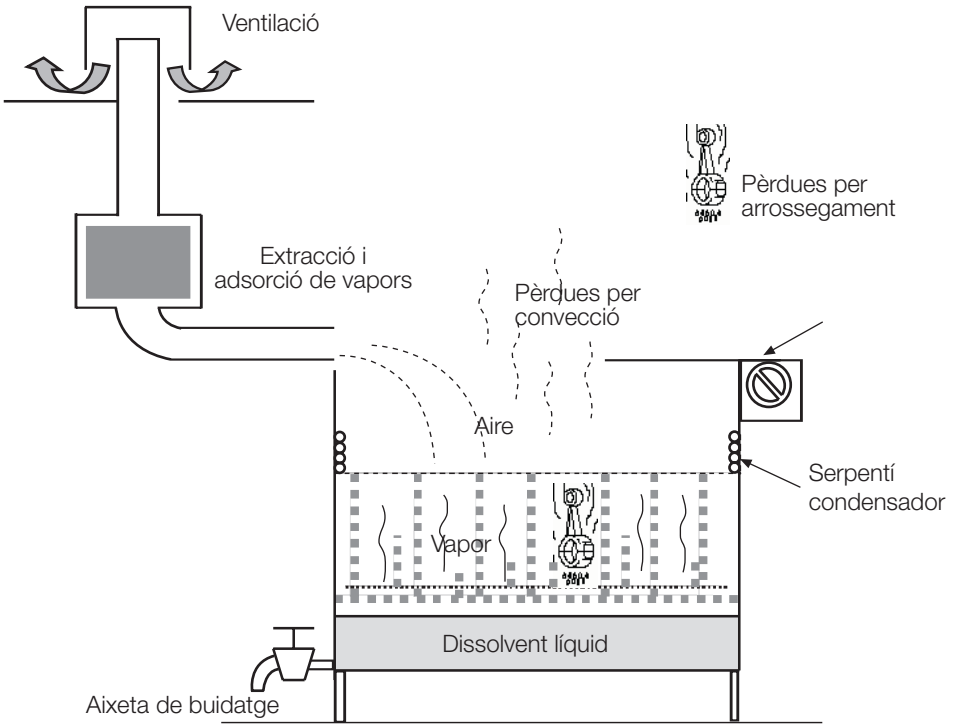
Generalitat de Catalunya. Departament de Medi Ambient. [en línia] *Prevenció de la contaminació al sector de tractament de superfícies.* 2002. <http://www.cema-sa.org/files/fitxa/tsu_ca.pdf>.

ISTAS. [en línia] *Buenas prácticas: Limpieza de superficies y piezas metálicas.* <http://www.istas.net/fittema/att/di7.htm>.

CETIM. *Guide des technologies propres et des filières de traitement des déchets. Industries mécanique.* 1995.

capacitat calorífica poden necessitar addicionalment una acció d'esprai. En general, s'utilitza tricloroetilè (TRI), no inflamable, però que, com que origina moltes emissions i és carcinogen, requereix unes condicions de treball ben controlades (figura 5.1).

Figura 5.1. Desgreixador obert netejant amb vapor de dissolvent



5.1.2.3. Ús de dissolvents clorats alternatius

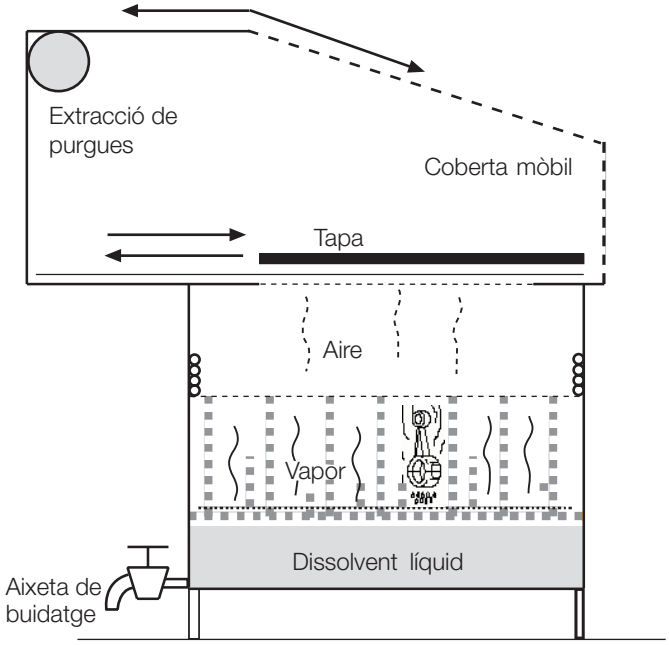
El tricloroetilè (TRI) és el desgreixant més emprat, ja que és un agent de forta capacitat dissolvent, alta densitat de vapor i punt d'ebullició intermedi (87 ºC). Però presenta problemes higiènics per als operaris, que en tot cas desaconsellen qualsevol aplicació que impliqui contacte directe, com pot ser la neteja amb draps xopats amb TRI. En molts casos, es fa difícil trobar-hi un substitut adequat quan es consideren les altres característiques.

L'opció de l'1,1,1-tricloroetà, que podia substituir el TRI per la seva menor toxicitat, va quedar descartada per la seva capacitat destructora de la capa d'ozó. El clorur de metilè té un punt d'ebullició baix (40 ºC), però, malgrat ser molt bon dissolvent, té una calor latent d'evaporació baixa que implica una acció de rentatge reduïda. La seva aplicació es reserva per a substrats sensibles a les altes temperatures o quan es necessita una agressiva acció dissolvent.

A l'altra banda se situa el percloroetilè (PER), capaç de netejar contaminants d'alt punt de fusió (fins a ceres) pel seu alt punt d'ebullició (121 ºC), i que té una acció de rentatge més gran, però per contra solament és més eficient per netejar substrats de secció fina, com és el cas dels teixits, que tenen poca capacitat calorífica. El PER, a més, es considera de toxicitat moderada i sospitosament carcinogen. En les instal·lacions existents la substitució d'uns dissolvents per uns altres no es pot realitzar sense alguns ajustaments, com pot ser la modificació del sistema de control de temperatures.

Hi ha moltes alternatives al desgreixatge convencional amb TRI, de risc reduït que s'expliquen a continuació i que cal considerar per a cada aplicació específica.

Figura 5.2. Sistema semitancat per a dissolvents orgànics



5.1.2.4. Substitucions per equips d'emissió controlada

Malgrat els forts inconvenients que presenta, el sistema de desgreixatge al vapor segueix sent d'ús comú per la bona qualitat que s'assoleix amb aquest sistema. En aquesta situació, per tal de reduir les emissions es pot passar a sistemes semitancats o tancats (figura 5.2).

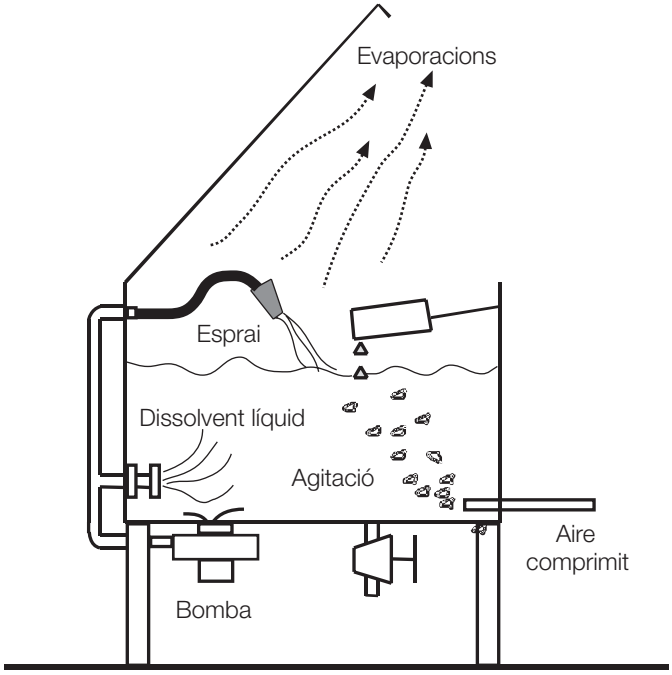
5.1.2.5. Neteja en fred per immersió

Les neteges en fred són un sistema de neteja menys agressiu, però eficient, per eliminar substàncies que són solubles en el dissolvent a la temperatura de treball, i que també actua sobre partícules insolubles si va acompanyada d'acció mecànica (figura 5.3). En el cas de neteja per immersió, l'agitació juga un paper molt important. Els tancs d'immersió poden contaminar-se fortament i aleshores és convenient disposar d'un sistema de filtratge o un altre de separació del contaminant i el dissolvent. Un prerentatge pot allargar la vida de la solució de rentatge.

5.1.2.6. Neteja amb esprai

Quan la neteja en fred es fa mitjançant esprai, l'agent desgreixant líquid es projecta amb més o menys força sobre la superfície del substrat, que pot tractar-se, per exemple, de peces penjades de ganxos d'una cadena transportadora. Cal un disseny adequat de l'equipament per evitar potencials pèrdues elevades de dissolvent. Les neteges amb esprai es poden fer a alta o baixa pressió. La baixa pressió serveix per esbandir substrats o per eliminar contaminants prèviament despresos del substrat, però no actua correctament amb partícules fortament adherides.

Figura 5.3. Sistema de neteja en tanc preparat per a immersió i per a esprai



El sistema a alta pressió s'ha d'aplicar en indrets tancats. En tots els casos de neteja amb esprai s'han de prendre precaucions quan el líquid és inflamable. Els detergents que puguin entrar en la composició dels dissolvents han de ser de baix poder escumant.

Bones Pràctiques en els sistemes de neteges amb dissolvents orgànics

- Ús de cobertes i sistemes flotants que redueixin l'evaporació superficial del dissolvent quan no és necessari.
- Assegurar que l'alçada de la zona de salvaguarda és suficient.
- Controls de les temperatures de l'aigua de refrigeració en la zona de salvaguarda per damunt de la zona de condensació i per sota de la zona d'extracció de dissolvent residual.
- En la ventilació, emprar capacitats d'extracció raonables que protegeixin els operaris sense que representi un consum innecessari de dissolvent.
- Evitar que els equips estiguin en àrees amb corrents d'aire, que poden crear una turbulència excessiva per damunt dels equips.
- Disposar de controls de la velocitat d'entrada i sortida dels substrats (peces) per tal de controlar els arrossegaments de dissolvent i mitjançant safates retornar el degoteig al tanc de partida.
- Posicionar adequadament les peces en el suport; si cal, es poden instal·lar suports en la zona de condensació per deixar els substrats el temps requerit sense la presència dels sistemes transportadors.
- Addicionar el dissolvent per canonada submergida en el líquid, sempre sense produir grans remogudes (com passa, per exemple, amb galledes).
- Combinar l'acció dissolvent amb l'agitació mecànica.
- Controlar les condicions del líquid (excessiva contaminació, composició).
- Controlar les pèrdues per evaporació, la temperatura del bany, les temperatures massa altes en zona de refrigeració.
- Controlar les condicions de perillositat (foc, etc.) de l'entorn.
- A l'apagar el sistema de calefacció per cessament de les operacions, mantenir durant un temps la recirculació de l'aigua.
- Disposar les peces de manera que l'arrossegament de líquid sigui mínim.
- Considerar la possibilitat de realitzar una parada intermèdia a l'introduir i treure les cistelles amb les peces, reduint d'aquesta manera les pèrdues per efecte xemeneia.

5.1.3. *Alternatives de base aquosa*

5.1.3.1. Introducció[24]

La neteja amb dissolvents aquosos està basada en la capacitat de certes formulacions aquoses d'equiparar-se amb els dissolvents orgànics per eliminar adherències i brutícies contaminants.

[24] North Carolina Division of Pollution Prevention and Environmental Assistance. [en línia] *Precision Cleaning Web & Solvents – The Alternatives.* <http://www.p2pays.org>.

Wof, K. *The Truths and Myths about Water-Based Cleaning- A Systems Approach to Choosing the Best Alternatives.* Pollution Prevention Review (primavera de 2004); p. 141-153.

USEPA. [en línia] *EnviroSense.* <http://es.epa.gov/techinfo/facts/>.

Els sistemes aquosos porten, juntament amb l'aigua, una sèrie d'additius que permeten augmentar l'eficàcia de la solució, i que inclouen tamponants, tensioactius, inhibidors de corrosió, segrestants/quelants, i antiespumants. Les solucions aquoses poden ser àcides, bàsiques o neutres. La neteja arriba a totes les parts del substrat, especialment si es combina amb un sistema addicional d'acció mecànica.

Es considera una alternativa tecnològica competitiva i prou comprovada, disponible per a un rang ampli d'aplicacions, segura per al medi ambient i els operaris, excel·lent per a l'esbandida posterior, i que sovint permet incorporar un reciclatge del líquid de neteja després de la filtració per membrana.

Com a inconvenients s'addueix el fet que necessita temps més llargs de procés i d'assecatge, el suport d'agitació mecànica, ultrasons, o temperatures més altes per aconseguir el grau desitjat de neteja, i que pot provocar corrosió en el material substrat.

Malgrat certa resistència inicial a utilitzar dissolvents de base aquosa, cada vegada més els industrials han trobat en aquests dissolvents una solució a tots els requeriments del procés de neteja.

5.1.3.2. El procés de neteja

Cinc variables es consideren importants en els processos de neteja amb base aquosa:

- La quantitat i concentració dels additius en l'agent de neteja.
- La temperatura emprada en el bany de neteja.
- El temps de neteja.
- L'acció mecànica aplicada en el procés.
- El mètode d'exposició als agents actius.

En la neteja aquosa en general, els ingredients no aquosos es troben en concentracions del 0,5 al 5%, comparat amb el 100% dels dissolvents orgànics. Quan se subministren en forma de concentrats, després s'han d'ajustar, per dilució, a la proporció convenient abans d'utilitzar-se. En la selecció dels agents de neteja s'han d'assegurar l'efectivitat i la compatibilitat amb el material del substrat. Cal determinar el pH del contaminant, i així emprar, per exemple, un netejador bàsic per a una brutícia àcida. El contingut dels recipients de neteja es controla periòdicament per verificar el nivell de substància activa present. Un filtre pot permetre retirar de forma contínua les partícules sòlides i un *skimmer* pot retirar olis que suren en la capa superior. Sistemes més exigents poden portar associats sistemes d'ultrafiltració o coalescència dels olis emulsionats.

El temps d'operació i la temperatura del bany de neteja s'han d'ajustar al tipus d'adherència o brutícia que es vol eliminar i al nivell de neteja que es vol assolir.

Com que l'aigua té una tensió superficial superior a la d'altres dissolvents, li pot ser difícil arribar amb facilitat a tots els racons i escletxes. I si la peça té una forma complicada, gairebé sempre serà necessari algun medi addicional, com l'agitació o practicar la neteja amb ultrasons, per aconseguir un bon grau de neteja. La manera amb què s'optimitza l'exposició a l'a-

gent, a l'aigua d'esbandida i a l'aire d'assecatge, en les diferents etapes del procés, és un factor decisiu perquè l'efecte perseguit arribi eficaçment a tots els racons del substrat que es vol netejar.

En general, l'eficiència de la neteja augmenta amb el temps, la temperatura, i l'agitació, però cada variable s'ha d'optimitzar per adaptar-la a les condicions reals, ja que aquestes variables, així com els ingredients actius, poden afectar altres factors a banda de l'econòmic, com poden ser la formació d'espumes o les condicions d'higiene i seguretat dels manipuladors.

Després de la neteja potser caldrà esbandir la superfície. En general, les superfícies netejades o esbandides sortiran mullades del procés. Per això s'aplica un assecatge amb estufa o amb corrent d'aire calent, encara que en certs casos es pot aconseguir reduir l'aigua que mulla el substrat mitjançant accions mecàniques, com pot ser la centrifugació. És important que la selecció del procediment es faci pensant en l'efectivitat de la combinació de neteja i assecatge.

Seqüència d'un sistema típic de neteja de peces:

1) Preparar el bany amb l'agent de neteja de base aquosa, el qual mitjançant un emulsionant manté en suspensió un dissolvent, com pot ser un alcohol, clorur de metilè, terpens o *white spirit*.
2) Col·locar les peces en una cistella i fer la immersió en el dissolvent aquós a una temperatura d'entre 45 i 75 ºC, en funció de la brutícia que cal eliminar i del substrat. Segons el tipus d'equip, les peces es ruixen mitjançant un esprai o se submergeixen en el dissolvent dins el recipient agitat de cinc a deu minuts.
3) Després cal traslladar les peces a una cambra d'esbandida, feta també amb esprai o per immersió durant uns tres minuts.
4) Tot seguit, si no es requereix un altre tractament, les peces es porten a assecar amb aire calent, amb raigs infraroigs, o amb assistència de buit.
5) Després de l'ús, l'emulsió es pot trencar mitjançant un àcid o una sal, que permet separar l'aigua i el dissolvent contaminat, que seran disposats o reutilitzats separadament.

Sovint, la solució de neteja es pot reutilitzar, si cal, amb l'ajuda d'un filtre o un separador d'olis. Els sòlids retirats s'hauran de disposar segons la seva composició i el corrent d'aigües residuals requerirà un tractament adequat als contaminants assimilats pel bany. Moltes solucions aquoses podran ser reciclades o necessitaran ser tractades abans de l'abocament. El sistema de tractament compatible amb el sistema de neteja també s'ha de determinar inicialment per evitar complicacions posteriors de difícil solució.

5.1.3.3. Assaigs d'alternatives

Els canvis dels sistemes amb dissolvents tradicionals a dissolvents de base aquosa han de provar-se en assaigs preliminars per verificar l'eficàcia del procés alternatiu, per veure si calen reformes en el sistema i els equips addicionals, i tenir en compte que els preus dels possibles substituts d'eficàcia equivalent poden ser superiors als dels dissolvents tradicionals.

L'assistència del formulador del dissolvent aquós serà, en general, molt apropiada per aconseguir una substitució efectiva. Una sèrie d'assaigs ben planificada donarà informació sobre les condicions d'operació:

- La concentració d'agent netejador.
- La temperatura d'immersió.
- El temps d'immersió.
- El tipus i nivell d'agitació per aconseguir un bon contacte entre el material contaminant i el líquid de neteja.
- La freqüència de renovació de l'agent de neteja.
- Les dimensions dels recipients, el bombeig, etc.
- La pressió i el cabal, el sistema de projecció amb esprai, etc.

No sempre els dissolvents aquosos són apropiats. Els sistemes aquosos no són efectius per eliminar ceres, per exemple. Alguns agents de pH bàsic poden danyar el material substrat que es vol netejar. També pot ser un inconvenient la necessitat d'haver d'operar a una temperatura superior. Quan sigui el cas, convé que el líquid de neteja se separi fàcilment dels olis per permetre una vida prolongada del bany. Alguns líquids de neteja formen espumes i això els exclou de certes aplicacions. És a dir, l'alternativa aquosa no és una solució universal i en molts casos caldrà seguir buscant entre les alternatives la millor tècnica disponible, que satisfaci tots els criteris de neteja.

5.1.3.4. Aigua pura

L'aigua pura, sense detergents ni altres additius, és un dissolvent excel·lent per eliminar contaminants iònics i altres solubles en aigua; per tant, no s'ha de descartar com un agent de neteja molt efectiu, que pot eliminar, per exemple, clorurs o refrigerants aquosos, i que, combinat amb una acció mecànica apropiada, pot endur-se partícules sòlides. Per a la màxima efectivitat es pot utilitzar l'aigua en forma de vapor i/o aplicar-la amb sistemes de projecció a alta pressió.

En molts casos, no es necessita un pretractament preliminar de l'aigua, però per a certes aplicacions es pot necessitar, com a mínim, eliminar-ne la duresa, per evitar que deixi taques residuals. En neteges de precisió fins i tot pot ser necessari un pretractament per desmineralització i/o un procés d'osmosi.

Sovint l'aigua es pot recircular o reutilitzar sense grans tractaments intermedis, especialment si es vol utilitzar en les etapes d'esbandida preliminar, sense implicar processos de destil·lació per a la seva recuperació. No obstant això, l'aigua residual sí que acostuma a necessitar un tractament abans d'abocament. Aquest tractament pot consistir en una simple decantació o filtració, o en tractaments fisicoquímics, en funció de la contaminació arrossegada.

Els equips de neteja amb aigua inclouen tota mena de variants dels sistemes d'immersió amb agitació, com ara rentaplats, raspallades, etc., que poden emprar-se en una seqüència operada manualment o combinada amb un transportador de peces automàtic.

En certs casos, l'aigua pot ser per si sola la solució més econòmica. Però les seves aplicacions van molt més lluny si es combina amb altres components.

5.1.3.5. Sistemes aquosos àcids

Les solucions àcides són útils per eliminar òxids de metall o incrustacions abans d'altres pretractaments o de pintat, però en general no són les més adequades com a desgreixants. La solució aquosa àcida té un pH inferior a 6, adquirit mitjançant àcids inorgànics (clorhídric, sulfúric, nítric), àcids carboxílics o àcids orgànics. Els àcids inorgànics, més agressius, permeten fer solucions de pH inferior a 2 que s'han de manipular acuradament. L'acció agressiva a pH molt baix pot afectar els dipòsits, les bombes i altres equips emprats en el seu ús si no estan construïts amb materials apropiats. L'àcid cítric, a més de ser tamponant, es pot emprar per obtenir una solució de pH 4, menys agressiva.

5.1.3.6. Sistemes neutres

Les solucions neutres tenen un pH d'entre 6 i 8. Són les formulacions més adequades per eliminar residus orgànics alhora que molts residus inorgànics. En general, inclouen en la seva composició agents tensioactius que faciliten el mullat i actuen com a emulsionants. També acostumen a incloure inhibidors de corrosió i dispersants. Com que no es busca una acció per pH, és més important seleccionar els ingredients més apropiats i la millor agitació per a la neteja específica que es vol dur a terme.

5.1.3.7. Sistemes bàsics

Solucions de pH d'entre 8 i 13 són emprades, en general, per eliminar olis i greixos. Les solucions alcalines de neteja combinen medis físics i químics. L'acció química pot tenir lloc per mitjà de la saponificació dels àcids grassos. La neteja física es produeix per mullat i emulsificació propiciada pels tensioactius afegits. Les solucions alcalines de neteja es formulen amb els hidròxids sòdic i potàssic, o bé amb les seves sals d'un àcid feble, com ara carbonats, bicarbonats, fosfats, silicats, i altres similars. El metasilicat sòdic pot ser una bona opció. Una solució de pH 13,5, fortament bàsica, permet eliminar brutícia carbonosa.

Encara que les solucions alcalines no requereixen el mateix control que les solucions àcides, cal tenir present que els hidròxids poden ser molt corrosius i que un avantatge de les sals sobre els hidròxids és el seu poder tamponant. En tot cas, cal vigilar periòdicament la concentració activa i la càrrega de brutícia de les solucions i fer els ajustatges convenients.

Bones Pràctiques en les neteges amb dissolvents de base aquosa

Per reduir la generació de corrents residuals i els consums de matèries primeres i d'energia en les neteges de base aquosa, es poden prendre mesures que inclouen:

- Seleccionar correctament els additius.
- Buscar alternatives que funcionen bé a baixes temperatures.
- Generar una turbulència suficient en el tanc del dissolvent.
- Fer l'esbandida en cascada, en dos o tres etapes, i amb agitació.
- Si la mescla porta COV, deixar una zona de salvaguarda, refredada suficientment per minimitzar les emissions.
- Reduir les evaporacions superficials mitjançant boles de polímer expandit surant sobre el líquid.
- Aplicar un sistema de filtració per membranes per separar olis.
- Regenerar i mantenir la qualitat del líquid del bany mitjançant filtració.
- Controlar les concentracions dels additius.

5.1.4. *Ingredients actius dels sistemes aquosos*

5.1.4.1. Medi tamponant

Les substàncies tamponants contraresten l'acció d'altres substàncies presents que farien canviar el pH de la solució, i allarguen així la seva vida útil. Els saponificants alcalins solen contenir carbonats, borats i certes amines, com la monoetanolamina, els quals actuen neutralitzant els àcids grassos. Altres compostos, com són els polisilicats, poden actuar al mateix temps com a tamponants i com a inhibidors de la corrosió. Avui dia, s'eviten els fosfats per la seva contribució als processos d'eutrofització de les aigües.

5.1.4.2. Tensioactius

L'efectivitat dels netejadors aquosos sobre olis, greixos i altres contaminants, augmenta significativament amb l'addició de tensioactius. Els fabricants de tensioactius han desenvolupat agents actius amb diferents oportunitats de procés. Com a agents mullants, els tensioactius rebaixen la tensió superficial del líquid de neteja, i faciliten la penetració i l'eliminació de les adherències. La majoria dels tensioactius són també emulsionants. Com a tals, emulsionen la brutícia orgànica en el medi aquós, utilitzant la presència de grups lipòfils (o hidrofòbics) que s'adhereixen a la superfície de la brutícia contaminant, i de grups hidròfils que permeten l'emulsió dins la massa aquosa.

La propietat emulsionant és útil en els tancs d'immersió perquè retenen els contaminants i eviten la recontaminació dels substrats que es netegen. Quan el líquid està massa brut i s'ha de renovar, abans de la disposició s'ha de trencar l'emulsió o eliminar els olis per ultrafiltració.

S'ha desenvolupat una nova generació de tensioactius que no treballen com a emulsionants, sinó que actuen mitjançant una afinitat pel substrat més gran que no pas el contaminant adherit, al qual desallotgen. Aquests tensioactius funcionen especialment bé en aplicacions per esprai. En sistemes que treballen en continu un tanc de sedimentació i un *skimmer* permeten separar el contaminant desallotjat i recircular la solució de neteja.

Entre les dues opcions esmentades, se situen els tensioactius dèbilment emulsionants que solament mantenen els olis en suspensió mentre hi ha agitació. Quan aquesta s'atura, es trenca l'emulsió i es poden separar els contaminants.

De vegades, la saponificació dels àcids grassos origina sabons que ajuden en el procés. La formació d'escumes pot utilitzar-se per incrementar el temps de contacte. La formació d'escuma també té un avantatge per a l'operari que pot veure més fàcilment on s'ha aplicat la solució activa. Però, en general, l'escuma complica el procés perquè no permet l'ús d'una agitació enèrgica i pot crear problemes en l'abocament d'aigües residuals, i cal addicionar un antiescumant.

Els tensioactius **no iònics** són els més emprats en un ampli rang d'aplicacions, en funció del seu caràcter hidròfil/lipòfil. D'origen sintètic, es preparen enganxant els grups d'òxid d'etilè, que formen polímers solubles en aigua, a molècules insolubles. Segons quin sigui el nombre de grups d'òxid d'etilè i el nombre d'àtoms de carboni, els tensioactius sintètics es poden classificar en agents mullants, detergents o emulsionants. El seu punt de núvol és la temperatura a la qual deixen de ser solubles en aigua, propietat que en molts casos s'aprofita per fer-los útils com a antiescumants. La presència d'altres components pot disminuir el punt de núvol; per la qual cosa cal encertar experimentalment la formulació apropiada.

Els alquiletoxilats (ex. nonil, dodecil) són preferibles als alquilfeniletoxilats, tot i que cal controlar el contingut d'òxid d'etilè residual, que és carcinogènic i té efectes al·lergènics. Els alquiletoxilats tenen bona biodegradabilitat, que disminueix en l'ordre següent de les molècules: lineal, oxolineal i ramificats. Els polietilenglicols, a banda que també poden portar òxid d'etilè com a impuresa, són lentament biodegradables.

Els tensioactius **aniònics** són bons detergents, però solen ser més escumants que els no iònics i sovint es prefereix no addicionar-los o, si es fa, fer-ho en quantitats petites. Es poden fer insolubles en presència de calci, magnesi o ions metàl·lics pesants. Poden actuar com a hidròtrops, que serveixen per apujar el punt de núvol dels no iònics. Els alquilsulfats poden ser un additiu adequat sempre que tinguin un mínim contingut d'1,4-dioxà com a impuresa. També és indicat l'ús de sulfonats; els alquilsulfonats amb preferència sobre els alquilbenzosulfonats, encara que manca informació sobre els seus efectes a llarg termini.

En general, els tensioactius **catiònics** no s'utilitzen, perquè solen adherir-se a les superfícies, i dificulten l'esbandida.

Alguns tensioactius són anfotèrics, i desenvolupen una càrrega positiva o negativa en funció de si la solució és bàsica o àcida.

Els tensioactius afegits en agents de neteja aquosos són, en general, biodegradables per facilitar el posterior tractament de les aigües residuals. La biodegradabilitat es pot veure afectada per alguns dels elements amb els quals entren en contacte durant el procés de neteja.

5.1.4.3. Dissolvents

Moltes vegades s'afegeixen dissolvents orgànics solubles en l'aigua, com ara glicolèters, alcohols o altres, per millorar el poder netejador, ja sigui per efecte de solvatació, o per reducció de la tensió superficial. Cal tenir en compte, però, la seva presència perquè no s'evaporin ràpidament de la solució aquosa si s'usen en calent.

5.1.4.4. Dispersants

Els dispersants tenen com a funció evitar que la brutícia eliminada es pugui adherir de nou a la superfície netejada. Es poden emprar com a dispersants els polímers dels àcids acrílics o maleics, polisilicats, i alguns tensioactius.

5.1.4.5. Inhibidors de corrosió

La possibilitat de corrosió sobre substrats metàl·lics, en general, és més gran en el cas dels sistemes aquosos per la seva naturalesa iònica i el fet que l'aigua és un bon transportador de l'oxigen dissolt. Els inhibidors de corrosió eviten l'oxidació i l'atac per part d'àcids i bases. La seva addició és més comuna quan es tracta d'agents de neteja de pH bàsic. Aquests inclouen polisilicats, triazols, alguns tensioactius i alguns fosfats. El metasilicat sòdic pot ser una bona solució. No és aconsellable l'ús del nitrit sòdic i els borats que són reprotòxics, ni les etanolamines d'efectes mutagènics i al·lergènics.

Aquests materials solen funcionar formant una capa molt fina sobre la superfície que cal protegir, i prevenen, d'aquesta manera, l'atac químic per altres components de la solució. Poden, però, fer més difícil l'esbandida o interferir en etapes de procés posteriors. També ajuden a prevenir la corrosió dels equips de neteja que no siguin d'acer inoxidable.

5.1.4.6. Agents complexants: Quelants/Segrestants

Els agents complexants s'uneixen selectivament als ions calci, magnesi, ferro i coure, i eviten que puguin interaccionar amb les superfícies que es netegen, o amb els altres ingredients del líquid de neteja. Els segrestants típics són poliacrilats, carbonats, fosfonats, i gluconats. Encara que sovint els termes quelants i segrestants s'empren indistintament, els quelants fan referència a unions més fortes i irreversibles amb els metalls, tal com passa amb els EDTA (àcid etilendiaminotetracètic).

L'ús dels quelants s'acostuma a evitar per la seva capacitat d'arrossegar metalls pesants al llarg de totes les plantes de tractament d'aigua i abocar-los al medi ambient.

Al nitrilotriacetat sòdic se li atribueixen efectes carcinogènics; als borats, efectes reprotòxics. Els gluconats i tripolifosfats també poden ser emprats, però han de ser tractats en depuradora i no es poden enviar mai directament al clavegueram.

5.1.4.7. Antiescumants

Materials escumants poden afegir-se per incrementar l'acció escumant, o es poden originar a partir de la brutícia, o formar-se en processos de saponificació. Tant poden facilitar, com poden reduir, l'efecte de neteja. Poden ser arrossegats per les peces que es netegen i fer cavitar les bombes de circulació dels líquids amb l'aire arrossegat. Com a prevenció de la seva acció, es poden afegir antiescumants a les solucions. Antiescumants

comuns són els tensioactius no iònics, alguns alcohols, hidrocarburs, dispersions de sílice, i alguns compostos de polietilè o polipropilenglicol. Encara que les silicones són molt bons antiescumants, en general s'eviten per la seva gran tendència a adherir-se a les superfícies.

5.1.5. *Sistemes semiaquosos*

En els sistemes semiaquosos la neteja dels contaminants es realitza en dues etapes i mitjançant dos líquids; el rentatge amb un dissolvent orgànic va seguit d'una esbandida de base aquosa. El primer líquid actua com a agent de solvatació i l'altre, com a agent d'esbandida, encara que les propietats de tots dos han de ser compatibles per poder fer òptima cada etapa i aconseguir una neteja efectiva. Les seves aplicacions estan en expansió.

Els sistemes semiaquosos combinen els avantatges de les neteges amb dissolvents i els dels sistemes aquosos. Busquen la millor capacitat de dissolució amb una toxicitat reduïda. L'avantatge principal d'un sistema semiaquós és que la solvatació de les substàncies indesitjables en la primera etapa es produeix sense l'efecte potencialment corrosiu que poden representar molts sistemes aquosos de neteja. Després s'aconsegueixen esbandides molt bones amb poc o cap residu. Els fluids residuals es poden reciclar, i els efluents orgànics finals es poden valoritzar.

La primera etapa de neteja s'ajusta a les característiques de solubilitat de les substàncies que es volen eliminar, adherència o brutícia, mentre que l'etapa d'esbandida s'ajusta a les característiques de solubilitat de l'agent netejador de l'etapa anterior. En les esbandides se solen evitar aigües dures i s'empren addicionalment tensioactius, emulsificants, i quelants.

De vegades s'empren processos en tres etapes, de les quals una primera etapa, feta amb un 100% de dissolvent insoluble en aigua, va seguida d'una esbandida que incorpora solament d'un 1 a un 30% d'emulsió, i una etapa final d'esbandida aquosa.

Els efluents aquosos, però, tenen una DBO alta que cal eliminar en un tractament de les aigües residuals. Altres inconvenients són un cost relativament alt; que la tecnologia encara no està comprovada al mateix nivell dels sistemes aquosos; que serà necessari controlar els inconvenients del baix punt d'inflamabilitat dels components orgànics; i que quan s'incorporen terpens a les emulsions semiaquoses, l'olor pot molestar.

5.1.6. *Ingredients orgànics dels dissolvents semi/aquosos*

Els dissolvents orgànics han de ser escollits entre aquells que són bons solubilitzants, al mateix temps que han de tenir baixa toxicitat, baixa volatilitat i originar poca emissió de COV, poca olor, i ser capaços d'aguantar una alta càrrega de brutícia.

Les solucions de rentatge han de ser neutres, sense propietats corrosives. En la neteja de materials plàstics s'ha de tenir present que alguns polímers poden ser dissolts pels dissolvents. Per la presència de dissolvents orgànics, convé mantenir les temperatures de les solucions de 10 a 25 ºC per sota del punt d'inflamabilitat. Entre els dissolvents dosificats s'inclouen els següents (els dissolvents orgànics es descriuen més detalladament en el capítol 2):

5.1.6.1. Alcohols

Inclou diversos tipus d'alcohols, la majoria molt solubles en aigua i de fàcil esbandida. Poden ajudar a eliminar substàncies polars i algunes no polars. La seva inflamabilitat va des d'alta, com és el cas de l'isopropanol, fins a baixa, en el cas de molècules grans i/o complexes.

5.1.6.2. Terpens

La majoria són hidrocarburs derivats dels olis essencials d'origen natural, com ara el pinè (dels pins) i el d-limonè (dels tarongers). En general, funcionen millor per eliminar substàncies no polars, com olis i greixos, però també actuen sobre algunes polars. Com que són poc solubles en aigua, moltes formulacions també inclouen un tensioactiu, el qual facilita l'emulsió amb l'aigua d'esbandida i millora l'eficàcia d'aquesta etapa.

5.1.6.3. Hidrocarburs alifàtics

En general, són producte de destil·lacions específiques dels productes del petroli. El rang d'inflamabilitats cobert és gran. Solen anar acompanyats d'un tensioactiu per facilitar l'esbandida. Són clarament millors per ajudar en les neteges de contaminants no polars.

5.1.6.4. Altres ingredients

Els dissolvents aquosos o semiaquosos també poden incloure glicolèters, pirrolidones, alguns èsters dibàsics, i combinacions d'uns i altres, inhibidors de corrosió, estabilitzants i tamponants, tot buscant una millor neteja, mullabilitat i esbandida fàcil.

5.1.7. *Sistemes híbrids*

Per a la neteja, els agents híbrids incorporen les característiques d'un bon dissolvent i de l'aigua, combinant d'un 10 a 90% de dissolvent orgànic amb la resta d'aigua. Encara que no poden ser considerats pròpiament aquosos ni semiaquosos, perquè treballen amb més dissolvent orgànic en equips típics dels sistemes aquosos, en l'aplicació se segueixen els mateixos procediments d'aquests sistemes amb etapes de rentatge, esbandida i assecatge.

Un objectiu específic amb l'ús dels híbrids és reduir les emissions de COV i evitar molts dels problemes derivats de la inflamabilitat que s'associen amb l'ús d'un dissolvent netament orgànic.

Tal com en el cas dels semiaquosos, es poden distingir les mescles aquoses solubilitzades de les emulsions. Les emulsions impliquen l'addició d'un tensioactiu, típicament no iònic, que sol tenir molt ben equilibrats els caràcters hidròfil-lipòfil. En el cas de solubilització en aigua, no és necessària la presència del tensioactiu, però en cas de ser-hi present pot ajudar en l'eficàcia de la neteja.

També aquí es pot dir que la facilitat de neteja en la primera etapa depèn de l'efectivitat de la solució a l'hora de solvatar la brutícia, mentre que en l'esbandida es considera important la velocitat d'evaporació. De vegades les peces són breument immerses en el dissolvent per millorar la velocitat de neteja, o ajudar a estovar i eliminar brutícies que es resisteixen a ser eliminades. L'agitació mecànica amb sistemes d'ultrasons o l'acció d'esprais pot millorar l'eficiència de l'acció desgreixant.

Un bon sistema de filtració i recirculació del líquid de neteja contribueix a allargar l'eficiència del procés. També és important tenir en compte el possible arrossegament de dissolvent per les peces a netejar, les olors i inflamabilitats, el control de les emissions de COV, els abocaments a tractaments d'aigua i una complicació més gran en els sistemes de recuperació.

Sistemes de codissolvents

Els sistemes de neteja anomenats codissolvents empren dos líquids: un agent solvatant i un agent d'esbandida. Les propietats d'ambdós han de lligar entre sí i amb la substància que es vol eliminar. Aquests sistemes són especialment útils quan les peces tenen geometries internes complicades de difícil accés, com pot passar en l'electrònica i l'òptica. Els sistemes de codissolvents també poden ser una opció efectiva per millorar l'eficiència quan no es poden aplicar mètodes que incorporin la projecció per esprai o ultrasons. Com en tots els sistemes de neteja, una etapa de preneteja per eliminar gruixos de brutícia ajuda a optimar la durada del cicle.

Els sistemes de **Classe I** són semiaquosos, en tant que l'esbandida empra un líquid de base aquosa. Dissolvents típics inclouen alcohols i terpens, amb l'addició de tensioactiu suficient per assegurar la neteja i l'esbandida.

Els sistemes de **Classe II** empren dos agents immiscibles entre ells. En la Classe IIA, el dissolvent orgànic sol ser un hidrocarbur de densitat relativament alta, baixa volatilitat i alt punt d'inflamabilitat, com ara terpens o èsters. L'esbandida es pot fer amb un perfluorocarboni insoluble, que sura en la capa superior de les dues fases immiscibles. En la Classe IIB, el dissolvent és relativament més volàtil i menys inflamable, com ara l'isopropanol, el metanol o el ciclohexà. L'esbandida es pot fer també amb perfluorocarbonis. La inflamabilitat del dissolvent queda suprimida per la mescla amb l'agent d'esbandida inert.

Els sistemes de **Classe III** empren dos dissolvents solubles entre ells. L'esbandida es fa per dilució del dissolvent de neteja amb un líquid d'inflamabilitat mitjana. Per mantenir la concentració adequada de dissolvent, sovint es destil·la abans de l'ús, fins al grau de purificació necessari.

En els sistemes de **Classe IV** els dos líquids miscibles formen un azeòtrop que actua alhora com a agent de solvatació i d'esbandida. Com que es tracta d'un azeòtrop, el percentatge de concentració es pot mantenir constant.

Per a l'acció conjugada dels dos components, la maquinària ha d'estar específicament dissenyada per aconseguir un rentatge i una esbandida òptims.

North Carolina Division of Pollution Prevention and Environmental Assistance: Precision Cleaning Web & Solvents – The Alternatives: http://www.p2pays.org.

5.1.8. *Neteges biològiques*[25]

Les neteges biològiques es consideren una tecnologia ben desenvolupada per eliminar olis, greixos, pintures i dissolvents dels substrats. Només actuen sobre medis orgànics biodegradables, però no actuen sobre el rovell del ferro o les adherències de tipus inorgànic. El producte netejat necessita un assecatge posterior.

Presenten una sèrie d'avantatges, entre les quals destaquen:

- Menor cost degut al menor consum d'energia i costos de disposició dels corrents residuals.
- Millor comportament ambiental i en higiene i seguretat.
- Menor corrosió dels equips.
- Neteja de totes les parts del substrat.

El sistema, però, té uns requeriments de condicions d'operació més específics, el pH i la temperatura han d'estar ben controlats, i deixa un substrat mullat que en general caldrà assecar.

La neteja amb **enzims** es fa en un tanc airejat que es manté al voltant de 40 ºC per tenir condicions òptimes d'operació per als enzims. L'agitació provocada per l'aeració millora l'eficiència del sistema. La neteja dura de 20 a 30 minuts, depenent de la substància que es vol eliminar. Els enzims són catalitzadors d'origen biològic que tenen una vida limitada i s'han de substituir periòdicament. Les aigües residuals són de fàcil tractament i s'eviten les emissions atmosfèriques.

Altres sistemes utilitzen **bacteris** en una solució de tensioactiu que té cura d'emulsionar olis i altres matèries orgàniques que després degraden els contaminants. El procés correspon a una bioremediació, com la que s'aplica a la neteja de sòls contaminats. La solució es manté a un pH d'entre 6 i 8 i a una temperatura de 30 a 45 ºC. El sistema actua bé sobre concentracions d'oli de 50 a 500 mg/litre. Es forma un fang residual que se separa en un decantador. El fang es pot tractar amb hipoclorit sòdic per destruir els bacteris abans d'enviar-lo a tractament complementari per a la disposició final. El sistema és de fàcil operació i control, compatible amb pràcticament tota mena de substrats; i els consums d'aigua i energia són molt reduïts.

Molts dels sistemes que empren microorganismes són autoregeneratius, però no sempre. Els costos operatius solen ser inferiors als costos dels mètodes convencionals, en part perquè els corrents residuals són de fàcil disposició. No hi ha emissions i les condicions de treballs són millors.

[25] ENVIROWISE. *GG 354 Surface Clearing and Preparation: Choosing the Best Option.* 2002.

Resum de les característiques principals dels sistemes de neteja[26]

Mètode de neteja	Avantatges	Desavantatges
Mecànic	Té un baix cost. Genera estalvi per la recirculació de l'agent de neteja. Pot evitar l'ús de dissolvents orgànics, aigua i detergents.	Solament neteja la part visible. El cost de disposició dels residus pot ser alt. És difícil reutilitzar els olis i els greixos eliminats. Pot afectar la superfície netejada.
Dissolvent orgànic	És efectiu per dissoldre olis i greixos. Neteja totes les parts dels components. El substrat s'asseca ràpidament.	Comporta un risc per a la salut, el medi ambient i la seguretat. Està regit per una legislació estricta. Genera residus especials, cars de disposar. Pot originar pèrdues de dissolvent per evaporació. Requereix manteniment i neteges regulars.
Dissolvent aquós	El cost operatiu és inferior que en el desgreixatge al vapor. Neteja totes les parts dels components. L'aigua sovint pot ser reutilitzada o reciclada. Menys risc per a la salut, el medi ambient i la seguretat.	El cost de tractament de l'efluent pot ser alt. Els components poden necessitar un assecatge posterior amb cost afegit. Alguns ingredients químics poden ser corrosius per al substrat i els equips.
Biològic/enzims	Opera a baixa temperatura. Neteja totes les parts dels components. S'aconsegueix una gran reducció de la contaminació. Té menys risc per a la salut, el medi ambient i la seguretat.	Solament és convenient per a contaminació amb hidrocarburs. Pot ser més lent que les tècniques tradicionals. S'ha d'anar restituint l'agent de neteja que té un cert desgast. Els components poden necessitar un assecatge posterior amb cost afegit.

5.1.9. *Neteges sòniques*[27]

5.1.9.1. La neteja amb ultrasons

La neteja amb ultrasons utilitza sons d'alta freqüència per fer cavitar un medi líquid. Principalment, serveix per incrementar l'efectivitat de la neteja per immersió. La cavitació forma mi-

[26] ENVIROWISE. *GG354 Surface Cleaning and Preparation: Choosing the Best Option.* 2002.

[27] USEPA. *Joint Service P2 Opportunity Handbook. Ultrasonic Cleaning Processes as a Solvent Alternative.* 2003. USAEC. *P2/Compliance Technology. Ultrasonic Cleaning with Aqueous Based Detergents.* 2004. North Carolina Division of Pollution Prevention and Environmental Assistance. *Precision Cleaning Web & Solvents – The Alternatives.* <http://www.p2pays.org>.

crobombolles que rebenten sobre la superfície del substrat que s'està netejant, i forneixen acció mecànica i faciliten l'acció química del líquid de neteja. Millora l'eficiència de neteja de molts líquids, incloent-hi solucions aquoses neutres, alcalines i àcides, així com solucions semiaquoses.

Un sistema de neteja ultrasònic consta de dispositius transductors, un generador, un dipòsit i un medi líquid. Els transductors converteixen l'energia del generador en vibracions d'energia sònica. Aquestes vibracions, que es transmeten per l'interior del dipòsit, són les que produeixen les petites bombolles dins el medi líquid del tanc d'immersió. La formació i l'esclat d'aquestes bombolles creen una acció de fregament que és molt eficaç per treure els contaminants de la superfície. Diversos factors poden influenciar la intensitat de cavitació dels ultrasons i, per tant, l'eficiència de la neteja: (1) la freqüència de les ones sòniques emprades per generar la cavitació, (2) l'energia elèctrica que acciona els transductors, (3) l'empaquetat dels transductors, i (4) el mateix medi líquid.

Els netejadors per ultrasons estan disponibles amb freqüències que van des de 18 a 100 kHz. Els equips que operen en l'interval de 20 a 40 kHz són habituals en la neteja de metalls. Les freqüències més altes s'apliquen en la neteja de joieria i components electrònics. L'energia aplicada és important perquè decideix la intensitat de la cavitació. Però hi ha un límit en l'energia que s'ha de transferir al medi líquid. Per damunt d'aquesta quantitat, l'energia subministrada és innecessària i pot tenir efectes que van en detriment del sistema, com és la cavitació superficial que pot tenir lloc sobre el transductor.

L'empaquetament, o densitat superficial, dels transductors també afecta l'eficàcia. Un empaquetat dens reduirà les zones mortes del bany. Els líquids caviten a diferents intensitats en funció de propietats com la tensió superficial i la massa específica. L'aigua té unes excel·lents propietats per a la cavitació. Per això, els sistemes de neteja aquosos són una elecció apropiada per emprar amb ultrasons. Cal tenir present, però, la compatibilitat del sistema i els ingredients amb el material del substrat que es neteja.

L'energia proporcionada pels ultrasons augmenta la temperatura del líquid. Les altes temperatures ajuden a fondre ceres i greixos, i faciliten l'acció dels detergents. No obstant això, s'ha de considerar també l'efecte sobre el punt de núvol del detergent. En el punt de núvol, hi ha separació de fases del detergent, i es perd efectivitat. La temperatura també té influència sobre la intensitat de cavitació del líquid.

La neteja ultrasònica s'aplica normalment en un procés de multietapa, el qual consta d'un rentatge ultrasònic, esbandida i assecatge. Depenent de l'aplicació, el procés de neteja pot incloure un prerentatge per eliminar alguns contaminants, i després del rentatge, una esbandida amb esprai, abans de passar al tanc d'esbandida. L'assecatge pot incorporar alguna combinació de bufatge amb corrents d'aire calent i un assecatge al buit.

Amb els ultrasons es poden aconseguir alts nivells de netedat, disminuir el temps de neteja necessari per simple immersió, i eliminar contaminants de peces amb geometries complexes. Són capaços d'eliminar partícules petites (inferiors a 5 μm).

Un mal disseny del sistema pot provocar una neteja no uniforme, ja que poden quedar zones d'ombra que bloquegen l'acció de les ones ultrasòniques. El procés treballa millor quan

es reflecteix el so sobre materials metàl·lics, vidre o plàstics i és menys eficaç sobre materials de goma o tèxtils.

Els ultrasons són molt efectius i relativament barats. Es poden afegir a instal·lacions existents, tant si es tracta de banys orgànics com aquosos. Sempre és convenient fer assaigs preliminars per verificar la correcció del sistema.

5.1.9.2. Sistemes de neteja megasònics

La neteja megasònica utilitza freqüències d'entre 700 kHz i 1,2 MHz. Aquestes freqüències es generen mitjançant cristall ceràmic piezoelèctric, excitat mitjançant un corrent altern d'alta freqüència.

La cavitació megasònica produeix unes bombolles més petites que les dels sistemes amb ultrasons, i allibera menys energia localment. Els sistemes megasònics són menys agressius, cosa que redueix significativament el risc d'erosió i de danys a la superfície, i fa que aquests sistemes siguin preferibles per netejar peces delicades i per combinar-los amb agents de neteja més forts.

L'eficiència de neteja augmenta generalment amb l'augment del temps d'agitació i la potència. La neteja dura entre 10 i 30 minuts, però només actua sobre aquelles zones enfocades pels transductors. S'utilitza principalment per a l'eliminació de partícules, i aconsegueix netejar partícules de 0,15 µm de silici, entre d'altres. Les partícules amb porositat són més difícils de netejar. No és un sistema recomanable per eliminar grans quantitats de contaminant o partícules grans. Pot generar partícules addicionals per deteriorament de juntes, brides o altres materials.

5.1.10. *Neteja d'equips complexos*

Alguns processos de producció, com és el cas de la síntesi en química fina, poden implicar molts equips de complexitat diversa per als processos de mescla, reacció, separació, escalfament o refredament, etc. Típicament inclouen reactors, condensadors, cristal·litzadors, centrífugues, columnes de destil·lació o extracció, bescanviadors de calor, assecadors i totes les canonades associades, amb les seves vàlvules, instruments, i altres accessoris. La naturalesa, el nivell i la tenacitat dels residus que es poden trobar en els equips de procés varia extensament. La neteja d'alguns dels equips d'una unitat de procés pot tenir requeriments molt diferents de la neteja d'altres equips. Un reactor i una centrífuga, per exemple, plantegen problemes molt diferents. Els materials de construcció dels equips també poden ser molt diferents. Es poden trobar, per exemple, vidre, plàstic, i acers aliats. Les dimensions fàcilment van des de sistemes de 200 litres per a reactors pilot, fins a 12.000 litres en processos a gran escala, amb molts dipòsits associats de gran capacitat.

En el millor dels casos es disposa d'equips usats exclusivament per a un tipus específic d'operació. Més freqüentment els equips són d'ús múltiple i cal netejar-los entre operacions. Tradicionalment la neteja es fa amb un dissolvent, i si és possible amb el mateix dissolvent, per exemple, que s'ha emprat en la reacció.

Les neteges poden fer-se de moltes maneres, des de manuals fins a l'aplicació de moderns mètodes automatitzats que optimen la neteja, de vegades desmuntant primer, part de la instal·lació. Així trobem alternatives tan diverses com deixar escórrer el component després de l'ús, projectar un doll d'aigua a pressió, fregar amb draps, emplenar i buidar repetidament, escalfar el líquid de rentatge, un rascat mecànic, i, modernament, aplicar sistemes de projecció o esprai, fer circular bales *(pigs)* dins de canonades, o aplicar altres estris especialment adaptats a l'equip que es neteja.

L'objectiu és reduir el temps de neteja, el consum d'agent de neteja, el consum d'energia, la pèrdua de producte, i també reduir la producció de corrents residuals que poden implicar un tractament o una disposició cada vegada més cars, tenint en compte que la neteja pot ser un component important del cost de producció.

Boles ruixadores

Cas pràctic: Minimització del consum d'acetat d'etil en un procés de neteja mitjançant la seva recuperació

HUECOPACK, SA. Arts gràfiques (impressió per rotogravat)

L'empresa es dedica a la impressió i la laminació de diversos tipus de suport utilitzats en la fabricació d'envasos flexibles per a la indústria alimentària.

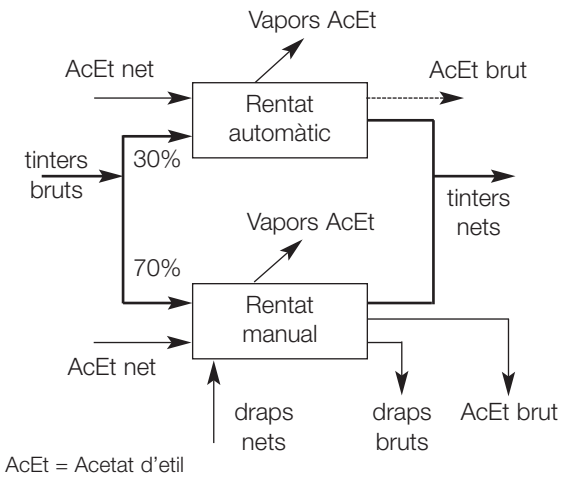
El procés productiu consta d'una fase d'impressió en què el suport a imprimir es fa circular a través dels diferents cossos (cada cos d'un color) que componen la màquina d'imprimir. A continuació, hi ha la fase de laminació, que consisteix a enganxar aquest suport imprès a les altres capes de material necessàries per conformar l'envàs definitiu. Per últim, es procedeix al seu bobinatge, en què es prepara el material per ser embalat i entregat al client.

Les operacions de neteja de tinters i d'altres parts de les màquines d'impressió es realitzaven en un túnel automàtic per aspersió d'acetat d'etil sense recuperació de gasos ni possibilitat de recuperar el dissolvent brut, i també de forma manual, amb raspalls i draps.

L'empresa ha dut a terme diverses actuacions per millorar la seva gestió ambiental i reduir-ne el cost associat, tot mantenint el nivell de qualitat. L'empresa va realitzar un Diagnòstic Ambiental d'Oportunitats de Minimització. Els factors que van impulsar l'empresa a aplicar un programa de minimització van ser les previsibles variacions reglamentàries respecte als compostos orgànics volàtils, la presència d'acetat d'etil en l'atmosfera de treball, el desig de buscar alternatives que reduïssin els riscos potencials de la manipulació del dissolvent i també la possibilitat de reduir el seu consum.

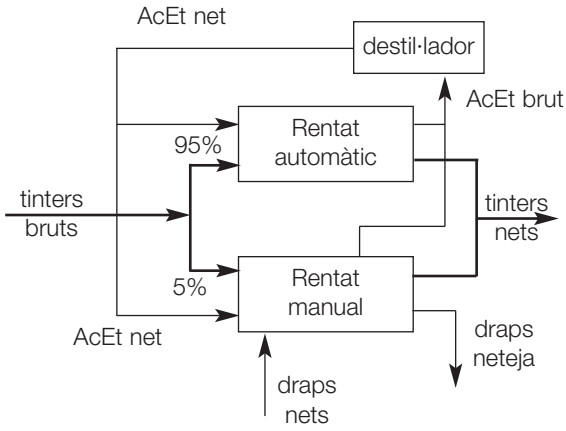
El principal aspecte del procés sobre el qual es podia incidir tenia relació amb l'important consum d'acetat d'etil, l'únic dissolvent que s'utilitza en tot el procés productiu, tant en la fase de reparació de tints com en la neteja de tinters. Entre altres alternatives de prevenció en origen de la contaminació, es va proposar i instal·lar un túnel de rentatge automàtic (amb major capacitat que el que hi havia) de tinters, dipòsits i altres, conjuntament amb un destil·lador per recuperar el dissolvent emprat en la neteja. El túnel de rentatge consisteix en un cos compacte en el qual s'introdueixen de forma manual les peces que cal rentar, que resten disposades sobre unes guies que permetran el moviment de la peça perquè el rentatge sigui més eficient. El dissolvent per a la neteja se subministra mitjançant canonada, i arriba a uns aspersors que seran els encarregats de la seva distribució. El túnel de rentatge conté, en la seva part superior, un sistema Venturi amb torre d'absorció incorporada, un recuperador de gasos i una torre de refrigeració, on es condensen els vapors d'acetat d'etil. Mitjançant un col·lector es retorna aquest dissolvent al túnel de rentatge. El dissolvent brut és conduït directament mitjançant canonada cap al destil·lador, on serà recuperat per al seu ús posterior altre cop en la neteja.

Antic procés



AcEt = Acetat d'etil

Nou procés



La inversió en instal·lacions va ser de 86.100 €, i es va aconseguir un estalvi de 65.424 €/any, és a dir, amb un període de retorn de la inversió d'1,3 anys. La implantació d'un sistema de rentatge automàtic amb capacitat suficient per a les seves necessitats ha suposat un estalvi d'aproximadament el 75% en dissolvent. Aquesta reducció es deu a la disminució de les emissions d'acetat d'etil a l'atmosfera, una utilització racional durant la neteja i la reutilització de l'acetat que surt del destil·lador. A més, la substitució de les operacions manuals de neteja de tinters aporta, complementàriament, una reducció important (del 75%) en l'ús de draps de neteja i, en el seu cas, del cost del seu tractament posterior. Actualment, la neteja manual s'aplica només per a aquella instrumentació que conté alguna part difícil de netejar automàticament. Cal dir, però, que s'obté un nou residu a tractar, com són els fangs fruit de la destil·lació del dissolvent. Però, tant per raons econòmiques com ambientals, el conjunt del procés i de la gestió és més eficient que abans de la implantació d'aquestes modificacions.

CEMA. Fitxa de Producció+Neta, núm. 35.

La neteja d'un reactor amb dissolvent implica agitar el dissolvent dins el reactor, fer-lo circular per les canonades i originar un reflux en el condensador; amb això s'intenta aconseguir que es mullin repetidament les parets i s'arrosseguin totes les restes del procés.

Alguns dels residus poden ser difícils d'eliminar i potser es necessiten neteges repetides dels equips fins a aconseguir el grau de neteja desitjat per al següent procés. Alguns d'aquests dissolvents poden ser inflamables i/o tòxics. A més de multiplicar els problemes d'higiene i seguretat, produeixen un residu que cal recuperar o enviar a incineració especial.

Per aquests motius, les neteges de tipus aquós s'han fet normals, especialment en indústries farmacèutiques i biotecnològiques. Els agents de neteja utilitzats són simples, com ara solucions d'hidròxid sòdic i àcid fosfòric, o bé formulacions multicomponents, que poden ser molt específiques per a una aplicació determinada, i en les quals es combinen diferents mecanismes de neteja.

Pistola d'alta pressió per a la neteja de tancs

Tanmateix, els agents aquosos no es poden enviar a reflux com els orgànics, i es necessiten accions d'esprai directe o recirculacions enèrgiques dels agents. La neteja de canonades, amb moltes zones mortes, pot representar una gran dificultat en la neteja. Per això, serà convenient que les instal·lacions multifuncionals s'hagin dissenyat aplicant bones pràctiques, tenint en compte no solament les operacions normals, sinó també els requeriments de la neteja.

La selecció d'una acció química apropiada i dels paràmetres de neteja dels agents aquosos és crítica per aconseguir bons resultats. La solubilitat de moltes substàncies és funció del pH. Certs grups funcionals són més solubles en solucions bàsiques, i d'altres, en solucions àcides. Però aquest no és l'únic factor a tenir en compte, sinó que es pot fer intervenir altres mecanismes en combinació, o es pot aprofitar l'ús d'altes temperatures sense les implicacions de seguretat dels dissolvents orgànics.

Tot plegat, la selecció del procediment més apropiat requerirà una experimentació preliminar, que compti amb la col·laboració d'un criteri expert. Igualment, serà important

després establir un criteri de validació de la neteja i criteris d'acceptació per ser aplicats en les proves finals.

5.1.11. *Tecnologies per a neteges de precisió**

Alguns sistemes de neteja són d'aplicació, avui dia, específicament per a neteges de precisió en la indústria electrònica i altres aplicacions. En el futur, aquestes tecnologies poden arribar a trobar una aplicació més extensa, limitada actualment per raons bàsicament econòmiques.

5.1.11.1. Neteja per plasma

El plasma es pot definir com un gas ionitzat, amb un nombre aproximadament igual de partícules positives i negatives. Les propietats del plasma s'assimilen tant a les de gas com a les de líquid.

En els sistemes de neteja per plasma s'utilitza un plasma de gas excitat per trencar químicament i desplaçar els contaminants de la superfície del substrat. El plasma de neteja es crea aplicant a un gas, tancat hermèticament en una cambra de reacció a baixa pressió, la radiació d'una freqüència de microones o una radiofreqüència. La ionització del gas pot tenir lloc a baixa freqüència (40-100 kHz), a radiofreqüència (13,56 MHz) o a freqüència de microones (2,45 GHz). Les radiofreqüències produeixen un plasma més homogeni.

El substrat que es vol netejar es col·loca dins la cambra de reacció. Els ions i electrons s'acceleren en sentits oposats. Les molècules de gas són accelerades a un estat superior d'energia (estat excitat), en el qual es transformen en radicals lliures químicament actius i energia ultraviolada. Aquests radicals lliures activen una reacció química sobre la superfície del substrat.

Els gasos comunament utilitzats inclouen hidrogen, heli, argó, tetrafluorur de carboni o hexafluorur de sofre. L'oxigen s'utilitza amb més freqüència per a l'eliminació de contaminació orgànica.

El plasma pot actuar sobre la superfície químicament o mecànicament. Les reaccions químiques impliquen la interacció del plasma amb els contaminants de la superfície. L'oxidació converteix els contaminants orgànics en diòxid de carboni i aigua. Els gasos nobles, com l'argó, s'utilitzen per desplaçar-los mecànicament de la superfície, i s'evacuen aleshores cap a un corrent al buit per evitar que es redipositin.

El plasma és ideal per eliminar contaminants orgànics en aplicacions de precisió. Supera la capacitat de neteja amb líquids quan aquests no són efectius per la seva tensió superficial i la naturalesa complexa de la superfície. El plasma pot penetrar fàcilment dins de les petites xarxes poroses sota la superfície, àrees que no són fàcilment accessibles amb els dissolvents de neteja tradicional.

---

* Vegeu nota 25, pàg. 81.

El plasma és eficaç en la neteja de monocapes de contaminació orgànica, però és inefectiu quan es tracta de capes de contaminació orgànica de distribució desigual i de recobriments de gran gruix.

La neteja per plasma no deixa cap residu a la superfície. Per tant, no hi ha cap necessitat d'una segona etapa d'esbandida. No obstant això, la neteja aquosa o semiaquosa s'utilitza sovint com una etapa de neteja preliminar abans del tractament per plasma perquè aquest no és efectiu per a materials inorgànics. La contaminació inorgànica s'ha d'eliminar abans i el substrat ha d'assecar-se també abans d'aplicar el plasma.

5.1.11.2. Neteja per làser

Els sistemes de neteja per làser es poden utilitzar conjuntament amb els mètodes de neteja per plasma quan es tracta d'eliminar pel·lícules molt fines. També es poden utilitzar per eliminar partícules, adhesius, resines i capes d'òxid superficial. Els sistemes de làser poden arribar a substituir molts mètodes de neteja tradicionals.

El sistema de làser es considera una tecnologia **sense contacte.** No hi ha necessitat de productes químics i tampoc no es produeix cap corrent residual secundari. El tractament amb làser trenca les capes superficials d'hidrocarburs i produeix diòxid de carboni, vapor d'aigua, i altres gasos en quantitats traça. També elimina el vapor d'aigua de la superfície, i disminueix la potencial corrosió de la superfície que pot tenir lloc amb altres mètodes humits.

El làser emet energia en forma de fotons. Aquesta energia causa que els electrons de la superfície s'excitin a un nivell superior d'energia. Després tornen al seu estat fonamental d'energia (relaxació) alliberant fotons addicionals. L'eliminació de la contaminació té lloc com a resultat de l'energia transferida a la superfície, de forma localitzada, pel procés de relaxació. S'allibera molt poca energia calorífica en el procés, de manera que el substrat es manté fred i no experimenta tensions tèrmiques o mecàniques.

El sistema típic de làser inclou una font de llum o làmpada, un conductor òptic que dirigeixi el raig làser a la superfície, un suport que fixi el substrat i una font de gas. La làmpada conté en el seu interior gasos, que són la font d'emissió de fotons. Els gasos normalment utilitzats són el mercuri/xenó, el fluorur d'argó, i el fluorur de criptó. La longitud d'ona i la freqüència de l'energia de relaxació són característiques de l'estructura atòmica del gas. Normalment, per a l'eliminació de contaminants, s'utilitzen làsers polsants de longitud d'ona simple. El ritme de la pulsació determina la velocitat de neteja.

El sistema làser és altament selectiu per a una àrea definida, però pot netejar pràcticament qualsevol part d'un substrat, encara que les parts interiors d'un substrat porós poden ser difícils de netejar. Les incompatibilitats potencials poden sorgir amb substrats inflamables o explosius si no s'opera en atmosferes inertes, o per la possibilitat d'afectar tèrmicament substrats prims i delicats. L'inconvenient principal del plasma és que la inversió inicial necessària és elevada.

5.1.11.3. Neteja amb UV/ozó

La llum ultraviolada i l'ozó s'apliquen de forma conjunta en el tractament d'aigües residuals per oxidar materials orgànics, inclosos els microorganismes. L'aplicació de l'UV/ozó es pot ampliar a l'eliminació de contaminants orgànics de la superfície d'un substrat. L'aplicació principal és l'eliminació d'alguns polímers fotoresistents i restes carbonoses en els semiconductors.

L'energia despresa per la llum ultraviolada catalitza la descomposició de l'ozó o el peròxid d'hidrogen. En el procés de neteja, l'ozó es dissol en la solució que es vol tractar. Com que l'ozó és 12,5 vegades més soluble que l'oxigen, es pot esperar un nivell raonable d'efectivitat. Es recomana operar a temperatures baixes perquè la solubilitat de l'ozó disminueix amb l'augment de la temperatura. Els resultats són millors quan s'opera amb longituds d'ona UV per sota de 300 nm.

La neteja té lloc com a resultat de la formació de radicals lliures que acompanyen la descomposició de l'ozó i el peròxid d'hidrogen i deixen un radical lliure d'oxigen molt reactiu. Aquest radical parcialment es combina amb un altre radical per formar oxigen gas, i parcialment reacciona amb els compostos orgànics que es trenquen en molècules més petites.

Pot ser un mitjà altament eficaç per a l'eliminació de contaminants en semiconductors o en altres superfícies. Per assegurar l'eficàcia és important conèixer quins compostos s'han de netejar, perquè hi ha compostos orgànics, com els àcids carboxílics, que no s'oxiden. Si la capa de contaminant que s'ha d'eliminar és gruixuda, serà convenient fer un rentatge preliminar que al mateix temps elimini els contaminants inorgànics.

Els pH alts faciliten la reacció en originar també radicals oxhidril molt reactius. L'operació amb ozó és preferible que emprar peròxid d'hidrogen quan hi ha possibilitat de contaminació metàl·lica; pot operar a temperatura ambient.

S'han de prendre algunes precaucions quan es treballa amb UV/ozó. L'exposició prolongada pot provocar corrosió de la superfície de certs substrats. L'exposició accidental a l'UV és perjudicial per als ulls i per a la pell. Pot produir danys cel·lulars i pot tenir efectes crònics, com provocar càncer. El gas d'ozó es considera un producte químic tòxic d'exposició reglamentada.

La inversió inicial i el cost operatiu són comparativament baixos.

5.1.12. *Altres tecnologies emergents*

5.1.12.1. Desgreixatge per bombardeig amb boles de gel[28]

Petites partícules de gel de 0,5 a 3,5 mm de diàmetre es projecten a gran velocitat sobre la superfície que es neteja. La baixa temperatura, d'entre –80 ºC i –120 ºC, del gel, aconseguida mitjançant nitrogen líquid, contribueix a gelificar greixos i olis que són eliminats per efecte mecànic. No és efectiu per a geometries complicades que no deixin passar les partícules de gel.

El mètode produeix unes aigües residuals que s'han d'enviar a tractament.

---

[28] CETIM. *Guide des technologies propres et des filières de traitement des déchets. Industries mécanique.* 1995.

5.1.12.2. Neteja per via d'oxidació catalítica humida[29]

El concepte va ser desenvolupat per a la destrucció de residus orgànics, però també és aplicable a la neteja de substrats. Consisteix a injectar aire enriquit en oxigen en una solució aquosa. El gas s'adhereix al contaminant i amb l'ajut d'un catalitzador el converteix en productes intermedis, que es degraden més fàcilment. El catalitzador típic és una sal de ferro acompanyada d'un cocatalitzador. Al final del procés solament haurien de quedar CO_2 i aigua com a productes de la degradació, però per aconseguir l'oxidació completa pot ser necessari pujar a temperatures altes. Es pot aplicar a contaminants de naturalesa orgànica sobre substrats que no experimentin corrosió per la presència d'aigua. Després caldrà assecar-los. El sistema no és simple, però consumeix poca energia.

5.1.12.3. Neteja mitjançant un medi absorbent*

Un medi absorbent pot ser emprat en substitució dels dissolvents orgànics, per netejar olis i greixos presents sobre substrats sensibles a un medi aquós, Dos medis absorbents possibles són el midó, els silicats naturals o la polpa de cel·lulosa seca, entre els productes d'origen natural, i els eixugamans que contenen fibra de polipropilè. Després de la neteja s'han d'escombrar les restes, o aplicar una aspiració per efecte del buit.

Produeix uns residus sòlids que preferentment s'hauran de reciclar, valoritzar per incineració o disposar en abocador.

5.2. Sector de la neteja en sec[30]

5.2.1. *Introducció*

El descobriment de la neteja en sec es deu al francès Jean Baptiste Jolly, que l'any 1855 accidentalment va notar que el querosè abocat damunt unes estovalles s'enduia les taques acumulades. Així, al títol de tintoreria del seu negoci va afegir-li el de neteja en sec. L'expansió del sistema, però, va arribar després de la Segona Guerra Mundial, quan el tetraclorur de carboni i el

---

* Vegeu nota 27, pàg. 82.

[29] USEPA. *EPA/625/ R-93/016 Guide to Cleaner Technologies: Alternatives to Chlorinated Solvents for Cleaning and Degreasing.* 1994.

[30] ENVIROWISE. *GG87 Solvent Consumption in Dry-cleaning*. 1997.

USEPA. *EPA/310-R-95-001 Profile of the Dry-cleaning Industry*. 1995.

INSHT. *NTP 56: Instalación de limpieza en seco. Prevención de riesgos higiénicos*. <http://www.mtas.es/insht/ntp/ntp_056.htm>.

INSHT. *Daños para el medio ambiente y la salud humana.* <http://www.istas.net/fittema/att/di5.htm>.

USEPA. *Envirosense*. *An Industry Overview of Dry-cleaning and Laundry Facilities.* <http://es.epa.gov/techinfo/facts/dryclean.html>.

tricloroetilè van donar pas a l'ús del percloroetilè (PER), que aconsegueix millors resultats en menys temps, necessita menys espai i equipament, i és més segur (punt d'ebullició: 121 ºC). Aquest predomini del percloroetilè ha continuat fins al present, ja que te un poder solvent mitjà que permet la dissolució de la brutícia i no ataca les fibres (polímers), fils o botons (molts d'ells de polièster).

Bàsicament, totes les màquines netejadores funcionen igual. Carreguen de 8 a 50 kg de material tèxtil en una cistella perforada d'acer inoxidable, accionada per un motor i equipada amb dipòsits, bombes, filtres, destil·lador, serpentí de recuperació, ventilador i quadre de control. En els equips moderns, els sistemes de rentatge i d'assecatge estan instal·lats a la mateixa màquina per poder recuperar gairebé tot el PER, estalviar diners i causar un mínim impacte ambiental.

Durant la neteja hi ha un flux constant de PER que travessa els teixits girant dins la cistella. El dissolvent es projecta en esprai sobre els teixits, que queden parcialment immersos. Amb el gir els teixits es rebolquen i xoquen contra pales deflectores. El dissolvent és bombejat contínuament, filtrat i recirculat, lliure de la brutícia incorporada.

Després de la neteja, es drena el dissolvent i se centrifuguen els teixits, per després assecar-los mitjançant aire calent que circula a través seu. El dissolvent es vaporitza amb l'aire calent per després condensar-lo en el serpentí refredat. Se separa el dissolvent destil·lat de qualsevol aigua immiscible en el dissolvent (densitat relativa d'1,6) que hagués pogut entrar en el sistema amb el teixit, i el dissolvent destil·lat es retorna al dipòsit.

El control de qualitat del procés, durant el qual es vigila el filtre, la presència d'humitat, l'estat del dissolvent, etc., es completa amb una repassada de qualsevol taca que pugui quedar en el teixit, possiblement hidròfila, la qual s'ha d'eliminar de forma professional amb aigua, vapor o preparats químics apropiats. També pot ser que s'incorpori algun emulsionant al cicle de neteja.

5.2.2. *Corrents residuals de les neteges en sec*

Les emissions atmosfèriques inclouen:

- Vapors de dissolvent emesos quan es transfereixen o es treuen teixits de les màquines.
- Vapors de dissolvent emesos des dels assecadors.
- Vapors residuals de dissolvent emesos des dels teixits després de treure'ls de l'assecador.
- Emissions fugitives de fuites de les conduccions.
- Vessaments.

Encara que les emissions atmosfèriques són les més rellevants, també es produeixen aigües residuals en el separador, i sòlids perillosos com residus del destil·lador de dissolvent i residus retinguts en els filtres.

5.2.3. *Alternatives al rentatge en sec amb dissolvent orgànic*

5.2.3.1. Neteja mullada per immersió en aigua

Diferents estudis diuen que entre el 30% i el 70% de les neteges fetes per procediment en sec, normalment amb PER, es poden fer satisfactòriament pel sistema mullat, o via humida, mitjançant la immersió en solució aquosa. El sistema mullat inclou algunes variants, però totes les tècniques utilitzades són similars. Comporten detergents i llevataques especialment formulats per al rentatge. L'acció mecànica aplicada es regula al nivell més convenient pel tipus de vestimenta i la quantitat de brutícia. Després, s'extreu bé l'aigua abans de l'assecatge i en l'operació d'assecatge es duu a terme un control acurat de la calor i la humitat.

Figura 5.4. Màquina de neteja mullada (Girbau, SA)

En comparació amb la neteja en sec, en el sistema mullat es requereix més treball d'acabat, mà d'obra i més temps d'elaboració, especialment per a l'assecatge. Els teixits són més susceptibles de deteriorament per encongiment i pèrdua de tint. En contrapartida a la reducció d'emissions de COV i a la generació d'un residu de dissolvent, es produeix uns grans volums d'aigua contaminada que haurà de ser tractada.

Els avantatges, però, són grans en higiene i seguretat, olors i emissions de COV. Algunes taques hidròfiles són més fàcils d'extreure, però no és així amb els olis i greixos que limiten l'a-

plicació del sistema mullat. Segueix existint, però, la problemàtica derivada de la diferent solubilitat dels colorants, segons la natura i tipus de dissolvent. Els fabricants solen garantitzar l'estabilitat dels colors únicament utilitzant percloretilè (amb el símbol de l'etiqueta), ja que és amb aquest dissolvent amb el que s'han realitzat les proves.

5.2.3.2. Neteja amb destil·lats del petroli

Els destil·lats del petroli són dissolvents, en general, de més baix cost i eficaços en tot tipus d'indumentària, encara que l'eficàcia per eliminar olis i greixos és inferior. No tenen la toxicitat del PER, i l'exposició per inhalació és inferior perquè les pressions de vapor són més baixes, però són dissolvents inflamables quan el PER no ho és. En el seu ús, cal vigilar si s'entra dins els límits d'explosivitat i controlar qualsevol presència de fonts d'ignició.

Per millorar la seguretat i possibilitar-ne l'ús, s'han introduït dissolvents de punt d'ignició més alt i avenços tècnics en els equips. Aquests avenços inclouen tecnologies al buit i la inertització de la fase vapor amb nitrogen per assegurar que la concentració d'oxigen (inferior al 8%) sempre està molt per sota de la de l'aire. Alhora, s'aplica un millor control dels paràmetres operatius, entre altres raons per assegurar que la concentració de vapors està per sota del 50% del llindar inferior d'explosivitat, o, si aquesta concentració no es coneix, que la temperatura d'operació està suficientment per sota del punt d'inflamabilitat (més de 15 ºC per sota).

A causa del perill d'incendi que representen els destil·lats del petroli, els punts de potencial ubicació estan molt limitats. També s'incrementa el cost de les assegurances.

Pel que fa a altres possibilitats de dissolvents orgànics, s'estan formulant i assajant noves alternatives, com poden ser els èters de glicol alifàtics substituïts.

5.2.3.3. Neteja amb diòxid de carboni líquid

En desenvolupament avançat, la tecnologia del CO_2 líquid s'ha aplicat en altres processos de neteja, però està pendent l'aplicació rutinària a teixits. Implica el treball en cistelles, sotmeses a alta pressió i alguna acció mecànica. En despressuritzar i evaporar el CO_2 les vestimentes surten seques. La baixa viscositat del CO_2 líquid millora l'acció de neteja.

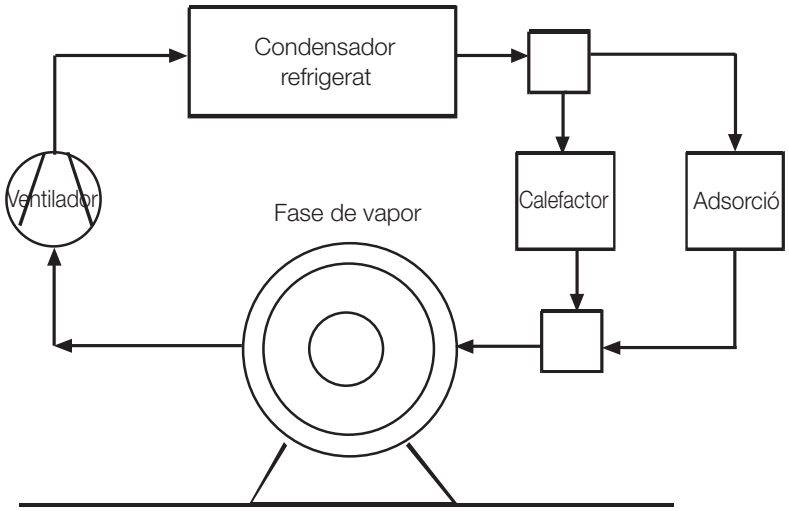
És un dissolvent no polar, potencialment bo, especialment per a les pells, que no crea problemes ambientals, però del qual no hi ha experiència comercial. Els seus inconvenients són l'alta pressió de treball i la possibilitat d'asfíxia, així com la necessitat d'emprar màquines més cares. No està clar com eliminar les taques de proteïnes. La brutícia extreta genera un corrent residual en evaporar-se el CO_2, i cal donar-li un destí apropiat.

5.2.4. *Millores en els equips de neteja en sec*[31]

Les màquines de neteja en sec han evolucionat en el temps per protegir la salut i la higiene dels treballadors i el medi ambient. S'identifiquen cinc generacions de màquines, que incorporen progressivament millores en el sistema de neteja. La primera generació requeria transferir manualment la vestimenta entre la rentadora i l'assecadora. Les màquines de la segona generació eliminaven la transferència manual, però seguien expulsant els vapors residuals durant el procés d'aeració, directament a l'atmosfera o a través d'un sistema simple de recuperació.

Les màquines de tercera generació són sistemes essencialment tancats, sense ventilació intermèdia fins a acabar el cicle. Recirculen l'aire calent d'assecatge a través d'un sistema de recuperació equipat amb un condensador refrigerat on lliuren el dissolvent, abans de retornar al tambor d'assecatge. Aconsegueixen un estalvi considerable de dissolvent. La millora introduïda com a quarta generació és un control del PER residual al final del cicle d'assecatge. Les màquines de la cinquena generació, particularment utilitzades a Alemanya, incorporen un control secundari del vapor, un monitor dins el tambor de la màquina i un sistema que assegura que no s'obre la porta de descàrrega fins que la concentració baixi de 300 ppm de PER.

Figura 5.5. Esquema de neteja en sec (Vapor de PER inferior a 300 ppm)



Les màquines de generacions anteriors no sempre es poden actualitzar completament per incorporar-hi les millores. Algunes de les possibles millores consisteixen a substituir els condensadors per uns altres que operen amb líquids refrigerants a més baixa temperatura, i afegir

[31] USEPA. *EPA/310-R-95-001 Profile of the Dry-cleaning Industry*. 1995.

millors sistemes d'adsorció de PER amb carbó actiu. També és possible incrementar els sistemes de seguretat que garanteixin un vapor residual mínim abans d'obrir la màquina, o millores en els equips d'alimentació per evitar emissions fugitives, etc.

5.2.5. *Bones Pràctiques ambientals en la neteja en sec*

5.2.5.1. Disseny de la màquina

Les BPA han de començar per disposar d'un bon equip que inclogui:

- Un sistema integrat per eliminar les transferències entre neteja i assecatge.
- Un sistema efectiu de control primari del vapor amb un condensador refrigerat (capaç d'aconseguir baixar a 7 ºC als 10 minuts de funcionar el refredament).
- Un sistema de control secundari per filtre de carbó actiu que al final del cicle pugui reduir la concentració de PER per sota dels 300 ppm, i una capacitat de retenció que sigui el doble de la capacitat teòricament necessària.
- Un sensor de verificació del procés de recuperació que controli el final del cicle d'assecatge.
- Un mecanisme de tancament de la porta de càrrega i descàrrega que asseguri el tancament hermètic fins al final del cicle d'assecatge.

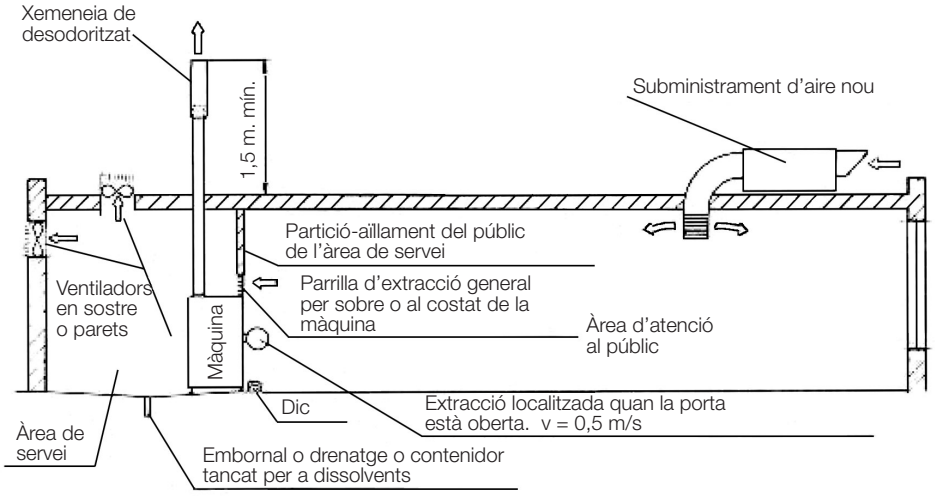
5.2.5.2. Sistema de ventilació

L'objectiu de la ventilació és evitar l'exposició dels operaris al PER, essencialment per inhalació. La màxima exposició té lloc quan s'obren o es tanquen les portes o durant el manteniment dels equips.

Un estudi de l'Institut Nacional de Seguretat i Higiene en el Treball (INSHT), realitzat a la província de Barcelona, posava de manifest l'interès de disposar de sistemes de ventilació correctes. En el cas de ventilació general recomanen un mínim de 5 renovacions per hora, amb un ventilador situat a la paret o al sostre, darrere de la màquina de neteja en sec, on existeix el potencial més gran de generació de vapors de dissolvent. Per a la substitució, la captació de l'aire de renovació s'ha de situar a la part més llunyana de la posició de la màquina de neteja (figura 5.6).

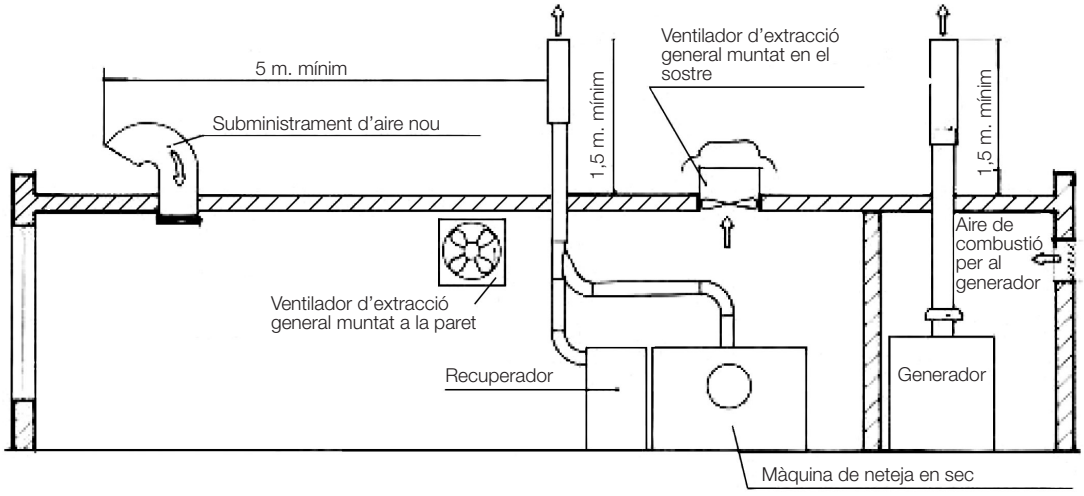
El cabal d'extracció Q, en m^3/hora, es dedueix de Q = 500 G/N, on G és el consum de kg de PER/mes, i N és el nombre de cicles o maquinades per dia, amb un cabal mínim de 5 renovacions/hora.

Figura 5.6. Sistema de ventilació del local (INSHT)



També és convenient mantenir a la porta de càrrega de la màquina, quan està oberta, un corrent d'extracció d'aire mitjançant un sistema d'extracció localitzada. El sistema ha d'operar de forma automàtica quan s'obri la porta. Per al control total dels vapors de dissolvent, el ventilador ha d'aconseguir una velocitat de flux de l'aire de 0,5 m/s a través de la superfície oberta. El sistema també s'ha d'aplicar quan es requereixi transportar roba des de la màquina de rentatge a l'assecador (figura 5.7).

Figura 5.7. Sistema de ventilació del local (INSHT)

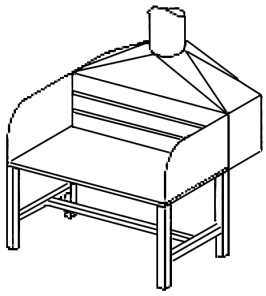


L'aire extret del local, així com la sortida dels equips d'adsorció per carbó actiu, no s'han de recircular a la planta per evitar l'acumulació de dissolvents. Cal recordar que aquest corrent atmosfèric ha de complir els requeriments legals d'emissió. L'alçada mínima de la xemeneia ha de superar 1,5 m la coberta més alta o qualsevol estructura propera, i ha d'estar situada, com a mínim, a 6 m de qualsevol entrada d'aire per evitar el retorn de l'aire extret. En el sistema de ventilació general, la circulació ha d'anar de les zones més netes a les zones menys netes.

La zona de llevataques manuals és la que té una atmosfera més contaminada. El control de les emissions es pot fer mitjançant una taula dotada de campana extractora (figura 5.8). El cabal d'extracció, Q, en m^3/hora, per a una taula de llargada H, en m, ha de ser:

Q = 2000 x H

Figura 5.8. Taula llevataques amb campana extractora



Dins de les botigues, les zones de rentatge haurien d'estar separades de la resta per disminuir el risc d'exposició.

5.2.5.3. Operació i manteniment

Els operaris no han d'obrir les portes de la màquina de rentatge mentre està funcionant. Les portes solament han d'estar obertes durant les operacions de càrrega i descàrrega. Durant aquestes operacions, els operaris han de mantenir el cap el més separat possible de les obertures, i els que no intervenen en l'operació han de romandre el més lluny possible. Per retirar els vestits més apartats s'han d'emprar eines de braç llarg.

És important seguir les recomanacions del fabricant dels equips tant pel que fa a l'operació com el manteniment.

Un bon manteniment és important per reduir l'exposició, i augmentar el rendiment i la vida de l'equip. Entre altres coses, cal assegurar el bon funcionament dels sistemes de recuperació, el sentit correcte de gir del ventilador, i verificar que no hi ha fuites de líquids ni vapor per juntes, brides, etc.

Els treballadors de manteniment han de portar els equips adequats per reduir l'exposició potencial al PER, com ara mascaretes de respiració homologades, amb filtres de carbó actiu per protegir de la inhalació de dissolvent.

6 Alternatives de prevenció per a alguns sectors industrials

6.1. Introducció

La reducció del consum de dissolvents i/o els corrents residuals derivats d'aquests consums és un objectiu immediat per raons ambientals, encara que no exclusivament. La reducció del consum i dels seus impactes implica una consideració dels usos que se'n fan en el present, les raons d'aquests usos, com influeixen en les propietats finals dels productes, i quines són les alternatives de substitució, ja sigui en els dissolvents o en les tècniques d'aplicació.

Els sectors productius que utilitzen dissolvents en una proporció més o menys gran són molt diversos. La Unió Europea ha seleccionat uns quants sectors com a prioritaris per controlar el seu consum de dissolvents com a font de COV, però la possibilitat de reducció no s'ha de limitar als sectors explícitament descrits, perquè no són tots els implicats i els corrents residuals generats no es limiten als COV, encara que certament l'impacte d'aquests sectors pugui ser preponderant.

Alguns d'aquests sectors industrials poden tenir un impacte significatiu a Catalunya, ja sigui pel consum de dissolvent i/o per la generació de residus de dissolvent, i s'han pres com a exemples específics, per als quals s'han descrit les alternatives més detalladament en apartats posteriors.

6.2. Revisió general

Sense ser exhaustiva, es fa una revisió de caràcter general, simplement destinada a mostrar la diversitat de sectors consumidors i la diversitat d'aplicacions dels dissolvents.

La fabricació d'**adhesius**[32] està en creixement constant. Els adhesius, definits com a substàncies capaces d'ajuntar materials per unió superficial (adhesió), en què la unió té una resistència interna pròpia (cohesió), inclouen dins el terme genèric altres termes com coles, gomes,

[32] WYPYCH, G. I. *Adhesives and Sealants*. A: WYPYCH, G. I. *Handbook of Solvents*. Ontario: Chem. Tec. Pub., 2001.

pastes, ciments adhesius, etc. La majoria d'adhesius contenen com a ingredient principal un polímer orgànic d'alta massa molecular i de gran resistència interna (cohesió) o un compost orgànic reactiu en una fase preliminar de polimerització, que reaccionarà durant el procés d'unió per formar el polímer final.

En general, els ingredients principals van acompanyats d'altres substàncies auxiliars que els donen les característiques particulars per al procés i l'ús final. La majoria de dissolvents aplicats tenen com a finalitat optimitzar la solubilitat del polímer principal. Aquest és el cas dels polímers d'epoxi i poliuretans, dins del grup d'adhesius que són químicament reactius, per als quals s'utilitzen metil etil cetona, acetona, *white spirits*, toluè i xilè. A més d'aquests adhesius que actuen per poliaddició, hi ha els adhesius per policondensació: polièsters que requereixen metanol i N-metilpirrolidona, i poliimides que requereixen metil etil cetona.

Els adhesius basats en poliuretans termoplàstics s'apliquen en les indústries del calçat, l'embalatge d'aliments, i la laminació de pel·lícules de plàstic i tèxtils. En els darrers anys hi ha hagut molts canvis en els adhesius basats en poliuretans termoplàstics, i se n'esperen més. La tecnologia de fusió en calent, introduïda als anys vuitanta, ha crescut ràpidament. Aquests adhesius s'utilitzen per a les indústries de l'automòbil, el mobiliari i els productes per a la construcció, l'enquadernació i el calçat.

Els adhesius que actuen per pressió i curat per UV són algunes de les aplicacions més recents en la tecnologia de curat per radiació, i un mercat en expansió. Els sistemes per fusió en calent, amb un alt contingut en sòlids, i els adhesius de base aquosa també han estat introduïts en la laminació de productes tèxtils. A més dels avantatges ambientals, l'eliminació d'olors es considera un benefici addicional que facilita la substitució dels sistemes basats en dissolvents tradicionals.

Juntament amb els adhesius s'hi solen incloure els materials emprats com a segelladors. En la fabricació dels materials segelladors, els dissolvents s'afegeixen per reduir-ne la viscositat i ajudar en la fabricació del polímer. Els dissolvents típics emprats són els *white spirits*, el toluè i el xilè. La majoria de silicones segelladores no contenen dissolvent.

Un primer grup de matèries segelladores conté poca quantitat de dissolvents. Les acríliques són de base aquosa però poden contenir etilen- i propilenglicols, i *white spirits*. Però també hi ha segelladores acríliques basades en dissolvents orgànics, com ara *white spirits*, el toluè i el xilè. Les segelladores a base de polisulfurs solen contenir toluè i metil etil cetona.

Un segon grup de matèries segelladores pot contenir fins a un 40% de dissolvents. Les basades en goma butílica contenen hidrocarburs C_6-C_{12}. Les segelladores a base d'estirè/butadiè porten diferents dissolvents que inclouen toluè, heptà, hexà, metil etil cetona, isobutirat d'isobutil, acetat d'n-amil, i n-amil cetona, usualment emprats en forma de mescles. El policloroprè està usualment dissolt en una mescla de dissolvents que inclouen nafta, hexà, acetona, metil etil cetona, benzè i toluè.

En la indústria del **calçat,** la introducció del policloroprè va representar un canvi substancial i encara és emprat avui dia per la seva facilitat de preparació, simplement dissolvent el polímer, i la bona adherència que proporciona. Molts productes nous estan disponibles com a substituts potencials. Els adhesius per fusió en calent poden emprar-se en algunes aplicacions, però la

unió no sempre és prou resistent i encara es requereixen dissolvents per a la neteja i el desgreixatge. Els adhesius de base aquosa semblen ser el substitut més probable, però necessiten equips especials de procés per l'alta quantitat de calor requerida en l'evaporació de l'aigua.

Els adhesius tenen una gran aplicació en les indústries de la **fusta**[33] i del **moble.** En la indústria de la fusta, les resines fenol-formol, urea-formol i després el metil difenil diisocianat han estat bàsiques per raons econòmiques, especialment en la fabricació de contraplacats. Per raons ambientals i d'higiene, i també per l'increment de preus del petroli, els adhesius derivats de productes naturals poden ser substituts en el futur. Les resines basades en l'alcohol furfurílic, la lignina o l'acetat de polivinil es plantegen com a candidats potencials, encara que particularment per al darrer candidat caldrà superar els inconvenients econòmics. A més dels canvis en matèries primeres, el sector de la fusta pot fer reduccions en els corrents residuals originats emprant mètodes més eficients d'aplicació dels adhesius, com pot ser l'extrusió d'adhesius escumats. Els dissolvents, principalment no polars, també s'utilitzen en les preparacions de preservatius de la fusta, per facilitar la impregnació amb fungicides i insecticides.

Els adhesius de contacte emprats en la indústria del moble d'espuma sintètica han estat específicament avaluats en un programa de l'USEPA[34], amb la conclusió que els adhesius de base aquosa poden actuar tan bé o millor que els adhesius basats en dissolvents clàssics. Encara que el cost en adhesiu per metre quadrat pugui ser superior en el cas dels adhesius de base aquosa, si es tenen en compte tots els factors de cost en l'aplicació, el factor econòmic se situa en el mateix ordre de magnitud.

La indústria del moble utilitza els dissolvents en moltes altres aplicacions a part dels adhesius: per eliminar les resines naturals d'alguns tipus de fusta que poden interferir amb els acabats, com a diluents d'imprimacions, pintures i vernissos, líquids de neteja, etc., per a les quals estan en ple desenvolupament productes i tecnologies alternatives (vegeu l'apartat 6.6).

El sector dels **recobriments,** les **pintures** i altres, que intervé en molts altres sectors industrials, està descrit amb més detall a l'apartat 6.4. La indústria del **recobriment de bobines** és un cas més específic. Els recobriments de polièster contenen fins a un 40% de dissolvents, que inclouen glicol èsters, hidrocarburs aromàtics, alcohols, cetones i butil glicol. Les possibilitats per canviar les tecnologies presents apunten cap al curat per radiació i els recobriments en pols.

Els recobriments que s'apliquen són prims, però contenen una alta càrrega de pigments. En conseqüència, el curat per UV sembla menys convenient que el curat per EB. El sistema requereix un canvi en els polímers, i els oligòmers acrílics són els més convenients per a l'aplicació. Aleshores, el sistema es pot processar sense dissolvents. El procés de curat per radiació és energèticament molt eficient però necessita una forta inversió inicial.

Els recobriments amb pols fluorocarbonada sembla ser que no només són bons ambientalment, sinó que també podrien millorar el producte. El sector també té en desenvolupament sistemes que milloren l'adherència del recobriment al metall.

---

[33] USEPA. *EPA/310-R-95-006 Profile of the Lumber and Wood Products*. 1995.

[34] EERC. [en línia] *The Alternative Adhesives Project. Alternative Adhesives technologies: Foam furniture and Bedding Industries.* <http://eerc.ra.utk.edu/ccpct/aap1.html>.

Una de les aplicacions més comuns dels dissolvents és en les **neteges** (tractades amb més detall en el capítol 5). S'inclouen des de les neteges més especialitzades de vestuari, anomenades **neteges en sec** (com es descriu a l'apartat 5.2, avui dia conjuntament amb les neteges mullades), a neteges d'estris, peces, equips, planxes metàl·liques, etc. En general, una de les actuacions més desenvolupades és la substitució per dissolvents aquosos (apartat 5.1). Un sector que aplica neteges molt particulars és el sector de l'**electrònica**[35]**.**

El sector de l'electrònica, que en general necessita neteges de precisió, conjuntament amb els sectors dels recobriments i els adhesius, va ser uns dels més afectats per les mesures del Protocol de Montreal[36]. La prohibició dels CFC va motivar grans canvis en les neteges a la indústria electrònica. Molts processos es van reorientar amb l'objectiu d'evitar les neteges, però aquestes seguien sent necessàries en moltes àrees. Diversos residus, com pastes de soldadura o fluxos residuals en els circuits impresos, poden ser causa de fallades en altres etapes de la producció o reduir la fiabilitat dels sistemes. A més dels factors ambiental, de seguretat i d'higiene, és necessari assegurar la compatibilitat de matèries, com pot passar en les freqüents neteges de plantilles. En aquest, com en altres sectors, totes les alternatives tenen els seus punts forts i els seus punts febles. El sector compta amb una diversitat de possibilitats tecnològiques basades en dissolvents aquosos, en dissolvents semiaquosos basats en dissolvents no halogenats solubles en aigua, com els alcoxipropanols i aminoalcohols, o en altres dissolvents orgànics, com ara els mateixos alcoxipropanols o els èters hidrofluorats.

Alguns sectors, com és el cas del **metall,** utilitzen els dissolvents i produeixen corrents residuals de forma molt diversa. En les manufactures metàl·liques intervenen operacions de tall, conformació, neteges i recobriments. En les primeres operacions s'empren tricloroetilè/percloroetilè, acetona, toluè i xilè. En les neteges, en lloc de dissolvents simples es poden emprar emulsions aquoses per disminuir el consum de dissolvents, encara que caldrà fer un tractament de les aigües residuals. Residus sòlids es formen tant a causa del tractament de les aigües residuals com directament de les neteges. En les operacions de pintat, que inclouen, entre altres dissolvents, metil etil cetona, metil isobutil cetona, toluè, i xilè, es produeixen uns altres corrents residuals. En les neteges dels equips encara cal afegir la presència d'altres dissolvents, com són el diclorometà i el percloroetilè. Els sistemes de recuperació de dissolvents, per evitar les emissions, són una nova font de corrents residuals líquids i sòlids. En són un exemple les pintures recollides en els filtres de la ventilació. Per reduir els corrents residuals es poden endegar múltiples accions, com la preneteja en sec, la substitució de matèries, la millora dels equips i el reciclatge de dissolvents.

En relació amb l'anterior sector està la indústria de l'**automòbil.** En les operacions de muntatge s'inclouen neteges, preparacions i pintat. En les neteges, els dissolvents típics emprats

---

[35] Hanek, M.; Löw, N.; Mühlbauer, A. *Electronic Industry. CFC-free Alternatives for Cleaning Electronic Industry.* A: Wypych, G. I. *Handbook of Solvents*. Ontario: Chem. Tec. Pub., 2001.

[36] UNEP IE/PAC. *Protecting the Ozone Layer*. Vol. 2: *Solvents, Coatings and Adhesives*. 1992.

són l'acetona, el xilè, el toluè i el tricloroetilè. En els banys de preparació poden estar-hi presents alguns dissolvents orgànics. L'aplicació d'una capa de recobriment de clorur de polivinil resistent a l'aigua implica petites quantitats de dissolvents, i les primeres capes de polièster o èster epoxi són sistemes amb dissolvent incorporat. Les capes de pintura amb color contribueixen amb més dissolvent. Els dissolvents implicats en aquestes operacions inclouen butanol, isobutanol, metanol, heptà, *white spirit*, acetats d'etil, butil i hexil, metil etil cetona, acetona, metil isobutil cetona, toluè i xilè. La neteja dels equips d'aplicació de recobriments fa una contribució addicional al consum de dissolvents.

La indústria de l'automòbil i les empreses de pintura associades estan involucrades en una forta recerca de substituts per les pintures amb dissolvents. En la indústria europea, la mitjana del consum per vehicle és de 10 kg de dissolvents[37]. Els esforços per reduir aquest consum s'adrecen principalment als sistemes aquosos i la pintura en pols. La introducció de molts plàstics en la fabricació de l'automòbil és un repte addicional, ja que els plàstics han de pintar-se i la selecció de pintura no sembla simple. Les poliolefines clorades que s'adhereixen bé i redueixen l'emissió de COV no deixen d'incloure clor en la seva composició. La pintura en pols està disponible però requereix un cert consum d'energia.

Els dissolvents no són solament importants en el pintat de nou dels vehicles. La reparació i el repintat de vehicles també té una incidència significativa en la producció de corrents residuals[38].

En algunes indústries, com la **quimicofarmacèutica** (apartat 6.3) o els **cosmètics,** els dissolvents també tenen una aplicació diversa, tant com a ingredients d'alguns productes com en operacions de neteja. Diversos cosmètics contenen dissolvents, des de netejadors d'ungles fins a esprais del cabell. El sector també busca alternatives als dissolvents amb més problemes. Alguns dissolvents, com l'acetona, ja tenen substituts més correctes, com combinacions d'isopropanol i acetat d'etil.

Diversos materials, inclosos olis, greixos i proteïnes, es poden obtenir de diferents fonts biològiques mitjançant l'**extracció** amb dissolvents. Un cas particularment important és l'extracció d'olis vegetals. El procés és una combinació de pressió mecànica i extracció amb dissolvents. L'extracció comercial ha utilitzat l'hexà, principalment des dels anys quaranta. En el cas dels productes destinats al consum humà, l'elecció del dissolvent té unes implicacions addicionals per motius de salut, cosa que motiva la recerca de dissolvents alternatius. L'isohexà, però també altres dissolvents alternatius, com l'isopropanol o l'etanol, estan sent emprats en alguns processos d'extracció o avaluats per a futures aplicacions[39].

---

[37] KONDOS, C. A.; KAHLE, C. F. Automotive Eng. 107, núm. 1 (1999); p. 99-102. Citat per WYPYCH, G. I. *Motor vehicle assembly*. A: WYPYCH, G. I. *Handbook of Solvents*. Ontario: Chem. Tec. Pub., 2001.

[38] CEPE. [en línia] *Directrices tecnológicas para el repintado de vehículos*. <http://www.cepe.org/>.

[39] WAKELIN, P. J.; WAN, P. J. *Food industry. Solvents for Extracting Vegetable Oils.* A: WYPYCH, G. I. *Handbook of Solvents*. Ontario: Chem. Tec. Pub., 2001.

6.3. Dissolvents en la indústria quimicofarmacèutica[40]

6.3.1. *La indústria quimicofarmacèutica*

La indústria quimicofarmacèutica inclou els establiments dedicats a fabricar o processar substàncies químiques i productes d'origen natural destinats a la formulació de productes farmacèutics. Com a indústries de síntesi, formen part del sector de química fina.

Les substàncies produïdes solen ser compostos orgànics d'estructura complexa, que s'obtenen mitjançant una sèrie de reaccions i etapes intermèdies efectuades sota condicions i procediments molt precisos. La fabricació, a més de la síntesi química, pot incloure processos de fermentació i d'extracció de productes naturals. Així s'obtenen principis actius tan diversos com els antihistamínics, els antibiòtics o els agents cardiovasculars, entre molts altres.

La majoria de les substàncies es fabriquen en processos discontinus o *batch*, és a dir, per càrregues. Quan s'ha fabricat la quantitat necessària d'un producte, la instal·lació es destina a fabricar un altre producte intermedi o final. La mateixa instal·lació, amb una configuració potencialment diferent i el mateix personal, es dedica a fabricar, amb diferents matèries primeres i condicions de procés, altres productes que també generen diferents corrents residuals.

Quan la mateixa instal·lació es dedica a diferents aplicacions, els equips han de netejar-se a fons, fins que estiguin en condicions correctes per al nou ús. Quan les neteges són extremadament difícils, o està justificat pel volum de producció, els equips passen a una dedicació específica. Els mètodes i materials de neteja dels equips (aigua, vapor, detergents, dissolvents orgànics, etc.) se seleccionen en funció de la seva capacitat per eliminar tots els residus presents, que poden ser matèries primeres, intermedis, productes finals, productes de degradació, etc., i no deixar rastres per a les operacions posteriors.

Les neteges d'equips, en general, i les possibles millores que es poden introduir en les neteges estan descrites a l'apartat 5.1 d'aquest manual.

Les instal·lacions de síntesi química solen incloure, a més del reactor, equips de separació, cristal·lització, purificació, assecatge, etc. Els fermentadors són específics en quant han de ser capaços de conduir els microorganismes perquè produeixin la substància desitjada mentre

---

[40] Adams, D. J.; Dyson, P. J.; Tavener, S. J. *Chemistry in Alternative Reaction Media.* Chichester (Regne Unit): John Wiley, 2004.

Dyer, J. A.; Mulholland, K. L. *Prevent Pollution via Better Reaction Design and Operation*. CEP, febrer de 1998; p. 61-66.

Mulholland, K. L.; Dyer, J. A. *Pollution Prevention: Methodology, Technologies and Practices.* Nova York: AIChE, 1999.

USEPA. *EPA/310/R-97-005 Profile of the Pharmaceutical Manufacturing Industry*. 1997. Abraham, M. A.; Moens, L. (ed.) *Clean Solvents. Alternative Media for Chemical Reactions and Processing.* ACS Symposium Series 819, 2002.

Comissió Europea. *Draft BAT for the Manufacture of Organic Fine Chemicals*. 2004.

conserven la seva vitalitat. Els processos d'extracció de productes naturals inclouen sistemes de rentatge, extractors, evaporadors, precipitadors, etc. De fet, molts dels equips són comuns als tres tipus d'instal·lació (síntesi, fermentació i extracció) i no se'n pot fer una separació estricta.

Els productes s'envien a la línia de producció més pròpiament farmacèutica, en general separada físicament de les instal·lacions anteriors, on les substàncies es formulen, es mesclen, s'agreguen, etc. i els preparats finalment s'envasen.

6.3.2. *Acció dissolvent*

En general, les reaccions químiques no tenen lloc aïlladament entre les espècies químiques que reaccionen, sinó en solució en un medi. El medi acostuma a ser un dissolvent líquid, el qual actua com a medi de reacció. Dissolvent i soluts formen una fase líquida, simple i homogènia.

El dissolvent pot tenir diverses funcions. La funció més comuna és mantenir les espècies que reaccionen en solució i així facilitar els xocs necessaris entre molècules que possibiliten la reacció. De vegades el dissolvent és també un dels reactants, present en una quantitat superior a l'estequiomètrica (solvòlisi). Al mateix temps actua com a medi de control de la temperatura, aporta energia per fer més ràpida la reacció o absorbeix la calor generada en reaccions exotèrmiques.

La regla general de dissolució és que el que és semblant dissol allò semblant. Així, una substància que té un grup funcional determinat és fàcil que es pugui dissoldre en un dissolvent que conté el mateix grup funcional. De forma més general, una substància es dissoldrà si termodinàmicament la interacció és favorable, és a dir, si l'energia que es desprèn en la solvatació és superior a l'energia necessària per desfer la interacció entre les molècules del dissolvent i entre les molècules del solut (o l'energia de dissociar les molècules en ions).

6.3.3. *Selecció de dissolvents per als processos*

La indústria quimicofarmacèutica utilitza una extensa gamma de dissolvents. Les propietats físiques més importants d'un dissolvent pel que fa a la seva elecció depenen de l'aplicació. Així, es poden esmentar com a exemples:

- Els punts d'ebullició en relació amb la massa molecular són característics de la fortalesa de les interaccions entre molècules i de la volatilitat d'un dissolvent, i determinen la temperatura màxima de procés.
- La massa específica és important quan es treballa amb sistemes bifàsics o multifàsics per afavorir els processos de separació de fases per gravetat.
- Propietats com la viscositat, la difusivitat o la calor específica del dissolvent poden jugar un paper important per afavorir els processos de transferència de quantitat de moviment,

de massa i de calor. La cinètica global o la mitigació de reaccions exotèrmiques, per exemple, poden veure's afavorides per la presència d'un dissolvent adequat, d'alta capacitat calorífica.
- El paràmetre de solubilitat de Hildebrand, comparat entre dos dissolvents, és un indicador de la seva miscibilitat.

La selecció d'un dissolvent per a una aplicació particular es pot basar en criteris teòrics o experimentals[41], entre els quals es troben:

1. L'efecte que pugui tenir el dissolvent sobre els productes, el mecanisme, la velocitat o l'equilibri de la reacció; la capacitat de dissolució; el fet de ser inert o no en les condicions de la reacció, etc.
2. L'estabilitat dels substrats, productes i catalitzadors en el dissolvent, inclosos els estats de transició i intermedis de la transformació.
3. El rang convenient de temperatures del líquid per tenir velocitats de reacció útils. Un punt d'ebullició apropiat, calor específica, etc.
4. Una volatilitat suficient del dissolvent per separar-lo del producte per evaporació o destil·lació sense un consum energètic excessiu.
5. El cost, un factor molt important en l'escala d'aplicació industrial.

6.3.4. *Corrents residuals generats en els processos*

El sector quimicofarmacèutic produeix corrents residuals d'una gran diversitat de composicions. En general, els dissolvents són la principal font d'emissions atmosfèriques, tant de les síntesis com de les extraccions. En els fermentadors es poden originar altres gasos, sovint amb olors no específiques d'una substància química. Les emissions de dissolvents/COV poden tenir lloc en punts molt diversos, que inclouen els següents:

- en els emmagatzematges de matèries primeres i productes, com a pèrdues en els transvasaments i la respiració dels dipòsits;
- en les manipulacions, durant el transport i la transferència dels dissolvents;
- en els processos de reacció en ventilar gasos d'inertització; en disposar els fons residuals del reactor; en neteges, com emissions fugitives de bombes, vàlvules, brides, punts de mostreig, etc.;
- en els processos de separació que en general acompanyen el reactor (destil·lació, absorció, desorció, etc.), i els seus equips auxiliars (condensadors, ejectors, bombes de buit, etc.);
- en altres processos associats, com ara la cristal·lització, la filtració, l'assecatge, etc.;

[41] Adams, D. J.; Dyson, P. J.; Tavener, S. J. *Chemistry in Alternative Reaction Media.* Chichester (Regne Unit): John Wiley, 2004.

- vàlvules de seguretat per a la despressurització dels equips;
- altres punts d'emissions difuses, com són els drenatges, els corrents residuals, etc., a causa de fuites, vessaments, desguàs d'aigües de neteges, etc.

La participació dels dissolvents en les aigües residuals pot originar-se durant el seu ús com a medi de reacció i extracció (dissolvent) i de fermentació; com a agent de neteja, amb contaminacions molt diverses, mesurables com a DQO i DBO; o com a contaminant específic, possiblement regulat. Els tractaments necessaris d'aigües residuals poden ser una font addicional d'emissions atmosfèriques per volatilització.

Els residus sòlids també són diversos, originats com a fons de columnes de separació, subproductes de reaccions, tortó de filtració, residus d'extraccions i fermentacions, etc. Als residus previsibles cal afegir la possibilitat de tenir productes fora d'especificació no reciclables, dels quals s'haurà de disposar adequadament en funció de les seves característiques. També s'han d'afegir els productes caducats, els vidres, els envasos contaminats o en desús, etc.

6.3.5. *Canvis a dissolvents inerts*[42]

En la selecció de dissolvents alternatius s'han de tenir en compte les mateixes consideracions generals d'ús dels dissolvents, però addicionalment la capacitat de facilitar les reaccions previstes amb la mateixa efectivitat. Els criteris de selecció inclouen la capacitat de recuperar i poder reutilitzar el dissolvent.

Els processos químics poden implicar diverses etapes de separació després de la reacció. En cada etapa pot ser que hi intervingui un dissolvent amb el risc que hi hagi pèrdues de material i un impacte ambiental associat. L'interès que té la possibilitat d'aplicar dissolvents inerts és proporcional al nombre d'etapes.

El diòxid de carboni i l'aigua poden representar grans avantatges sobre els dissolvents clàssics, sempre que els corrents residuals que puguin produir-se no requereixin un tractament complicat.

- L'**aigua,** a més del seu baix cost i de no ser combustible ni inflamable, presenta alguns avantatges específics. Per la seva polaritat és fàcilment separable dels dissolvents no polars. Les separacions de fases no miscibles poden ser més fàcils perquè l'aigua té una densitat més gran que la majoria de substàncies orgàniques. A més, té una alta conductivitat tèrmica, una alta calor d'evaporació, i una gran calor específica que permet controlar

[42] ABRAHAM, M. A.; SUNOL, A. K. (ed) *Supercritical Fluids. Extraction and Pollution Prevention*. ACS Symposium Series 670, 1997.

GOPALAN, A. S.; WAI, C. M.; JACOBS, H. K. *Supercritical Carbon Dioxide. Separations and Processes*. ACS Symposium Series 860, 2003.

ABRAHAM, M. A.; MOENS, L. *Clean solvents. Alternative Media for Chemical Reactions and Processing.* ACS Symposium Series 819, 2002.

més fàcilment les reaccions exotèrmiques, encara que sigui a canvi de més consum energètic i temps de procés en escalfaments i refredaments.

Però no tots els reactius es dissolen en aigua, i en contra seu té que algunes substàncies reaccionen de manera adversa en aigua, molts catalitzadors perden activitat, i pot ser de difícil depuració després d'utilitzar-se, encara que els mètodes analítics per al reconeixement de substàncies són més fàcils en els sistemes aquosos.

- Els **fluids supercrítics,** més coneguts pel seu ús en el procés de descafeïnament amb diòxid de carboni supercrític, són una alternativa diferent als dissolvents clàssics. El fluid supercrític més conegut és el diòxid de carboni; altres dissolvents potencials són el fluoroform, el difluorometà i també l'aigua supercrítica. El diòxid de carboni no és tòxic i, encara que és un gas d'efecte hivernacle, es pot recuperar de moltes maneres des d'altres processos, per exemple, de fermentacions. Moltes de les seves propietats estan a mig camí entre les d'un líquid i les d'un gas. Com que pràcticament no tenen tensió superficial, la difusió és molt ràpida. La separació dels productes és fàcil perquè el dissolvent es regasifica per simple despressurització. Químicament és inert en la majoria de condicions i no és inflamable. Com les reaccions han de tenir lloc a alta pressió i alta temperatura, el factor més important és aplicar mesures correctes de seguretat.

Cas pràctic: Reutilització del glicol

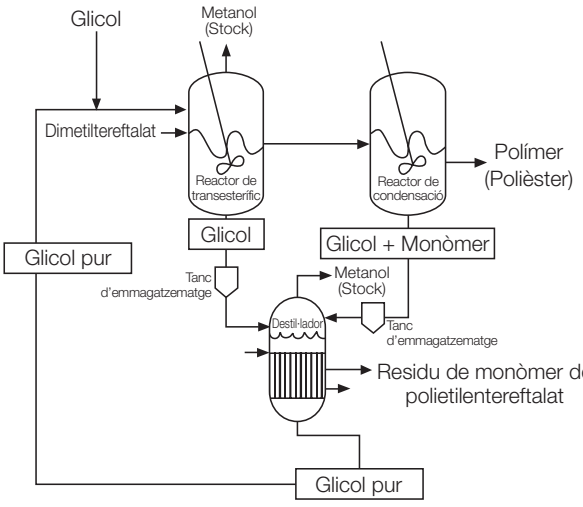
NYLSTAR, SA. Fabricació de fibres sintètiques (Poliamida i polièster)

El polièster és una fibra sintètica que s'obté mitjançant la reacció de glicol i dimetiltereftalat. Ambdós reactius s'escalfen i després s'incorporen primer a un reactor de transesterificació i finalment a un reactor de condensació.

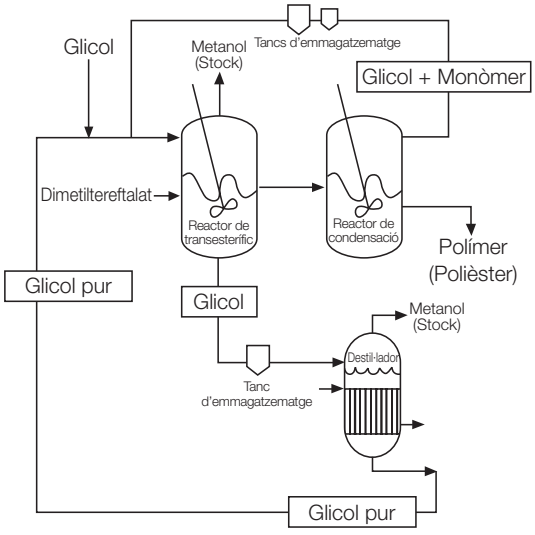
Com a subproductes de la reacció s'obté metanol i l'excés de glicol impur amb monòmer de polietilentereftalat. La destil·lació del glicol per a la seva recuperació genera un residu que en gran part està format pel monòmer utilitzat com a primera matèria en el reactor de condensació. Aquest residu ha de ser eliminat per un tractador autoritzat, amb el consegüent cost.

En la instal·lació anterior, el glicol de policondensació barrejat amb monòmer de polietilentereftalat se sotmetia a destil·lació per recuperar el glicol, i s'obtenia un residu de monòmer. En el nou procés, la mescla de glicol i monòmer és utilitzada com a alimentació en una partida posterior. La purificació d'aquesta fracció de glicol/monòmer esdevé innecessària i, per tant, es produeix un estalvi addicional en el consum de vapor i aigua de refrigeració.

Antic procés



Nou procés



Amb una inversió de 51.000 € s'aconsegueix una reducció en la generació de residus de 31,6 M tones/any, i un període de retorn de la inversió d'1,6 anys. Així mateix, la reincorporació del monòmer al procés ha suposat disminuir el cost d'adquisició de matèria primera. D'altra banda, hi ha un estalvi energètic, en forma de vapor i aigua de refrigeració, ja que no és necessària la destil·lació de la barreja glicol/monòmer. També es redueix el consum de catalitzadors.

CEMA. Fitxa de Producció+Neta, núm. 2.

Tots els canvis esmentats s'inclouen també dins els principis de la **Química Verda.** Seguint aquests principis, els centres de recerca aplicada han anat adoptant la nova filosofia de dissenyar processos i productes químics que redueixin l'ús de matèries i/o eliminin la generació de residus, al mateix temps que augmentin la seguretat i la higiene en totes les etapes de producció[43].

Principis de la Química Verda

1. És millor la prevenció de la contaminació que el tractament posterior dels residus.
2. Els mètodes de síntesi de productes químics s'han de dissenyar per fer màxima la incorporació al producte final de tots els materials utilitzats en el procés.
3. La síntesi de productes químics ha d'utilitzar i generar substàncies que tinguin poca o nul·la toxicitat per a la salut humana i per al medi ambient.
4. Els productes químics han de ser dissenyats de manera que es preservi la seva funcionalitat i eficàcia, alhora que es redueix la seva toxicitat.
5. S'ha d'evitar o minimitzar l'ús de substàncies auxiliars i quan siguin necessàries, hauran de ser innòcues.
6. S'han de minimitzar els requeriments energètics, que s'han d'avaluar pel seu impacte ambiental i econòmic. Els mètodes de síntesi s'han de dur a terme a temperatura i pressió ambientals.
7. Les matèries primeres emprades i els recursos naturals consumits han de ser preferentment renovables, sempre que això sigui econòmicament i tècnicament viable.
8. Els processos basats en reaccions directes són preferibles a aquells en els quals cal realitzar reaccions intermèdies.
9. Els reactius catalítics hauran de ser el més selectius possibles, per tal d'evitar la formació de subproductes innecessaris.
10. Els productes químics han de ser dissenyats de manera que al final de la seva vida útil no siguin persistents en el medi i que els seus productes de degradació siguin innocus.
11. Les metodologies analítiques han de permetre un control del procés a temps real per detectar la possible formació de substàncies nocives.
12. Les substàncies i la forma en què són utilitzades en un procés químic s'han d'escollir de manera que es minimitzi el risc potencial d'accidents químics, incloent-hi fuites, explosions i incendis.

---

[43] Anastas, P. T.; Farris, C. A. (ed.) *Benign by Design Alternative: Synthetic Design for Pollution Prevention.* Washington, DC: American Chemical Society, ACS Symposium Series 577, 1994.

Anastas, P. T. *Green Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 1998.

Pistikopoulos, E. N. (ed.) *Special Issue: Design and Operation of Sustainable and Environmentally Benign Processes. Preface.* Computers and Chem. Eng. 23 (1999); p. 1363.

Bayer, E.; Lenoir, D. *Sustainable Chemistry: Environmentally Friendly and Resource Saving Syntheses and Processes.* Chemosphere 43 (2001); p. 1.

DeVito, S. C.; Garrett, R. L. (ed.) *Designing Safer Chemicals: Green Chemistry for Pollution Prevention.* Washington, DC: American Chemical Society, ACS Symposium Series 640, 1996. USEPA: http://www.epa.gov/greenchemistry/tools.htm.

6.3.6. *Tecnologies emergents*

Dues altres alternatives s'apunten com a futurs substituts dels dissolvents volàtils en les reaccions químiques.

Els **mètodes sintètics multifase** poden solucionar els principals problemes de la catàlisi homogènia: la recuperació del catalitzador i la separació dels productes. El sistema més simple és el bifàsic, que implica immobilitzar el catalitzador en un dissolvent, el qual és immiscible en un segon dissolvent en què es troben dissolts els reactants i els productes. El contacte necessari per a la reacció s'aconsegueix amb una forta agitació mecànica, o bé per un increment de la miscibilitat en augmentar la temperatura del sistema. La separació de fases es recupera en deixar d'agitar o en refredar el sistema.

Una altra alternativa de futur són els **sistemes de líquids iònics**[44] diferents de l'aigua (definibles com a material iònic que té un punt de fusió inferior a 100 ºC). Els líquids són polars i no són volàtils. El seu desenvolupament atreu en el present una considerable atenció dels laboratoris de recerca. Per les seves característiques, es pot combinar amb les altres opcions. Per exemple, pot ser el medi de reacció en condicions homogènies, seguit d'una extracció dels productes amb diòxid de carboni supercrític.

Les dues alternatives tenen encara un cert camí a recórrer per salvar els obstacles propis de la innovació i els riscos financers implicats.

Bones Pràctiques ambientals en el sector quimicofarmacèutic

La selecció de dissolvents s'ha de fer també tenint en compte els possibles impactes ambientals i les mesures preventives. Així, són criteris complementaris que es poden adoptar com a BPA:

- Escollir preferentment els dissolvents que no tenen característiques de perillositat.
- Si és possible, emprar matèries primeres o intermèdies que ja formin part de la química del procés, en lloc d'introduir nous dissolvents.
- Pensar en la possibilitat d'emprar dissolvents simples en lloc de mescles, les quals sovint són de més difícil recuperació i reutilització directa per la dificultat de mantenir la composició correcta durant la recuperació.
- Considerar la facilitat de separar el dissolvent dels productes i altres matèries de la reacció.
- Quan es tracti d'una sèrie d'etapes de reacció o de procés, considerar la minimització del nombre de dissolvents diferents.
- Evitar les fases líquides no aquoses que siguin molt denses, com els orgànics clorats, ja que en cas de vessaments a terra, s'infiltren ràpidament i és difícil posar-hi remei.

DYER, J. A.; MULHOLLAND, K. L. *Prevent Pollution via Better Reaction Design and Operation*. CEP (febrer de 1998); p. 61-66.
MULHOLLAND, K. L.; DYER, J. A. *Pollution Prevention: Methodology, Technologies and Practices*. Nova York: AIChE, 1999.

[44] ROGERS, R. D.; SEDDON, K. R. *Ionic Liquids. Industrial Applications to Green Chemistry*. ACS Symposium Series 818, 2002.

ROGERS, R. D.; SEDDON, K.R. *Ionic Liquids as Green Solvents. Progress and prospects*. ACS Symposium Series 856, 2003.

PARKINSON, G. *Ionic Liquids Make an Environmental Splash.* Chem. Eng. Progress (setembre de 2004); p. 7-10.

6.4. Sector de pintures i recobriments en general[45]

6.4.1. *Introducció*[46]

Les pintures convencionals a base de dissolvent orgànic consisteixen en una suspensió del material pròpiament de recobriment, pigments, olis i resines, diluïts en un dissolvent orgànic. Poden incloure també altres components amb finalitats específiques. Petites concentracions d'aquests additius tenen efectes marcats, com són millorar la fluïdesa, la mullabilitat del substrat o del pigment, o accelerar catalíticament l'enduriment.

Polímers i resines sintètiques o naturals són el principal component de la formulació i vehicle dels altres. Determinen les propietats mecàniques, la resistència química i la resistència a les condicions climàtiques. Alguns d'aquests vehicles poden donar per reaccions de condensació productes com ara aigua, alcohols, aldehids o els seus acetals, els quals serien emesos a l'atmosfera com altres COV.

El paper dels dissolvents és dissoldre els polímers i resines sòlids i molt viscosos, solucionar la incompatibilitat que hi pugui haver entre alguns components, millorar la mullabilitat i dispersió dels pigments, i controlar l'estabilitat i viscositat del recobriment. D'alta banda, faciliten el despreniment d'aire que pugui haver-se incorporat a la pel·lícula de recobriment, controlen la viscositat i l'assecatge. Després d'aplicar la pintura, el dissolvent s'evapora, i si no hi ha cap mesura addicional, passa a l'atmosfera.

Una pintura típica porta d'un 60 a un 80% en pes de dissolvent (equivalent a 720 - 960 g de COV per litre de pintura). Després de l'aplicació de la pintura sobre una superfície, aquest dissolvent s'evapora, lliurement o estimulat per una font de calor, amb l'emissió dels COV a l'atmosfera. Als corrents residuals deguts a les pintures s'ha d'afegir el consum de dissolvents addicionals que normalment es fa durant l'aplicació, els dissolvents emprats en neteges, i el consum dels dissolvents que han tingut lloc durant la fabricació dels recobriments. Els corrents residuals de dissolvents orgànics poden representar problemes d'higiene i seguretat per als manipuladors i causar problemes ambientals.

La Unió Europea, amb la Directiva 2004/42/CE, ha iniciat un procés d'harmonització per reduir les emissions de COV mitjançant la limitació del contingut en pintures i vernissos, fins allà on sigui tècnicament i econòmicament viable, tenint en compte les condicions climàtiques.

---

[45] *ULLMANN's Encyclopedia of industrial chemistry*. 6a ed. Vol. 24: *Paints and coatings*. Vol. 33: *Solvents*. Wiley-VCH.

TURI, The MassachussettsToxics Use Reduction Institute. *Alternatives to Solvent Based-Coatings*.

Envirowise. *GG386 Cost-effective Paint and Powder Coating: Coating Materials*. 2003.

ISTAS. [en línia] *Buenas prácticas: En el empleo de pinturas*. <http://www.istas.net/fittema/att/di7.htm>.

Comissió Europea. *Draft BAT on Surface Treatment Using Organic Solvents*. 2004.

[46] *Recobriment* és el terme general que designa un material aplicat sobre una superfície. Els vernissos són recobriments que bàsicament contenen resines i dissolvent, mentre que *pintura* indica un material pigmentat.

D'acord amb la Directiva, s'han d'aplicar pintures amb un contingut màxim de COV de 400 mg/l (l'any 2007) i 300 mg/l (l'any 2010), i vernissos de màxims respectius de COV de 500 mg/litre (2007) i 400 mg/litre (2010).

Hi ha diverses alternatives per reduir la generació de corrents residuals a partir dels dissolvents. L'ús més eficient de pintures i vernissos permet reduir les emissions de COV i fer estalvis econòmics. D'altra banda, els recobriments a base de dissolvents es poden substituir per altres amb menys contingut de dissolvent orgànic.

Els altres corrents residuals derivats de la fabricació i l'ús dels recobriments en general depenen molt més de la gestió de productors i usuaris. Típicament, el més rellevant és la gestió dels envasos contaminats per les restes de producte i l'envelliment i la caducitat del material. També es produeix una certa quantitat de corrents residuals en les neteges, com es descriu a l'apartat 5.1.

La introducció de pintures de base aquosa ha representat el traspàs d'una part de la qüestió ambiental al medi aquàtic, i ha multiplicat la incidència sobre les aigües residuals. Neteges, vessaments, i ineficiències en l'aplicació, entre altres causes, poden ser una font de generació d'aigües residuals contaminades que han de rebre una gestió correcta.

6.4.2. *Alternatives a les pintures a base de dissolvents orgànics*

6.4.2.1. Emprar materials que no necessiten recobriment

Una alternativa absoluta és substituir materials estructurals que necessiten recobriment per altres resistents a la corrosió i als raigs UV. Aquests materials inclouen des d'alumini, acer inoxidable, titani i altres metalls, fins a plàstics, conglomerats de ciment i altres. S'eliminen així les emissions de COV i altres corrents residuals deguts als dissolvents, i l'exposició a què estan sotmesos els operaris que apliquen les pintures. Sovint el cost inicial és més alt, però es redueixen els costos de manteniment i la necessitat de refer recobriments desgastats.

6.4.2.2. Recobriments de base aquosa

Els recobriments de base aquosa són similars en la composició dels materials estructurals als recobriments convencionals formulats amb dissolvents orgànics, excepte pel fet que l'aigua substitueix en la major part el dissolvent orgànic[47]. Es manté del 20 al 40% de sòlids i petites quantitats de dissolvent orgànic per facilitar la dispersió de la resina.

Les pintures de base aquosa triguen més a assecar-se. Això és més crític en zones geogràfiques fredes i humides. El pintat d'elements de mida més petita pot anar seguit d'un escalfament en estufa, o bé poden sotmetre's les peces a un preescalfament. Sempre és convenient fer assaigs abans de fer el canvi d'un sistema convencional amb dissolvents orgànics a un altre sistema de base aquosa.

[47] GLASS, J. E. *Technology for Waterborne Coatings*. ACS Symposium Series 663, 1997.

Les pintures aplicades mecànicament, que circulen per canonades i accessoris abans de la projecció, necessiten que els materials de construcció de la instal·lació de pintat siguin resistents a l'oxidació, com ho són l'acer inoxidable o el plàstic.

L'eficiència de l'aplicació de la pintura amb pistola pot incrementar-se quan simultàniament es fa el canvi a pintures de base aquosa, i així de passada s'elimina una gran part de les emissions de COV, encara que, tal com s'ha esmentat, les pintures de base aquosa poden ser una font de generació d'aigües residuals contaminades que han de rebre una gestió correcta.

Les màximes reduccions es poden aconseguir combinant l'ús de pintures de baix contingut en dissolvents, amb mètodes més eficients d'aplicació. Els avantatges poden ser també econòmics si s'aconsegueix reduir el consum de pintura per unitat de superfície, cosa que acostuma a ser el cas amb pintures d'alt contingut en sòlids.

Els recobriments amb baix contingut en dissolvent necessiten, però, una millor neteja de les superfícies per assegurar l'adherència. També la neteja dels equips pot ser més difícil en el cas de baix contingut de dissolvent, especialment amb pintures d'alt contingut en sòlids.

Alguns fabricants estan desenvolupant pintures de base aquosa reciclable[48]. La part de pintura projectada que no es diposita es recull, i també la pintura recuperada de la neteja dels elements de pintat al final de l'operació, per aplicar-la novament. Un sistema d'ultrafiltració recull i concentra pigments i resines, que es guarden per reutilitzar-los després, afegint l'aigua i la petita quantitat de dissolvent necessaris per restituir la composició original.

6.4.2.3. Recobriments d'alt contingut de sòlids

Tenen menor concentració de dissolvents i més gran concentració de sòlids. Aquesta concentració pot augmentar fins al 50-70% del pes, o fins i tot més. La part de dissolvents disminueix en correspondència. Quan la viscositat esdevé molt alta per l'increment de la concentració de sòlids, es necessiten equips especials d'aplicació o una reformulació. La superfície s'ha de preparar millor abans de l'aplicació, però en compensació es redueixen les pèrdues de pintura.

6.4.2.4. Pintures de doble envàs

En les pintures de doble envàs, els components es mantenen separats i solament es barregen abans de l'aplicació, reaccionant químicament per donar el recobriment final. Un cop feta la barreja és necessari fer l'aplicació dins un temps determinat. En general, porten menys quantitat de dissolvent, però encara pot anar des del 0 al 50% en pes, i per això se'ls segueix qualificant d'orgànics. En grans aplicacions, la pintura també es pot aplicar amb pistola, després de fer la barreja i just abans de l'aplicació. La quantitat d'energia que s'ha d'aportar sempre serà menor que amb el recobriment convencional. Un tercer envàs pot portar pigment per donar al recobriment l'aspecte desitjat.

Els resultats poden ser molt satisfactoris, però els components contenen isocianats i amines, que s'han de vigilar perquè presenten problemes associats d'higiene i seguretat.

---

[48] ENVIROWISE. *GG386 Cost-effective Paint and Powder Coating: Coating Materials*. 2003.

6.4.2.5. Pintures en pols

Aquestes pintures es presenten en forma de pols termoplàstica o termoendurible i s'apliquen amb pistola electrostàtica o en llit fluïditzat. Les pintures no contenen dissolvent, o molt poc. La selecció de formulacions és molt extensa, elaborada en funció de les propietats desitjades del recobriment, la resistència química a la corrosió, al clima o a la temperatura. L'adherència de la pols aplicada amb pistola té un rendiment del 50 al 70%, però com que la pols es recupera en les cabines de projecció, el rendiment total s'aproxima al 97%. En molts casos no cal aplicar imprimació, però sí que cal fer un pretractament adequat de la superfície. No es poden barrejar colors; el color és el que s'ha especificat en la formulació de la pintura. Encara que no s'ha d'evaporar dissolvent, la pintura requereix un curat per fondre-la i deixar-la refredar. S'obtenen acabats d'alta qualitat i llarga durada.

Per al pintat amb pols es requereix una inversió més elevada, que es compensa amb estalvis operatius quan es controla adequadament el gruix del recobriment. Cal prendre precaucions per la possible formació de mescles explosives de la pols orgànica amb l'aire.

6.4.3. *Millores tècniques en l'aplicació de la pintura*

6.4.3.1. Eficiència de la transferència en l'aplicació automàtica

L'eficiència de la transferència és una mesura de la proporció del recobriment que finalment queda en la superfície a tractar. És a dir:

$$Eficiència_de_la_transferència = \frac{Quantitat_de_recobriment_incorporat}{Quantitat_total_de_recobriment_projectat} \times 100$$

Les modernes pistoles d'aplicació del recobriment tenen una eficiència mínima teòrica de transferència del 65%. Els subministradors donen aquesta informació per a condicions ideals sobre superfície plana, i, per tant, es redueix molt en la situació real, per exemple, en el cas del pintat d'una cadira, especialment si no es controlen massa bé els paràmetres. Els principals factors que influeixen en l'eficiència de la tècnica aplicada són:

- Tipus de pistola.
- Pressió de l'aire i del fluid projectat.
- Temperatura del fluid.
- Tècnica d'esprai.
- Destresa de l'operari.

6.4.3.2. Sistema aerogràfic convencional

Els sistemes convencionals de projecció de pintura amb pistola en forma d'esprai atomitzen bé, són econòmics i de fàcil ús i manteniment, però a la pràctica s'aconsegueix una baixa eficiència

de transferència, del 30 al 50%. Les emissions de dissolvents que originen es poden reduir sensiblement si s'adopten mètodes més eficients d'aplicació.

6.4.3.3. Pistoles *airless*

Amb les pistoles *airless* s'aconsegueix una eficiència del 55 al 60%. Funcionen bé per a grans superfícies per l'alta velocitat d'aplicació, encara que els acabats no són tan bons com els dels sistemes convencionals. Produeix una baixa boira de polvorització. El broquet de l'esprai es pot bloquejar fàcilment. La connexió és rígida a causa de l'alta pressió que suporta.

6.4.3.4. *Airless* assistit per aire

Les pistoles tenen una alta qualitat d'atomització, produeixen una baixa boira de polvorització i aconsegueixen una alta velocitat d'aplicació. Permet aplicar recobriments viscosos. L'eficiència que s'aconsegueix està entre el 40 i el 70%. Treballa a pressions inferiors que les pistoles *airless*. No és un sistema molt versàtil i necessita un operari expert. El broquet de l'esprai es pot bloquejar fàcilment.

6.4.3.5. Pistoles aerogràfiques d'alt volum i baixa pressió (HVLP)

Les pistoles conegudes com a HVLP empren un alt cabal d'aire a baixa pressió per atomitzar el recobriment, i aconsegueixen eficiències de transferència del 55 al 80%. Les pistoles tenen una alta qualitat d'atomització i produeixen una baixa boira de polvorització. Necessiten operaris experts i poden tenir problemes d'acabat amb recobriments d'alt contingut en sòlids.

6.4.3.6. Sistemes electrostàtics

La tècnica implica aplicar una càrrega elèctrica, en general negativa, al recobriment mentre s'atomitza, alhora que el substrat es connecta a terra. Les gotes carregades negativament són atretes pel substrat. El fort efecte de la càrrega fa que el núvol d'esprai envolti el substrat, que si és de petita dimensió, pot quedar pintat en una passada. Una pistola aerogràfica amb efecte electrostàtic veu incrementada la seva eficiència en un 5 a un 15%.

6.4.3.7. Pintat per electrodeposició

El pintat per electrodeposició s'aplica sobre aquells substrats a través dels quals es fa passar un corrent elèctric mentre estan immersos en la pintura. La pintura s'adhereix per electrodeposició, de manera similar a com passa en els recobriments electrolítics. Les solucions aquoses, que han de ser capaces de conduir bé l'electricitat, estan formulades especialment per a aquest objectiu.

És un sistema especialment bo per recobrir formes complexes, i per la capacitat que té la pintura corresponent de penetrar en tots els racons, sempre que la viscositat del líquid sigui suficientment baixa per penetrar en forats i escletxes. Els rendiments són molt bons perquè, en

actuar el recobriment dipositat com a aïllant, la deposició es fa particularment sobre la part a la qual encara li falta recobriment.

Després d'extreure els objectes pintats del bany, s'han d'esbandir, assecar i curar a 170-180 ºC. Encara que el sistema té la seva aplicació típica en imprimació a la indústria de l'automòbil, és igualment aplicable en altres produccions seriades de certa importància.

6.4.3.8. Pintat per immersió (autodeposició)

En l'autodeposició el recobriment es fa sense passar corrent, simplement per immersió. El procés s'utilitza particularment per al recobriment d'un substrat ferrós per immersió en una mescla de goma làtex i negre de carbó en una solució diluïda d'àcid fluorhídric. El resultat és un recobriment d'alta duresa, el qual solament s'ha d'assecar a 100 ºC, que no perjudica si l'acer va combinat amb gomes o plàstics. És una tècnica apropiada per a peces de forma complexa perquè la deposició de recobriment té lloc arreu on mulla.

6.4.3.9. Curat de recobriments per radiació

Els recobriments emprats, basats en resines epoxi, acríliques o uretans, no contenen o bé contenen molt poc dissolvent, de baixa volatilitat, que en tot cas s'incorpora al recobriment amb una mínima emissió a l'atmosfera. Els equips d'aplicació són convencionals, però el curat és especial. El dissolvent és substituït per molècules reactives que polimeritzen per activació amb llum ultraviolada (UV), o un feix d'electrons (EB). Requereix que la superfície sigui visible a la radiació, cosa que limita l'aplicació a formes simples. La tecnologia s'aplica al pintat de fustes i plàstics, però pot tenir altres aplicacions.

S'ha de tenir en compte que certs materials base com els acrílics, en particular l'acrilonitril, emprats en la majoria de recobriments curats per radiació, són irritants de pell i ulls, i carcinògens probables.

6.4.3.10. Escales programables per mesclar pintures

Existeixen sistemes estàndards de colors que prescriuen exactament quina quantitat és necessària d'un color també estàndard. Només cal recalcular el pes corresponent a una quantitat final necessària. Si l'escala està informatitzada, els càlculs es fan automàticament. L'ús de les escales evita errors i correccions. Es pot tractar de fer un nou color per addició de dos colors bàsics, o bé de tenir un color base i modificar-lo amb addicions correctores. La quantitat de pintures que acaben com a residu es pot reduir d'un 10 a un 25%, segons la situació.

El sistema està especialment recomanat quan, per exemple, es compren més de 2.000 litres de pintura en bidons de 25 litres i es canvia freqüentment de colors en l'aplicació. La tècnica és d'aplicació comuna en l'envernissament de fusta i mobles amb tots tipus de pintures: convencionals, de dos components, d'alt contingut en sòlids, de base aquosa i amb curat per UV. No s'aplica en processos d'impressió per fixació tèrmica, publicacions i envasament flexible.

L'experiència indica que la inversió en impressió depèn de la mida i els requeriments exactes. Els costos operatius, però, es redueixen per un menor consum de pintura i un menor cost de disposició de residus.

Cas pràctic: Reducció i reciclatge en origen de les aigües i els dissolvents de neteja

PINTURAS JALLUT IBÉRICA, SL. Fabricació de pintures, vernissos i revestiments similars

En el procés de fabricació de pintures plàstiques, esmalts i vernissos, els corrents residuals que es generen a l'etapa de neteja són, entre d'altres, dissolvent brut amb restes de pigments i resines, i aigües brutes amb dissolvent i/o restes de pigments. Aquests residus de neteja (dissolvent i aigües) havien de ser tractats externament com a residus industrials líquids.

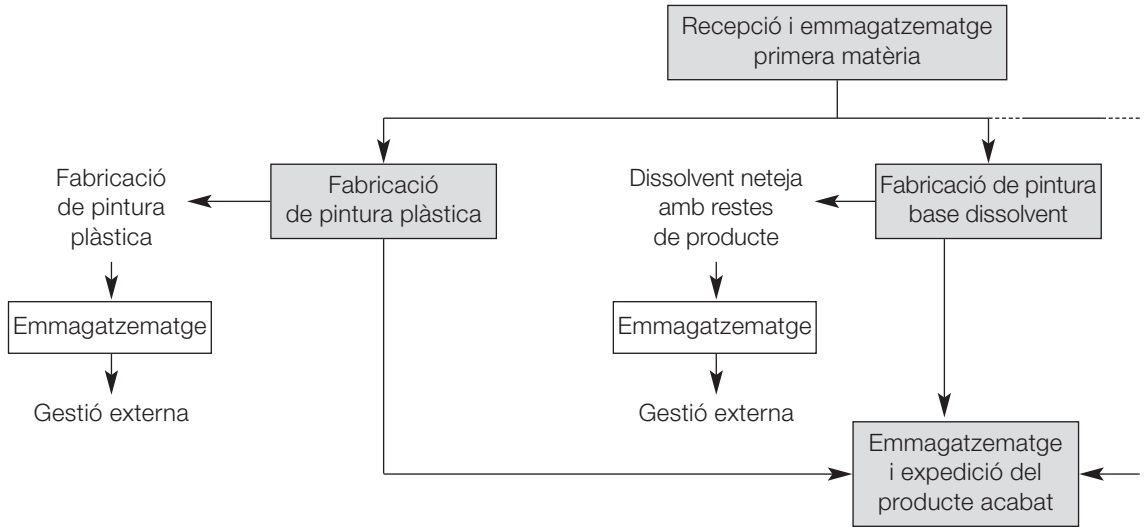
En el cas del dissolvent brut, un percentatge d'aquest dissolvent ja destil·lat era retornat a l'empresa i es reutilitzava a l'etapa de neteja.

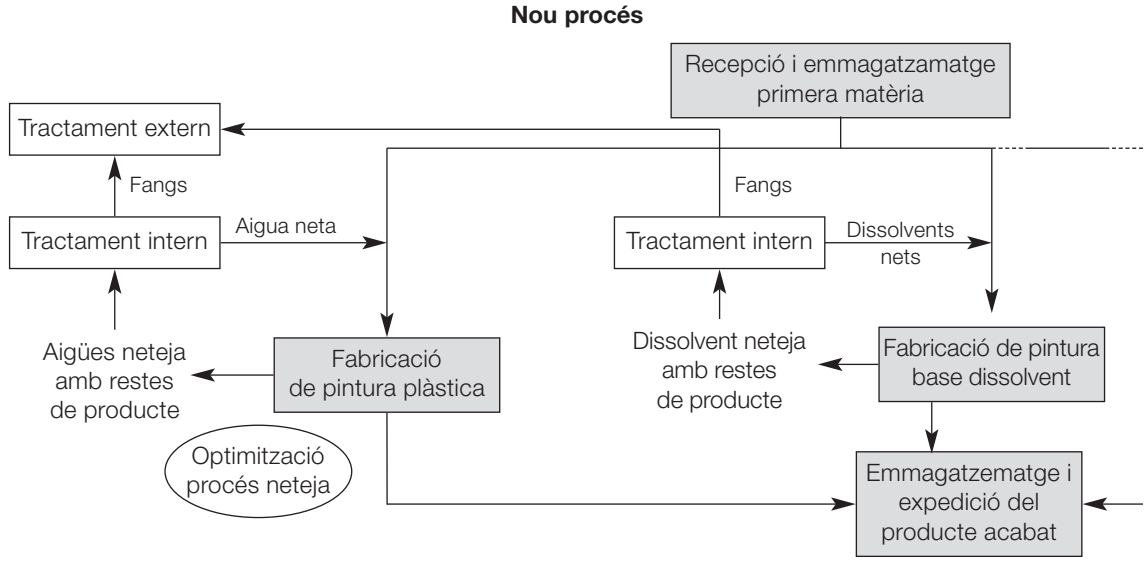
L'empresa va decidir dur a terme una Diagnosi Ambiental d'Oportunitats de Minimització en col·laboració amb el Centre per a l'Empresa i el Medi Ambient amb l'objectiu de reduir la generació d'aquests residus, entre d'altres, i, en un segon estadi, reciclar en origen els residus que resten després de les accions de reducció.

L'empresa va optimitzar el procés de neteja duent a terme una sèrie d'actuacions per aconseguir tant la reutilització de l'aigua (consulteu la fitxa original) com la del dissolvent emprat a l'esmentada etapa. L'optimització del procés de neteja amb dissolvent de les instal·lacions destinades a la fabricació d'esmalts i vernissos ha estat plantejada considerant una alternativa de reciclatge en origen, amb la implantació d'un equip de destil·lació per a la recuperació del dissolvent i la posterior reutilització en el procés. L'empresa ha aconseguit reduir en un 100% el corrent residual corresponent als dissolvents de neteja i, com a conseqüència, s'ha generat un nou corrent residual que correspon al llot procedent del recuperador de dissolvents.

Diagrama de procés

Antic procés





La inversió conjunta, corresponent a les mànegues d'accionament en punta amb grup d'alta pressió, al recuperador de dissolvents i a la unitat de tractament fisicoquímic de l'aigua, va ser de 50.526 €, amb un estalvi de 15.620 €/any, és a dir, amb un període de retorn de la inversió de 3,23 anys.

CEMA. Fitxa de Producció+Neta, núm. 55.

Sistemes d'assecatge

L'assecatge esdevé més necessari quan s'apliquen pintures de base aquosa. En general, l'assecatge amb aire forçat es fa en estufes escalfades per gas o electricitat, amb recirculació de l'aire. En les estufes de cabina tancada s'ha de controlar que l'aire es renova prou per no crear concentracions perilloses de dissolvent. La purga d'aire ha de ser proporcional a la necessitat a fi de no excedir el consum energètic. La necessitat de purga pot ser inferior en el cas de recobriments de base aquosa, però encara cal controlar el nivell d'humitat.

L'assecatge amb raigs infraroigs pot ser més ràpid i permet modular el nombre de làmpades actives a necessitat, en funció de la mida de les peces. L'assecatge més ràpid, amb estalvi de l'espai necessari, es pot aconseguir amb llum ultraviolada o feix d'electrons, a costa de més inversió.

6.4.4. *Tecnologies emergents. Esprai amb fluid supercrític**

Un nou sistema en desenvolupament és l'aplicació del diòxid de carboni supercrític a alta pressió (75 bars). El CO_2 és compatible amb les resines d'alt pes molecular i pot substituir una bona

* Vegeu nota 41, pàg. 106.

part del dissolvent d'alta volatilitat convencional, i reduir del 30 al 70% les emissions de COV. La projecció d'un recobriment concentrat i d'alta viscositat es fa amb una pistola de disseny especial, que permet aplicar gruixos superiors en cada passada. En sortir la pintura de la pistola, es despressuritza, s'evapora el CO_2 i ajuda a l'atomització de l'esprai. Es pot aplicar amb qualsevol tipus de pintura. El CO_2 és inert i es difon fàcilment en l'atmosfera. Cal vigilar que es treballa a pressió més alta i a temperatures de 40-65 ºC.

Bones Pràctiques ambientals en els recobriments

- Emprar pintures de baix contingut en dissolvent i de base aquosa.
- Estandarditzar les pintures i comprar-les en envasos de mida adequada.
- Pactar amb el subministrador el retorn de les pintures no utilitzades i dels envasos.
- Planificar els pintats successius de color clar a més fosc per reduir la necessitat de neteja.
- Verificar la neteja del substrat abans d'aplicar la pintura.
- Emprar sistemes eficients de pintat.
- Mantenir la pistola a 15 cm de distància i sempre perpendicular a la superfície.
- Verificar que els paràmetres d'operació de la pistola són els indicats pel fabricant (pressió del fluid i de l'aire).
- Activar la pistola només durant el pas del substrat.
- Fer un bon manteniment dels equips.
- Aplicar un sistema de neteja de pistoles i estris eficient.
- Escollir un sistema d'assecatge energèticament eficient i, si és possible, en una cabina independent de temperatura constant.
- Formar el personal operari en el funcionament correcte.
- Reciclar els dissolvents orgànics.
- Segregar corrents residuals i fer la gestió apropiada de sòlids i aigües residuals.

ENVIROWISE. *GG386 Cost-effective Paint and Powder Coating: Coating Materials*. 2003. ISTAS. *Buenas prácticas: En el empleo de pintura.*

6.5. Sector d'impressió[49]

6.5.1. *Introducció*

El sector d'arts gràfiques agrupa empreses dedicades a les diverses especialitats i processos d'impressió. Pel que fa a la impressió, el sistema òfset absorbeix a Catalunya prop de la meitat

[49] DEPARTAMENT DE MEDI AMBIENT. GENERALITAT DE CATALUNYA. *Prevenció de la contaminació al sector d'arts gràfiques.* Manual d'ecogestió núm. 12, 2003.

TURI, THE MASSACHUSSETTSTOXICS USE REDUCTION INSTITUTE. *Alternatives to Petroleum and Solvent Based-Inks.*

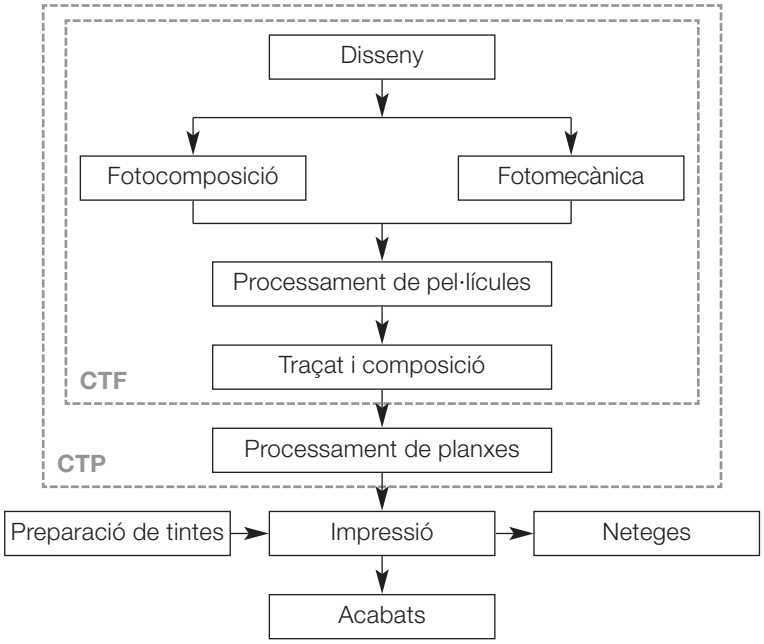
ENVIROWISE. *GG231 Cost-Effective Management of Cleaning Materials for Printers*.

ZEMAN, C. L.; HURBAN, L.; MEHTA, D.; WOLLIN, T.; DENNIS, E. A. *Requisites to Consider when Choosing Low Volatility Pressroom Solvents for Lithographic Printing Operations.* Journal of Cleaner Production 8 (2000); p. 35-47.

ENVIROSENSE. [en línia] *Waste Reduction for the Commercial Printing Industry*. Unió Europea, Joint Research Centre, MTD. <http://es.epa.gov/techinfo/facts/>.

de la demanda per a diaris, revistes i publicacions. L'altra meitat es realitza mitjançant procediments tradicionals (flexografia, tipografia, serigrafia i rotogravat) i també amb tècniques més actuals (impressió digital).

Figura 6.1. Procés general de la indústria de les Arts gràfiques



Les tintes que s'apliquen estan formades per la barreja d'una matèria colorada, dissolta o dispersa en un vehicle o vernís. La composició final de la tinta ha de ser la més apropiada quant a la formulació de resines i olis, i suportada pels additius i dissolvents que li confereixen les propietats desitjades, depenent en gran mesura del suport que rep la tinta:

- Les tintes grasses convencionals es fabriquen a partir d'olis i vernissos, i s'utilitzen principalment per a l'òfset i la tipografia. Per a la fabricació de tintes grasses, s'utilitzen com a dissolvent les fraccions del petroli o hidrocarburs alifàtics de punt d'ebullició elevat (220-275 ºC), amb una concentració inferior al 10%.
- Les tintes líquides convencionals es fabriquen a partir de vernissos i dissolvents. Les tintes líquides en base dissolvent que s'utilitzen en flexografia, rotogravat i serigrafia s'assequen, principalment, per evaporació d'un dissolvent orgànic volàtil. Els dissolvents de les tintes líquides que s'empren en una concentració per a la flexografia i el rotogravat poden arribar al 65% i poden ser alcohols, naftes alifàtiques, èsters, cetones, èters glicòlics o hidrocarburs aromàtics. S'utilitzen dissolvents altament volàtils (de punt d'ebullició a partir de 50 ºC) en les tintes per a flexografia i rotogravat, i dissolvents de punt d'ebullició al vol-

tant de 150 ºC en les tintes per a serigrafia. En cap cas s'acostumen a utilitzar dissolvents organoclorats. Les tintes líquides de base aquosa s'utilitzen bàsicament per a la impressió sobre paper i cartró.

- Altres tipus de tintes, menys utilitzades, tenen aplicació en òfset, tipografia i flexografia. Les UV són tintes que contenen monòmers i prepolímers. Els monòmers de la tinta actuen com a dissolvent però no s'evaporen. Les tintes EB (raig d'electrons) no contenen dissolvents orgànics i ofereixen els mateixos avantatges.

Els envasos en els quals se subministren les tintes grasses varien des d'1 fins a 1,5 kg i els de les líquides des de 18 fins a 1.000 kg.

Les planxes d'impressió són les portadores de la imatge, preparades per fer possible la transferència al suport de les matèries colorants per reproduir textos i/o il·lustracions. En el processament i les neteges de planxes s'utilitzen solucions que porten dissolvents.

6.5.2. *Origen dels corrents residuals*

De totes les emissions originades, la més important des del punt de vista quantitatiu deriva de l'ús de dissolvents en les tintes, els quals són emesos a l'atmosfera durant la seva aplicació i assecament. Aquesta situació es dóna amb un major percentatge en els casos de rotogravat, flexografia i serigrafia.

Existeixen diferents orígens de les emissions atmosfèriques de COV. Les emissions generades en les operacions de preimpressió són poc importants en volum i concentració, però poden afectar l'ambient interior de la nau. S'originen en l'aplicació de les coles en esprai per al muntatge de les pel·lícules, en la neteja dels fulls de muntatge, i en el termoenduriment de les planxes, que consisteix a eliminar totalment els solvents de la capa sensible de les planxes. En la impressió, les emissions més importants són les generades durant l'assecament dels suports impresos de les tintes i els vernissos *heatset*, l'evaporació de la solució de mullament i les evaporacions diverses durant la impressió. Altres es generen en les operacions de neteja. Alguns dels dissolvents emprats habitualment en les operacions de neteja són: acetat d'etil, etanol, n-propanol, isopropanol, toluè, metil etil cetona (MEK), metil isobutil cetona (MIBK), isopropoxietanol, ciclohexanona o xilol. En general, són solvents orgànics força volàtils, que s'evaporen durant les diverses operacions de neteja de les màquines, en gran part a causa d'una mala manipulació dels estris de neteja: bidons oberts, draps que contenen dissolvent, etc.

Els corrents residuals de líquids inclouen solucions de mullament i residus químics esgotats de processament, aigües de rentatge, restes de tintes, vernissos i coles, olis residuals i dissolvents de neteja. Com que els corrents residuals líquids no representen grans volums, tenint en compte les seves característiques principals i el potencial contaminant, hi ha una tendència en el sector a recollir el corrent i gestionar-lo mitjançant un gestor autoritzat. Tanmateix, però, hi ha moltes empreses que tracten aquestes aigües mitjançant un sistema de depuració intern.

Els residus sòlids són molt variats i inclouen: draps bruts, generalment de paper o de fil de cotó, impregnats amb dissolvents diversos, tintes, olis o greixos; varietat de pel·lícules, planxes, tòners, suports d'impressió, fulls, embalatges, etc.; residus sòlids de tinta, sobrants i restes dels tiratges, sobretot en el cas de tintes òfset que són més espesses; llots del tractament dels líquids residuals; filtres i cartutxos de filtratge; i també envasos metàl·lics de 200 o 1.000 litres i envasos diversos per a les quantitats inferiors.

Una bona part dels productes del sector de la impressió van destinats a l'embalatge d'aliments. En aquestes aplicacions tenen una importància primordial els impactes potencials de les olors dels dissolvents emprats en l'elaboració dels materials d'embalatge, conjuntament amb la possible migració dels dissolvents cap als aliments, i condicionen la selecció dels dissolvents més apropiats, com també poden condicionar-la els impactes dels corrents residuals.

6.5.3. *Alternatives a les tintes d'impressió*

6.5.3.1. Substitució per tintes a base d'oli vegetal

Les tintes a base d'oli vegetal, a diferència de les tintes greixoses convencionals, utilitzen un vehicle que conté elements que es regeneren a la natura, com són els olis de soja, de llinosa, etc., encara que de vegades també conté una fracció important d'olis derivats del petroli per accelerar l'assecatge. Poden substituir moltes de les tintes litogràfiques de base dissolvent, en general sense necessitar fer canvis en els equips.

Com que les tintes vegetals penetren el paper més lentament i es fixen principalment per oxidació, necessiten un temps d'assecatge més llarg. Encara solen contenir olis del petroli per aconseguir temps de fixació acceptables, amb un percentatge de substitució que està en funció del tipus de paper, el color de la tinta i el tipus d'impremta. La tinta a base d'oli de soja, com que és més clara, pot donar colors més brillants i una impressió de més qualitat. El cost de la tinta és més alt que el d'una tinta convencional, però s'espera que s'anirà reduint en el futur. Encara que algunes tintes de soja utilitzen pigments i altres additius no tòxics, aquest no és sempre el cas i també poden contenir materials tòxics.

Les tintes que contenen 30-35% d'olis de petroli i un mínim de 7% en pes d'oli de soja es fixen per calor. En aquest nivell encara evaporen una quantitat important de dissolvent i generen emissions de COV. A mesura que s'incrementa el percentatge d'oli vegetal, s'incrementa la temperatura requerida per a l'assecatge, cosa que pot afectar la qualitat.

Quan incorporen un 20-30% mínim en pes d'oli de soja, la fixació de les tintes no es basa en l'acció de la calor perquè l'oli de soja es fixa per oxidació. Les tintes de color se situen en el rang inferior de percentatge d'oli, i, per tant, són d'assecatge més ràpid que les tintes negres.

El paper premsa per a diaris és més absorbent i, com que la tinta s'asseca només per absorció, permet formulacions de fins a un 100% d'oli de soja, encara que es parteix de mínims de 40% en el cas de tintes negres i de 30% en tintes de color. D'entrada, la tinta negra pot ser més cara que la tinta convencional, però la despesa es pot compensar pels avantatges de millor recobriment i menys minves en la impressió.

Les tintes vegetals es caracteritzen per treballar particularment bé amb paper reciclat, per tenir més estabilitat i per permetre una major llibertat en el balanç aigua-tinta, la qual cosa comportarà una major flexibilitat en l'ajust de la premsa. La qualitat de la impressió amb tintes vegetals pot arribar a ser en alguns casos millor que la que s'obté amb tintes convencionals, ja que els colors són més brillants i de millor claredat. Per altra banda, els productes impresos amb tinta d'oli vegetal de soja són fàcilment destintables, cosa que els fa més reciclables que els productes impresos amb tintes a base de petroli.

En contrapartida, existeix una menor oferta d'aquests tipus de tintes i a un cost més elevat. La neteja dels equips s'ha de realitzar amb major freqüència que quan s'utilitzen tintes en base solvent, amb la qual cosa no se soluciona completament el problema de les emissions de COV.

6.5.3.2. Tintes polimèriques de curat per radiació

Consisteixen en monòmers i oligòmers que polimeritzen en exposar-los a radiació ultraviolada (UV) o feix d'electrons (EB).

Les tintes UV són tintes especials que polimeritzen per l'acció d'una substància fotosensible (un fotoiniciador) que absorbeix les radiacions ultraviolades per iniciar una reacció d'enduriment pràcticament instantani. Com que les tintes no s'assequen un cop posades a la premsa, es pot prolongar la seva estada en els alimentadors de tinta i reduir la freqüència de neteja de les premses.

Aquestes tintes es poden aplicar sobre un gran nombre de suports (plàstic, paper, metall i teles) i en diferents processos d'impressió com l'òfset, la flexografia, la tipografia o la serigrafia. En línies generals, la qualitat de la impressió amb tintes UV és comparable a la que s'obté amb les tintes convencionals. Té com a inconvenients la gran inversió necessària i l'exposició potencial dels operaris a les radiacions. A més, les tintes poden contenir substàncies tòxiques i si es produeix un contacte prolongat poden causar dermatitis i sensibilitzar la pell. Les tintes són bastant més cares i el paper imprès no es pot destintar pels mitjans convencionals.

Les tintes EB són similars a les UV, no contenen dissolvents orgànics i ofereixen els mateixos avantatges que les tintes ultraviolades. En el procés EB hi ha un accelerador d'electrons d'alt voltatge que dirigeix un feix dels electrons a través del recobriment, dels adhesius o de les tintes. No es necessiten fotoiniciadors, perquè els electrons tenen suficient energia per iniciar directament la reacció de solidificació. Tenen el desavantatge que els operaris necessiten una protecció dels raigs X generats en el curat.

6.5.3.3. Tintes de base aquosa

Les tintes són suspensions en aigua de pigments i vehicles que formen pel·lícules, però poden portar un cert percentatge de dissolvent (entre el 5 i el 15%), usualment alcohol, per millorar el mullat i l'adhesió. Aguanten el color i la viscositat en la impressió durant períodes prolongats i poden donar una millor qualitat d'impressió, però a canvi necessiten un control acurat de l'ope-

ració. Com que la tinta un cop assecada no es pot netejar amb aigua, no són acceptables les imperfeccions dels equips que s'han de netejar amb més freqüència. En referència a la neteja dels equips, cal destacar que aquesta és més senzilla, ja que per la naturalesa de la tinta no cal utilitzar dissolvents orgànics.

Aquestes tintes es poden aplicar sobre suport de plàstic, cartró ondulat o paper, i en diferents processos d'impressió, principalment la flexografia i també el rotogravat. Generalment, amb les tintes a base d'aigua és més fàcil aconseguir un color uniforme en un tiratge que no pas amb les tintes líquides convencionals. El color d'una tinta depèn en gran mesura de la seva viscositat, que a la vegada depèn del contingut de dissolvent. Com que l'aigua és el component principal i s'evapora molt més lentament que el dissolvent orgànic, la viscositat de la tinta fluctua menys. Aquesta uniformitat en el color suposa una reducció en les minves a causa d'una tonalitat inadequada de color. Troben la millor aplicació en flexografia, però també estan recomanades per a la impressió de gravat.

A més de reduir els controls de contaminació atmosfèrica, també es redueixen els costos de les neteges, de la disposició de residus i els riscos d'higiene i seguretat laborals. El destintatge del material imprès pot ser més difícil.

Encara que no sigui necessari cap equip especial per a la contaminació atmosfèrica, els pigments que donen color poden contenir metalls pesants. Aleshores els residus líquids o sòlids que es generen han de ser tractats o disposats com a perillosos. Encara que les operacions de neteja són més senzilles, es generen importants volums d'aigües contaminades amb tintes que han de ser tractades correctament, per eliminar el contaminant abans de ser abocades.

6.5.3.4. Sistemes d'impressió òfset sense aigua

Es tracta d'un procés en fase de desenvolupament aplicable en el sistema d'impressió òfset que elimina el sistema d'humectació o solució de mullament. Els beneficis ambientals que s'obtenen amb la implantació d'aquesta alternativa consisteixen, per una banda, en l'eliminació de la solució de mullament amb tots els productes que la integren (àcids, bactericides, fungicides, alcohol isopropílic (IPA), etc.) i, per tant, del corrent residual generat pel seu esgotament i, d'altra banda, l'eliminació de les emissions de COV.

6.5.3.5. Reducció de l'alcohol isopropílic en les solucions de mullament

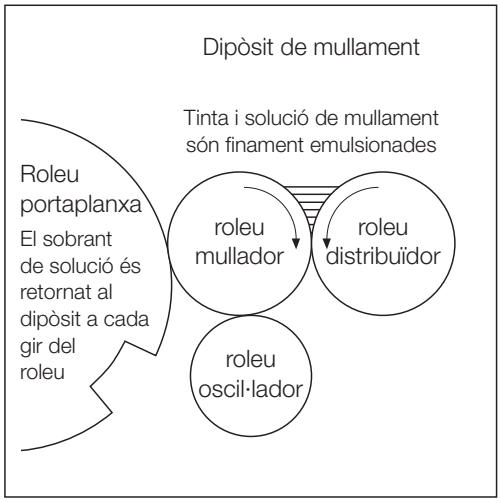
La solució de mullament s'aplica per a la humectació de les planxes que utilitzen la relació aigua-tinta proporcionant una emulsió menor i permet una major evaporació de l'aigua en el sistema d'entintatge, a causa de la seva volatilitat.

En contrapartida, l'ús de l'alcohol isopropílic origina una sèrie d'inconvenients. El fet de tractar-se d'un producte que té una inflamabilitat alta origina problemes de seguretat en l'emmagatzematge i, a més, la seva volatilitat i naturalesa confereix, en exposicions prolongades, una toxicitat per als operaris i el seu ambient de treball.

En l'actualitat, es disposa de solucions de mullament alternatives. Algunes d'aquestes solucions han substituït l'alcohol isopropílic per altres alcohols, altres només han reduït la seva concentració fins a un 4-6% i, finalment, n'hi ha que treballen sense alcohol. Existeixen en el mercat algunes tecnologies que contribueixen a assolir les propietats necessàries per aconseguir la impressió òfset sense alcohol, com són:

- Sistema de mullament de nova generació*:* mitjançant un sistema de mullament automàtic de la solució s'aconsegueix que es mantingui constantment una fina pel·lícula d'aigua a sobre de la superfície de la planxa. L'ús d'aquests sistemes de mullament està àmpliament contrastat, però cal que aquesta instal·lació estigui complementada amb una solució en certes condicions de temperatura, conductivitat i additius adequats.
- Oxigenació de l'aigua: la tècnica consisteix en la injecció d'oxigen en la solució de mullament, amb l'objectiu que l'aigua arribi en unes condicions d'absorció d'O_2 a la planxa adequades perquè provoquin, d'una banda, una tensió d'interfície aigua-tinta igual o inferior a l'aigua-alcohol i, de l'altra, una pel·lícula suficientment fina com perquè no sigui causa d'una emulsió excessiva. Mitjançant aquesta injecció d'oxigen, s'elimina l'alcohol isopropílic de la solució de mullament; cal, però, afegir un altre additiu específic homologat que no conté cap alcohol primari o secundari i que serveix per mantenir els valors de pH ajustats.

Figura 6.2. Esquema sistema de mullament automàtic



Cas pràctic: Substitució del dissolvent per aigua osmotitzada en l'ajust de la viscositat de les tintes

MASA DECOR, SA. Sector industrial de les arts gràfiques (impressió per rotogravat)

L'empresa Masa Decor es dedica a la impressió amb tintes orgàniques. La impressió es realitza majoritàriament sobre paper i també PVC per produir material decoratiu. Masa Decor utilitza com a tipus d'impressió el rotogravat. Masa Decor utilitza tintes amb base d'aigua per a la impressió en paper. La formulació dels colors per a cada tiratge es prepara a partir de tintes de colors bàsics, restes de tintes d'anteriors tiratges, restes de la neteja de tinters realitzada a la màquina mateixa, solvents i additius. La validació del color es realitza mitjançant un colorímetre que conté una biblioteca on s'arxiva una àmplia gamma de colors.

Primer plànol d'un cos d'impressió

Al fons línia d'impressió, i al davant els tinters mòbils

L'empresa va realitzar una Diagnosi Ambiental d'Oportunitats de Minimització en col·laboració amb el Centre per a l'Empresa i el Medi Ambient on, entre altres oportunitats de minimització, es proposava la reducció de les emissions de solvents i el control de la viscositat i del color de la tinta a fi de reduir el rebuig en el procés d'impressió. En una primera etapa del projecte i amb l'objectiu de reduir la quantitat de compostos orgànics volàtils emesos a l'atmosfera en el moment de la impressió, es va contactar amb el proveïdor de les tintes per tal que en modifiqués la formulació. Després d'un any i mig de recerca, el proveïdor ha aconseguit desenvolupar un vernís, constituent de les tintes, que redueix el seu contingut d'etanol d'un 35% a un 0,3%, amb la conseqüent reducció d'emissions de solvent.

D'altra banda, les tintes utilitzades en el procés d'impressió contenen una proporció variable de dissolvent amb base d'alcohol (barreja d'un 35% d'aigua, un 43% d'etanol i un 22% de metoxipropanol). Tant per ajustar la viscositat com per fer neteges a màquina i preparar tinta a partir de restes de producció, s'emprava igualment aquest dissolvent. En una segona etapa del projecte, Masa Decor ha pogut substituir, gràcies a la nova formulació del vernís contingut en les tintes, aquest dissolvent amb base d'alcohol per aigua osmotitzada.

L'any 2000 es van consumir 98,6 tones del dissolvent amb base d'alcohol, la qual cosa va suposar l'emissió de 64 tones de solvents a l'atmosfera durant els processos d'impressió. Aquests consums i emissions s'han eliminat amb el nou solvent (aigua osmotitzada). Sense necessitar cap inversió, l'estalvi anual és de 99.775 €.

Per implantar aquesta actuació, Masa Decor no ha hagut de realitzar una inversió en maquinària específica i ha aconseguit una reducció aproximada d'un 75% de les emissions de COV que es generen durant tot el procés d'impressió treballant conjuntament amb el seu proveïdor fins a aconseguir la substitució del dissolvent amb base d'alcohol per aigua osmotitzada en les operacions d'ajust de la viscositat i la preparació de tintes. Aquesta dada evidencia la importància d'aquesta millora en termes ambientals i econòmics.

CEMA. Fitxa de Producció+Neta, núm. 63.

6.5.4. *Tècniques per reduir el consum de matèries*

6.5.4.1. Sistemes *dispensing* de dosificació de tintes

Actualment existeix la possibilitat d'incorporar un sistema automatitzat de dosificació de tintes de manera que es pot disposar de la quantitat i el color de tinta que es desitgi sempre que els dipòsits mare continguin el volum suficient i les tintes bàsiques.

L'automatització del sistema de formulació de tintes requereix un programari de control i formulació de color, uns dipòsits mare amb els components necessaris i un sistema adequat de subministrament dels components de forma que s'obtingui la fórmula de color amb la precisió requerida.

Aquest sistema, conegut com el sistema de *dispensing*, es pot instal·lar tant en la impressió òfset com en la flexografia, el rotogravat o la serigrafia, però per rendibilitzar-lo cal un elevat consum de tintes.

Les tintes necessàries per fer un color es transfereixen directament des dels dipòsits a la màquina de mescla, on la mescla es fa automàticament. No és necessari emprar colors estrictament estandarditzats per obtenir un determinat color, però això requereix un sistema sofisticat amb un espectrofotòmetre per mesurar els colors no estandarditzats. El sistema informàtic reprèn les dades i determina les proporcions necessàries.

El sistema permet emprar tintes recuperades des de la impremta i utilitzar-les com un ingredient per a noves tintes. Les tintes recuperades es mesclen per crear un color aproximat. El color que resulta es mesura i el sistema informàtic té la instrucció d'emprar-lo sempre que sigui possible.

Les mescles manuals de tintes poden representar un 15% de totes les emissions de COV. La mescla automàtica en sistemes tancats redueix la majoria d'aquestes emissions. La major part de les tintes recuperades poden emprar-se en noves tintes amb un mínim de residus romanents. Les tintes que es consideren residus es poden reduir en un 75% en funció de les vegades que es refacin les mescles i les quantitats implicades.

La tècnica és d'aplicació comuna en flexogravat i envasos amb tintes a base de dissolvent o aquoses, quan es mesclen més de 200 tones de tinta a l'any. La inversió depèn dels requeriments exactes, a partir de 50.000 €. Els estalvis són en forma de menor consum i menys residus que s'han de disposar.

6.5.4.2. Optimització de l'addició automàtica de dissolvents a les màquines d'impressió per rotogravat i flexografia

Les màquines de flexografia i de rotogravat treballen amb tintes líquides, de vegades amb un percentatge molt important de solvents. Sovint els tinters i les safates de tinta de les màquines estan oberts i permeten l'evaporació dels dissolvents de les tintes, fins al punt d'esdevenir excessivament viscoses. Com que una variació de viscositat significa la variació de la tonalitat en el producte final, hi ha la necessitat d'anar ajustant els índexs de viscositat de les tintes al llarg de tot el procés d'impressió, una operació que sovint es fa de forma manual.

Existeixen dues opcions. El sistema simple consisteix a afegir dissolvent a un ritme determinat regulable a un cabal constant determinat. Existeix també l'opció d'instal·lar sistemes d'addició automàtica dels solvents als tinters, de forma que es mantingui el grau de viscositat i es minimitzi la superfície de solvent en contacte amb l'aire i, per tant, l'evaporació. D'altra banda, hi ha el sistema en què els mecanismes de control porten, a més, un viscosímetre que permet mesurar la viscositat de la tinta i, en funció del valor d'aquest paràmetre, s'hi afegeix la quantitat de solvent necessària.

Mitjançant aquest control s'aconsegueix disminuir el consum de tinta, ja que mentre l'addició automàtica manté una viscositat constant i, per tant, la tonalitat de color desitjada, les comprovacions visuals obtenen el resultat de la tonalitat de color una vegada l'imprès ja ha realitzat tot el recorregut. Això vol dir que el maquinista, per evitar minves per impresos de tonalitat per sota de l'estàndard de qualitat, procura donar sempre una tonalitat per excés.

L'altre paràmetre que cal controlar és la temperatura de les tintes. Com a conseqüència de la calor generada per la impressora i pel procés d'impressió, la temperatura de la tinta s'incrementa. Aquest augment obliga l'impressor a afegir dissolvents amb major freqüència i amb més quantitat, amb la qual cosa es fa més difícil controlar la viscositat. Per evitar aquest efecte indesitjable és possible instal·lar un refredador de tinta.

6.5.4.3. Instal·lació de tinters de cambra tancada en les màquines de flexografia

Existeixen en el mercat tinters de cambra tancada per a les màquines de flexografia que comporten beneficis, no tan sols pel que fa a la disminució de les evaporacions sinó sobretot pel que fa a les millores en la qualitat dels impresos i en la productivitat de les màquines d'impressió.

Els avantatges d'aquest sistema són molts. En primer terme, la disminució de les evaporacions suposa un ambient més adient per als treballadors i una disminució de la contaminació atmosfèrica. En segon terme, aporta una transferència uniforme de tinta en tota l'amplada de la impressió (també durant els canvis de velocitat), i un gramatge de color igual i de major nivell. Igualment, i a causa de la transferència reduïda i controlada de la tinta, poden obtenir-se temps d'assecament més curts, fet que comporta un augment de la velocitat d'impressió i, per tant, de la productivitat.

6.5.4.4. Reutilització de tintes

Tot i que, en termes generals, el residu de tinta no suposa un corrent residual de volum elevat, sí que comporta un problema de gestió, a llarg termini. En aquest sentit, i d'acord amb el concepte de reciclatge, és interessant l'opció de fabricar tintes negres a partir dels sobrants d'altres tintes, que poden utilitzar-se altra vegada en el procés d'impressió. Tan sols cal destinar prop de les màquines a la zona d'impressió un dipòsit o bidó específic, correctament senyalitzat i etiquetat, on abocar les restes de tintes i realitzar-ne la mescla, tenint en compte que per produir tintes negres cal evitar els colors molt clars o molt vistosos, ja que podrien alterar el color final resultant, i el resultat de la barreja de les diferents tintes no dóna lloc a un negre exacte, sinó que més aviat resulta un marró molt fosc.

6.5.5. *Els dissolvents de neteja*

Els equips d'impressió s'han de mantenir nets. Quan es netegen les premses es generen dissolvents residuals. Les neteges s'han de fer amb la mínima freqüència necessària i s'han d'utilitzar les mínimes quantitats necessàries per aconseguir una neteja suficient. Abans de disposar del dissolvent suposadament brut, s'ha de verificar si no és encara prou net per seguir-lo utilitzant. Planificar l'ordre d'impressió de manera que es passi de colors més clars a més foscos permet reduir les neteges en substitucions de colors. Els dissolvents residuals s'han de reciclar en la mesura que sigui possible. En altres aplicacions, com són les neteges, es poden emprar dissolvents reciclats.

Utilitzar agents de neteja que no siguin COV o siguin menys volàtils reduirà les emissions. Sempre que sigui possible s'han d'emprar sabons o detergents, i reservar els dissolvents per netejar tintes i olis. També es poden emprar dissolvents basats en l'àcid acètic, de menor toxicitat. En tot cas, els dissolvents sempre s'han de conservar en recipients tancats per evitar evaporacions.

En les neteges amb draps mullats amb dissolvent, cal afegir la quantitat justa necessària, millor si es fa amb algun tipus de dosificador. Cal utilitzar els draps de la mida mínima necessària i el màxim de temps possible abans de rebutjar-los. Es pot passar primer un drap ja usat en una operació anterior i després un de net. Segons el tipus de tinta i dissolvent, molts draps contaminats s'han de considerar perillosos, no es poden barrejar amb els residus urbans, i s'han de guardar en envasos etiquetats, i ben tancats per evitar evaporacions i riscos. Si és possible, s'ha de recuperar el dissolvent, per pressió, centrifugació o un altre mitjà.

Algunes parts de l'equipament poden necessitar neteges a fons per immersió en dissolvent. Cal considerar la possibilitat de fer les neteges amb sistemes especialment concebuts per evitar pèrdues. Utilitzar dissolvents d'alt punt d'ebullició ajudarà a reduir les emissions. Passar el dissolvent per un filtre pot ajudar a allargar-ne la vida útil.

Algunes premses litogràfiques porten instal·lats sistemes de neteja automatitzada. També certs sistemes d'alimentació de tinta automàtics o en cartutxos redueixen la necessitat de netejar elements auxiliars de l'equip, alhora que redueixen pèrdues per esquitxada en carregar.

6.5.6. *Sistemes emergents*[50]

La innovació en el sector destinada a resoldre problemes ambientals inclou moltes variants. Una nova tecnologia proposa l'ús d'una tinta sense dissolvent, de baix punt de fusió, que es pot processar en estat líquid per solidificar-se després per refredament (Siegwerk Druckfarben). S'ha desenvolupat un dissolvent no volàtil basat en un tautòmer cetoenol cíclic i un oli secant

[50] WYPYCH, G. *Handbook of solvents.* Toronto: Chem. Tec. Pub., 2001.

(US Patent 5506294). També s'ha desenvolupat una poliamida soluble en alcohol per a tinta de rotativa, després adaptada a flexografia i rotogravat (Henkel). Una altra poliamida per a tinta de rotativa utilitza alcohols i alguna addició d'èster. La nova tinta és compatible amb vehicles aquosos i adhesius que no podien emprar-se amb tintes de base de dissolvent orgànic (Sun Chemical). S'han desenvolupat tintes per a impressió per injecció emprant èsters i glicols (XAAR) i altres emprant alcohols lleugers (Seiko Epson, i Kao). També hi ha nous desenvolupaments de concentrats de tintes curades per UV i EB.

Totes aquestes innovacions són indicadors que el sector treballa activament en el desenvolupament de nous processos tecnològics per reduir els corrents residuals dels dissolvents.

Bones Pràctiques ambientals a les indústries gràfiques

- Usar materials i productes que no siguin d'un sol ús.
- Implantar controls de qualitat per evitar pèrdues de tintes, paper i energia.
- Emprar paper de menys pes.
- Substituir, sempre que sigui possible, paper verge per reciclat.
- Utilitzar dades de fonts digitals en flexografia per evitar l'ús de fotolits.
- Barrejar acuradament els productes d'impressió, només en les quantitats necessàries i just abans de l'ús.
- Emprar tintes d'assecatge per UV, especialment en òfset.
- Emprar olis vegetals en lloc de dissolvents orgànics en la neteja de planxes.
- Reutilitzar els dissolvents de neteja de tintes al màxim, si és possible.
- Netejar i recuperar embalatges, contenidors i cilindres metàl·lics.
- Gestionar les restes de revelat mitjançant empreses especialitzades.
- Instal·lar dispositius de recollida de líquids fotogràfics a la sortida dels equips de processament automàtic.
- Prolongar la vida mitjana dels banys.
- Reciclar per destil·lació els residus líquids dels sistemes flexogràfics per obtenir dissolvents per a neteges.
- Evitar tintes que continguin metalls pesants o hidrocarburs clorats.
- Emprar, sempre que sigui possible, tintes de base aquosa.
- Aprofitar els sobrants del tinter, procurant mantenir-los en condicions de reutilització.
- Instal·lar en les màquines de flexografia un sistema de control d'emissions, o captació en cartutxos per recuperar el dissolvent.
- Considerar la possibilitat de filtrar els contaminants insolubles.
- Retornar els contenidors multiusos i les cisternes reutilitzables per a tintes.
- Estudiar alternatives als dissolvents orgànics per a la neteja de màquines.
- Destinar el paper gastat a valorització tèrmica.
- Reciclar i reutilitzar els envasos.
- Netejar i recuperar embalatges, en especial contenidors i cilindres metàl·lics.

Adaptat de MITAS/MIMA. *Manual de Buenas Prácticas ambientales en la familia profesional: Industrias gráficas.* Vegeu també les BPA descrites en la publicació del Departament de Medi Ambient. Generalitat de Catalunya. *Prevenció de la contaminació al sector d'arts gràfiques.* Manual d'ecogestió núm. 12, 2003.

6.6. Sector dels mobles[51]

6.6.1. *Introducció*

La indústria dels mobles utilitza quantitats significatives de dissolvents per aplicar pintures i vernissos com a diluents en les aplicacions, i en un percentatge menor en neteges. Els recobriments convencionals porten d'un 60 a un 80% en pes de dissolvent orgànic, el qual després de l'aplicació s'evapora i allibera els dissolvents com a emissions de COV.

Es poden distingir tres formes de procés segons el tipus de substrat al qual s'apliquen els dissolvents:

- El recobriment de mobles i elements d'alta qualitat, realitzat peça a peça, intensiu en mà d'obra. Moltes fustes de bona qualitat tenen colors propis i no necessiten aplicació de tints i/o recobriments.
- Les fabricacions seriades amb fusta, que tradicionalment han treballat amb recobriments basats en dissolvents orgànics, i estan afectades per les disposicions vigents, avui dia tenen obert un ventall més extens de possibilitats en la selecció de recobriments. Poques vegades utilitzen operacions completament manuals, però sí que solen fer manualment l'aplicació amb pistola.
- El tercer grup és el de fabricacions seriades i la producció de mobles d'aglomerats que sovint es cobreixen amb làmines plastificades.

Els requeriments i consums són diferents en cada cas.

Per altres condicions a banda de les que estan incloses en la Directiva 2004/42/CE, relatives al contingut màxim de COV en pintures i vernissos, als quals es fa referència a l'apartat 5.4, són vigents per al sector la Directiva 1999/13/CE i el corresponent Reial decret 117/2003, que estableix mesures per als recobriments de fustes, i que, entre altres coses, fixa un règim especial per a substàncies de risc, estableix la necessitat de reducció de les emissions, i requereix l'adaptació de les instal·lacions existents.

La limitació imposada en els continguts màxims de COV en pintures i vernissos consumits pel sector ha de tenir com a conseqüència una reducció directa de les emissions. Addicionalment, però, l'ús més eficient de pintures i vernissos en les aplicacions ha de permetre reduir les emissions de COV, i fer estalvis econòmics. Altrament, els recobriments a base de dissolvents orgànics es poden substituir per altres recobriments amb un contingut percentual inferior d'aquests dissolvents.

Els recobriments se subministren al sector amb envasos que poden constituir una font important de residus, tant per l'envàs com per les restes de material o material caducat, etc. a l'interior, si no se'ls dóna una gestió correcta. En relació amb l'aplicació de recobriments, també se suma als corrents residuals l'ús de draps i estris d'aplicació que han de ser disposats quan ja no poden fer la seva funció. Encara cal parlar de les neteges d'estris i equips que es puguin fer amb dissolvents.

---

[51] ENVIROWISE. *GG177 Reducing Solvent Use in the Furniture Industry*. 1999.
ENVIROWISE. *GG340 Savings through low solvent wood coatings*. 1998.
USEPA. *EPA/310-R95-003 Profile of the Wood Furniture and Fixtures Industry*. 1995.

El sector no hauria de ser una font important d'aigües residuals mentre no es facin abocaments indeguts de líquids residuals, originats especialment en l'ús de pintures de base aquosa, que han de tenir el tractament adient abans d'abocar-se al clavegueram o al col·lector al qual estigui connectada la indústria.

6.6.2. *Ús dels dissolvents*

L'envernissament o el pintat dels mobles té com a objecte impregnar la fusta amb substàncies que li proporcionin resistència davant dels factors ambientals, i millorar la seva estètica. La missió dels dissolvents és facilitar l'aplicació dels pigments, les resines, els conservadors i altres substàncies.

Amb sistemes ineficients, fins al 70% del material aplicat pot ser dissolvent evaporat. Una millora en l'eficiència, a més de solucionar problemes ambientals i complir la reglamentació, pot escurçar els temps d'aplicació i reduir la mà d'obra[52].

En buscar una solució per reduir el consum de dissolvent, la selecció del sistema més apropiat d'impregnació ha de tenir en compte diversos factors:

- l'aspecte estètic que es vol aconseguir;
- la quantitat d'elements a recobrir i el grau d'automatització desitjat;
- les formes de les peces, que obliguen a fer les operacions manualment quan són de formes complicades;
- el material del substrat que es vol recobrir; i
- la freqüència de canvi d'unes formes a unes altres.

6.6.3. *Recobriments alternatius*

6.6.3.1. Recobriments catalitzats

L'ús de recobriments **precatalitzats** (nitrocel·lulosa) amb un 25% de sòlids i un 75% de dissolvents encara té el problema de l'alta proporció de dissolvent. Els recobriments **catalitzats per àcid,** subministrats en dos envasos que es barregen just abans de l'aplicació, ofereixen una alternativa amb el 60% de dissolvent i el 40% de sòlids. Ofereixen una bona resistència química i mecànica. Un cop barrejats, tenen una vida limitada.

6.6.3.2. Recobriments de poliuretà

Els recobriments de poliuretà, també subministrats en dos envasos, són similars en contingut als catalitzats per àcids, quan porten un 40% de sòlids. Un cop barrejats, tenen una vida útil cur-

[52] Al Regne Unit es requereix una eficàcia d'aplicació per esprai amb pistoles d'almenys el 65% (PG6/33(97) *Secretary of State's Guidance Note - Wood Coating Processes*). Així, és un objectiu viable reduir la relació dissolvent-sòlids fins a 1,6:1 pels petits productors i arribar a 1:1 pels grans fabricants.

ta per a l'aplicació, de 8 a 24 hores. Si el contingut de sòlids es rebaixa al 30%, la vida útil passa a ser de 24 a 72 hores. Tenen molt bona resistència a l'aigua. Són més cars i obliguen a portar mascareta durant l'aplicació pels isocianats presents.

Cas pràctic: Canvi de la instal·lació d'aplicació i d'assecatge de vernís a les peces de fusta

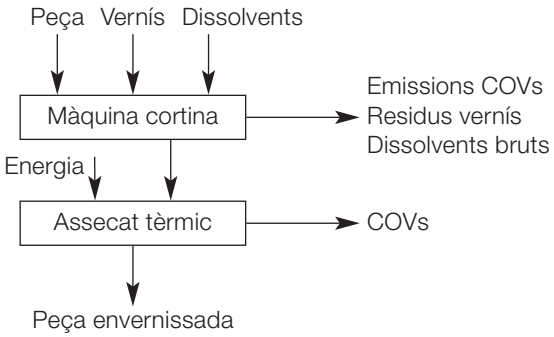
SILLERIA VERGÉS, SA. Sector de la fusta i del moble

L'empresa Silleria Vergés, SA, es dedica a la fabricació de taules i cadires de fusta, entre altres peces de mobiliari. Durant el seu procés de fabricació, les peces passen per un tintatge i després s'hi aplica l'acabat amb vernís. Aquesta darrera capa s'aplica mitjançant una màquina de cortina i després s'introdueixen les peces en un túnel d'assecatge d'aire calent. Els productes utilitzats en l'envernissament són de base solvent, i la màquina treballa en discontinu. Després, la màquina es neteja amb dissolvent i per evitar incrustacions de restes de vernís es deixa plena de dissolvent. Aquesta tecnologia suposava l'emissió de COV i la generació de residus de vernís sobrant i de dissolvents bruts.

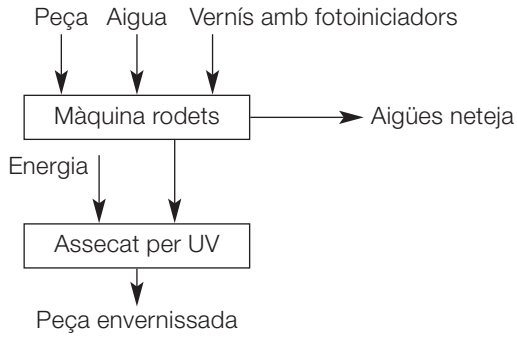
L'estudi de minimització es va orientar a reduir els consums de vernís, de dissolvents, de residus i d'emissions atmosfèriques de COV.

L'actuació va consistir a instal·lar una línia d'aplicació de vernís en continu i substituir els productes de base dissolvent a base aquosa i fer l'assecatge mitjançant raigs UV. La utilització d'aquests productes a base d'èsters de l'àcid acrílic i fotoiniciadors (en base aquosa) permet eliminar l'ús de dissolvents, reutilitzar el producte sobrant de la màquina, utilitzar aigua per a les neteges, minimitzar la quantitat de producte que cal utilitzar i fer l'assecatge de les peces sense calor i en un temps més curt, sense perdre qualitat.

Antic procés



Nou procés



La inversió necessària va ser de 32.044 €, amb un estalvi de 17.740 €/any, és a dir, amb un temps de recuperació de la inversió d'1,8 anys.

Amb l'execució del projecte s'han aconseguit reduir 12,4 tones/any de residus de vernís, 5,4 tones/any de residus de dissolvents esgotats, 17,8 tones/any de matèries primeres, 813 €/any de consum energètic i les emissions atmosfèriques associades, i eliminar el 100% de les emissions de COV.

CEMA. Fitxa de Producció+Neta, núm. 71.

6.6.3.3. Recobriments a l'aigua

Contenen típicament un 10% de dissolvent, convenient per promoure la formació de la pel·lícula, i un 30% de sòlids. En comparació amb els recobriments precatalitzats, representa una reducció del 75 al 90% en dissolvents per unitat de pes de sòlids aplicat. Inicialment, la qualitat no era la mateixa, però una nova generació de productes ha aconseguit comparar-se amb les alternatives clàssiques amb dissolvents. La seva excel·lent resistència redueix el risc de deteriorament, però també es fa més difícil reparar defectes menors. Assequen més lentament i depenen molt de la temperatura i la humitat de l'aire en la zona d'assecatge. Acostumen a requerir alguna forma d'assecatge forçat.

6.6.3.4. Recobriments acrílics curats amb UV

Els recobriments acrílics curats amb radiació ultraviolada (UV), transparents o pigmentats, no inclouen dissolvents o bé en porten un màxim del 10%, mentre que els sòlids són tota la resta, que va del 90 al 100% del pes. Tenen bones característiques de resistència que competeixen amb les millors laques catalitzades per àcid. En el cas extrem d'un 0% de dissolvent, no són inflamables i el curat ràpid permet l'apilament immediat. Requereixen una aplicació automatitzada que els fa més convenients per a grans produccions. Majoritàriament, s'apliquen amb rodets sobre plaques planes. Les formes complexes es pinten millor amb esprais automàtics o recobriments al buit. El recobriment tridimensional pot tenir el problema d'una exposició desigual als raigs UV.

6.6.3.5. Recobriments acrílics a l'aigua curats amb UV

Són versions d'emulsions a l'aigua dels acrílics convencionals curats amb radiació UV. Principalment, són laques transparents, però poden estar pigmentades. Típicament contenen fins a 50 g/litre de dissolvent per promoure la formació d'una pel·lícula durant el curat, i un 30-35% de sòlids. El curat s'ha de fer, per tant, en dues etapes, en la primera de les quals l'aigua i el dissolvent s'eliminen en una estufa d'aire calent, abans del curat amb UV. L'avantatge principal és que pel menor contingut en sòlids, l'encongiment de la pel·lícula és menor, encara que poden formar-se granets que caldrà polir. S'aplica bé automàticament i l'excés de material es pot reciclar.

6.6.3.6. Recobriments en pols

Encara que la tècnica està més associada amb el recobriment de superfícies metàl·liques, s'ha adaptat també a la fusta. La pols projectada ha rebut una càrrega electrostàtica negativa i és atreta per les peces connectades a terra. El curat pot ser per calor o raigs UV. No hi intervenen els dissolvents, i els excedents de pols es recirculen. Cal controlar una humitat típica del 10% en el substrat.

6.6.4. *Tècniques alternatives d'aplicació del recobriment*

La forma més utilitzada d'aplicació de recobriments és amb pistola manipulada per l'operari. L'opció automatitzada es pot aplicar limitadament en certes circumstàncies i formes del substrat, amb l'avantatge d'aconseguir qualitats homogènies, i, en tenir lloc en espais tancats, pot evitar la dispersió de projeccions a l'exterior. Els sistemes de projecció del recobriment també poden estar robotitzats.

L'esprai **convencional** amb pistola a mà s'empra en petites sèries i molta varietat de productes. L'atomització és molt bona, és de fàcil maneig, no cal una experiència prèvia per part de l'aplicador, i el sistema és barat. L'eficiència de la transferència convencional és del 30 al 50%, però amb equips més eficients, com una pistola *airless* o de gran volum i baixa pressió, pot pujar al 40-70%.

La **pistola *airless*** té una eficiència del 55 al 60%, permet un bon recobriment de grans superfícies i no forma un núvol de dissolvent. Com a inconvenients, cal dir que el petit broquet es bloqueja fàcilment i l'acabat no és tan bo com el convencional.

La projecció **assistida amb aire** té eficiències que van del 40 al 70%. S'empra en grans aplicacions, aconsegueix un bon funcionament per a recobriments viscosos, amb una bona atomització, i crea poc núvol. Té els inconvenients que el petit broquet es bloqueja fàcilment, i necessita una alta pressió d'aplicació i operaris experts.

Amb el sistema de **gran volum i baixa pressió (HVLP)** s'aconsegueixen eficiències del 55 al 80%, una bona qualitat d'atomització i baixa boira. S'adapta bé a canvis de cabal i de velocitat d'aplicació, però requereix operadors experts i pot crear problemes d'acabat quan s'aplica a recobriments amb una alta concentració de sòlids.

El sistema de **pols electrostàtica** permet evitar les emissions de dissolvent, amb una gran eficiència en l'ús del material de recobriment. En el cas de formes complicades de les peces es pot aconseguir recobrir tota la vora de la peça en un sol pas. Aquest avantatge, però, no és transferible a grans superfícies planes. Necessita operaris experts, aconseguir la condició d'humitat necessària i tenir cura de les càrregues electrostàtiques que podrien originar explosions.

Una forma addicional d'aconseguir reduir el consum de dissolvent és fer el control en línia de la viscositat dels recobriments fluids mitjançant el manteniment de la temperatura apropiada.

6.6.5. *Altres alternatives de millora i Bones Pràctiques Ambientals*

Per reduir el consum de dissolvents es poden proposar diverses millores en la gestió i introduir-les com a Bones Pràctiques Ambientals. Encara que sovint s'emmarca una selecció de BPA bàsiques per a la seva difusió, el concepte de BPA és extensiu a descripcions més detallades, com s'ha fet en el capítol 4, de BPA genèriques, i se'n poden trobar de més específiques en cada sector. Així, per al sector dels mobles, es podrien incloure les BPA que es descriuen en els apartats següents per a les activitats indicades.

6.6.5.1. Subministraments i ús

- Demanar subministraments en els volums d'envasat més apropiats. Els típics envasos solen ser de l'ordre de 25 litres. Els bidons de 200 litres permeten reduir les pèrdues unes 5 vegades, i fins i tot es pot pensar a demanar envasos de 1.000 litres.
- Emprar sistemes de dos envasos de capacitat diferent, de manera que les quantitats s'ajustin proporcionalment al consum.
- Bombejar des de bidons de 25 l a través d'un forat en la tapadora i no des d'envàs obert.
- Vigilar el buidatge total.
- Tapar pots i recipients per evitar evaporacions que requeririen afegir dissolvents i la possibilitat de vessaments.
- Utilitzar la totalitat del contingut dels envasos.
- Minimitzar la quantitat emmagatzemada en el lloc de treball. Mantenir solament la quantitat de contenidors autoritzada i guardar la resta en els magatzems.

6.6.5.2. Neteges

Algunes empreses fan servir fins a un 20% dels dissolvents en neteges quan no hauria de superar el 5%. Per reduir el consum es poden prendre les mesures següents:

- Eliminar les neteges innecessàries; per exemple, la neteja de rodets quan s'apliquen recobriments acrílics curats amb UV, els quals solament necessiten una neteja setmanal i no diària.
- Minimitzar l'ús de dissolvents que són COV, o de risc. Si és possible, cal netejar amb aigua. Un dels avantatges d'emprar recobriments a l'aigua és que possibilita fer neteges amb aigua.
- Emprar els dissolvents d'alt punt d'ebullició que s'evaporen menys; per exemple, l'acetat de butil (165 ºC) pot substituir l'acetona (56 ºC) i el toluè (110 ºC).
- Emprar dissolvents d'origen natural.
- Reutilitzar al màxim possible els dissolvents emprats en neteges de canonades i pistoles. En general, poden funcionar fins a un contingut del 15% de sòlids (si cal, es pot afegir una segona etapa de neteja amb dissolvent més net) i no desestimar-los quan tenen un 5-8% de sòlids, com es fa sovint.
- L'ús de diluents per a neteges és més gran amb recobriments catalitzats per àcid perquè les canonades s'han de netejar després de cada torn i a la nit s'han d'emplenar amb dissolvent.
- Emprar, sempre que sigui possible, sistemes de neteja tancats.

6.6.5.3. Preparació de la superfície

Si la superfície està ben preparada, el consum és menor. El sorrejament o afinament manual evita granulacions superficials i haver de polir després. En sistemes automàtics certes condicions de poliment eviten que s'enganxi la pols i que es generi electricitat estàtica, sempre que s'hagin fet bons aterraments quan la humitat és inferior al 50%.

6.6.5.4. Bones Pràctiques en les operacions

- Per a aplicacions manuals, utilitzar dosificadors/dispensadors i mantenir tapats els bidons.
- Evitar que els dissolvents diluents siguin emprats lliurement i sense control (en general, no s'haurien de necessitar).
- Mantenir els recobriments aquosos i d'alt contingut en sòlids a temperatura controlada, al voltant de 20 ºC, per evitar problemes de viscositat.
- Tenir en compte la temperatura en les àrees d'emmagatzematge, perquè si és massa freda el líquid pot tornar-se massa viscós, cosa que podria obligar a afegir més diluent. Si la temperatura exterior és freda, és millor entrar a l'interior de la nau de procés el líquid que s'haurà de consumir el proper dia.

6.6.5.5. Ús d'excedents

- En els sistemes de dos envasos, preparar solament la mescla per a l'ús immediat (2 hores idealment) perquè després augmenta la viscositat i cal afegir diluent. La vida útil acostuma a ser d'unes 48 hores.
- Diluir el material catalitzat per àcid que quedi al final del dia amb el contingut del recipient no catalitzat, i el dia següent afegir el contingut de l'envàs amb catalitzador (excepte en el cas de poliuretans).

6.6.5.6. Recuperacions i reciclatges

- Les neteges amb dissolvents es poden fer amb dissolvent recuperat, aplicat directament o després d'un tractament suficient.
- S'ha de considerar la possibilitat de reciclar in situ amb un destil·lador propi. Si es consumeixen més de 1.000 litres/any, és probable que es pugui fer un reciclatge amb destil·lador, i així es pot reutilitzar el dissolvent diverses vegades.
- Els vessaments s'han de recuperar, i mai no s'ha d'intentar arrossegar-los al clavegueram amb l'ajut de més dissolvent.
- Enviar els dissolvents recuperats a reciclatge exterior quan no es disposi d'instal·lacions pròpies.

6.6.5.7. Formació del personal

La formació del personal, necessària per aconseguir molts dels avantatges esmentats anteriorment, inclou:

- La conscienciació dels beneficis que es poden aconseguir.
- L'explicació de la legislació rellevant.
- L'explicació dels mètodes de reducció de dissolvents.
- Informació a posteriori.
- La interacció amb els operaris.
- Un programa d'incentius.

6.6.6. *Tecnologies emergents*[53]

Els vernissos aquosos s'utilitzen cada vegada més, encara que són més cars. Un avantatge important és que no tenen color i deixen un to més transparent quan es vol un recobriment de fusta natural. Recentment s'ha introduït un recobriment de poliuretà de dos components aquosos, amb molt baix contingut de COV, bona velocitat d'assecatge, llustre i vida útil. La velocitat d'assecatge està controlada per la relació d'isocianat i components hidroxils. Si s'augmenta aquesta relació, augmenta la velocitat d'assecatge però disminueix la vida útil, que es considera acceptable fins a 4 hores per a l'aplicació.

La indústria del moble és un dels grans consumidors de coles adhesives. La substitució de coles adhesives basades en dissolvents orgànics és un altre gran repte per a la indústria del moble. Les dispersions de poliuretà s'empren en les aplicacions d'encolatge de mobles, i són especialment útils en la laminació de plaques de cuina. Les coles adhesives de dos envasos permeten l'aplicació en la laminació de fusta i escuma (Dunlop). També s'ha desenvolupat un nou sistema reactiu que fusiona per calor per enganxar motllures. Un material sense dissolvents s'ha desenvolupat per tapar escletxes i defectes d'articles de fusta acabats (SC Johnson & Sons).

[53] WYPYCH, G. *Handbook of solvents.* Toronto: Chem. Tec. Pub., 2001.

7 Recuperació i reciclatge dels dissolvents[54]

7.1. Objectiu de la recuperació

Si després d'aplicar Bones Pràctiques ambientals (BPA), mesures de reducció en origen, mesures de minimització, i millors tècniques disponibles (MTD), encara es generen corrents residuals amb dissolvents, abans de passar a tractaments o disposició dels corrents residuals és necessari aplicar mesures de recuperació dels dissolvents. Moltes empreses tenen també el repte de millorar el seu balanç de consum de dissolvents.

La recuperació de dissolvents dels corrents residuals té diversos objectius:

- Reduir la quantitat de dissolvent en els corrents residuals que necessitaran tractament o disposició, i en certs casos aconseguir directament una **qualitat suficient** en les emissions atmosfèriques.
- Per raons econòmiques, **recuperar el màxim de dissolvent,** que podrà ser reutilitzat directament o després d'un tractament de reciclatge.
- **Millorar el balanç de consum** de dissolvents sotmès a reglamentació.

La recuperació de dissolvents dels corrents residuals permet separar-los d'altres substàncies contaminants i evita les emissions a l'exterior, però poques vegades assegura una qualitat suficient del producte recuperat perquè pugui ser retornat directament a l'aplicació original.

Després de la recuperació dels dissolvents, en funció de les característiques del corrent recuperat, es podrà decidir si és viable la seva reutilització, directament o després d'un tractament addicional, o si s'ha d'enviar a valorització tèrmica o a tractament de condicionament i disposició final.

---

[54] ENVIROWISE. *GG12 Solvent Capture for Recovery and Re-use from Solvent Laden Gas Streams*. 1996.

COMISSIÓ EUROPEA. *Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector*. 2003.

CASALS, P. *Soluciones a las emisiones de VOCs. Las tecnologías más utilizadas.* Ingeniería Química (gener de 2000); p. 137-142.

Els sistemes d'un únic dissolvent són els més fàcils de tractar per a la seva reutilització. Un exemple de màxima simplicitat són els reactors emprats a la indústria quimicofarmacèutica, que tenen un condensador per al reflux, que retorna el dissolvent directament al reactor.

Quan són mescles de dissolvents de composició constant, normalment és possible recuperar-les amb la mateixa composició, i la seva reutilització es pot fer sense altres operacions. Quan la recuperació implica separacions addicionals dels dissolvents per obtenir-los individualment, és més fàcil per als grans usuaris seleccionar la forma més efectiva pel que fa al cost de resoldre la separació, tot i que no ho és tant per als petits usuaris de dissolvents.

Sovint es tracta de mescles de dissolvents que en la recuperació han perdut totalment o parcialment alguns dels seus components, i poden necessitar una addició d'aquells components desapareguts, ja sigui en l'ús del dissolvent o en les operacions de recuperació (particularment fàcil quan es treballa amb una mescla de 2 dissolvents, ja què es recupera la composició inicial de manera molt simple).

Per decidir la millor manera de recuperar els dissolvents des d'un corrent residual es tindrà en compte:

- el nombre de dissolvents diferents en el corrent residual;
- la miscibilitat dels dissolvents en aigua i entre si;
- la puresa del dissolvent necessària perquè es pugui reutilitzar en el procés;
- la possibilitat de reutilitzar la mescla de dissolvents sense altres separacions.

7.2. Mesures de reducció en origen del cabal a tractar

Sovint, la recuperació del dissolvent implica passar per una fase gas, independentment de quin sigui el corrent residual d'origen. El cabal de gas és, en general, el factor que més influeix en la mida i el cost de les instal·lacions de recuperació. La concentració té més influència en la selecció de la tècnica i en l'eficiència que es pot aconseguir en la recuperació. Minimitzar el cabal i augmentar la concentració del corrent de gas des de l'origen permeten reduir la inversió i el cost d'equips i serveis auxiliars, i millorar l'eficiència del procés. Cal, però, prendre les mesures de seguretat necessàries per a les mescles de dissolvent orgànic en aire.

Entre les mesures destinades a minimitzar el cabal de gas a tractar, que facilitin aquesta reducció en origen, permetin estalviar i afavoreixin l'opció de reutilització, es poden citar com a exemples:

- En extraccions locals amb campanes, no sobredimensionar el bufador de circulació del gas, i quan els cabals són variables, aplicar un sistema de control en el bufador.
- En general, no diluir el corrent de gas que porta dissolvent amb altres corrents que no necessiten recuperació.
- En certes condicions i si és possible, fer una recirculació directa del gas netejat després de la recuperació.
- En certs confinaments, com dipòsits a pressió atmosfèrica, emprar un gas inert en lloc d'aire, que permeti concentracions superiors de dissolvent en el gas, sense problemes de seguretat per risc d'inflamabilitat o explosió.

- En el cas de zones interiors amb presència d'operaris, optimar el disseny i l'operació dels sistemes d'extracció i ventilació, de manera que es pugui eliminar el dissolvent amb la quantitat mínima d'aire sense oblidar el factor higiènic.

7.3. Recuperació de dissolvents dels gasos emesos a l'atmosfera

Els usuaris de certs dissolvents estan particularment afectats per la reglamentació, ja que aporta un factor addicional que impulsa la reducció en origen dels corrents residuals. De fet, per la volatilitat de la majoria de dissolvents, totes les formes de corrent residual estan implicades en el balanç de consums per ser fonts potencials de COV.

Així, les emissions de dissolvents en determinades activitats estan limitades per la Directiva 1999/13/CE i la seva transposició al Reial decret 117/2003, amb l'objectiu de reduir els efectes directes i indirectes de les emissions de COV sobre el medi ambient i la salut de les persones.

Quan en una instal·lació s'utilitzin substàncies o preparats que, pel seu contingut en compostos orgànics volàtils classificats com carcinògens, mutàgens o tòxics per a la reproducció, tinguin assignades determinades frases de risc, d'acord amb el Reial decret 363/1995 i posteriors, s'hauran de complir els límits d'emissió següents:

a) 2 mg/Nm^3, en el cas d'emissions de COV procedents de dissolvents que tinguin assignats les frases de risc R45, R46, R49, R60 o R61, quan el cabal màssic de la suma dels COV sigui superior o igual a 10 g/h.
b) 20 mg/Nm^3, en el cas d'emissions de COV procedents de dissolvents que tinguin assignats la frase de risc R40, quan el cabal màssic de la suma dels COV sigui superior o igual a 100 g/h.

Per recuperar els dissolvents des del gas portador, les tècniques més comunes disponibles a escala industrial són l'**absorció,** l'**adsorció** i la **condensació,** que es complementen amb altres operacions bàsiques. Tant l'absorció com l'adsorció van acompanyades d'una segona etapa de **desorció.** La tècnica escollida dependrà de les característiques del dissolvent, del nivell d'eficiència de la recuperació i de la qualitat del dissolvent que es vulgui obtenir.

Altres operacions bàsiques també són necessàries per processar els corrents líquids que resulten de les operacions de recuperació dels dissolvents dels corrents de gas. Aquest és el cas, per exemple, de la regeneració del carbó actiu amb vapor d'aigua després d'un procés d'adsorció. Caldrà que en una etapa posterior se separin el dissolvent i l'aigua, tenint en compte si les substàncies són immiscibles, i si la temperatura i les concentracions relatives permeten una separació per **decantació,** o bé hi ha la necessitat de procedir a una **destil·lació.**

En altres casos, el que s'obté de la recuperació és una mescla de dissolvents orgànics, que igualment pot ser que calgui separar. Generalment, la propietat aprofitada per separar-los és la volatilitat relativa i s'aplica un procés de destil·lació. Com que hi ha dissolvents de característiques molt diferents, sovint no són miscibles entre ells. També en aquest cas és interessant investigar la miscibilitat dels components presents, i analitzar com es pot fer ús de la variació de

la miscibilitat amb la temperatura per aplicar separacions per decantació. Els processos de destil·lació destinats a regenerar la qualitat dels dissolvents s'analitzen en l'apartat 7.12.

7.4. Recuperació del dissolvent d'altres corrents residuals

Un altre objectiu és recuperar el màxim de dissolvent d'altres corrents residuals, siguin fases líquides aquoses o no, i la possible presència de sòlids. L'interès addicional per recuperar dissolvent pot anar des de poder millorar l'economia del procés, a aconseguir reduir el consum de dissolvents i ajudar a satisfer els plans de reducció. No es pot fer una generalització del procés de recuperació més convenient sinó que caldrà fer-ne una selecció específica en cada cas.

Els processos de neteja solen generar uns corrents residuals que són barreja de dissolvent i sòlids contaminants. Processos de separació sòlid-líquid, que inclouen **decantar, filtrar o centrifugar,** permeten recuperar part dels dissolvents. La decantació és necessària per separar fases immiscibles. Els draps mullats amb dissolvents es poden sotmetre a una centrifugació per recuperar el dissolvent amb què estan xopats.

De l'aplicació de dissolvents de base aquosa, en surten aigües amb un cert contingut de dissolvent orgànic que no permeten abocaments directes perquè són aigües residuals contaminades. A més, abocar la solució aquosa podria representar una pèrdua econòmica si primer no es recuperen els dissolvents.

Els límits exigits de qualitat de l'aigua per descarregar directament com a efluents solen ser superiors als requeriments de puresa que s'apliquen als dissolvents recuperats, que poden portar un 0,1-1% d'aigua. Només en els casos en què hi pot haver problemes d'estabilitat o reactivitat, com la reacció amb l'aigua, es requereix un assecatge extrem (eliminació suficient de l'aigua) del dissolvent.

Quan la presència de dissolvents en l'aigua residual encara representa un valor excessiu de DBO/DQO, o quan hi hagi la possibilitat que puguin ser tòxics o refractaris a tractaments biològics, o puguin produir olors excessives, es pot fer ús d'una o més tècniques, tant de les esmentades com d'addicionals, per aconseguir una millora de la qualitat de l'aigua residual, com ara la **separació per membranes,** o **l'extracció** amb un altre dissolvent més immiscible en aigua. Després d'aplicar els tractaments més adients a les aigües residuals o als residus, s'obtindran unes característiques acceptables per a l'abocament o la disposició final.

Moltes publicacions ofereixen descripcions i mètodes de disseny d'aquestes operacions bàsiques, típiques de l'enginyeria química[55]. A continuació, dins d'aquest capítol, es fa una referència específica a les tècniques de recuperació de dissolvents des dels corrents de gas per deixar-los en condicions correctes abans de la seva emissió a l'atmosfera. Les tècniques més pròpiament de regeneració de la qualitat dels dissolvents per poder reciclar-los a un ús específic, en particular la destil·lació, es descriuen en els apartats següents. En un capítol ulterior es revisen els principals processos de disposició.

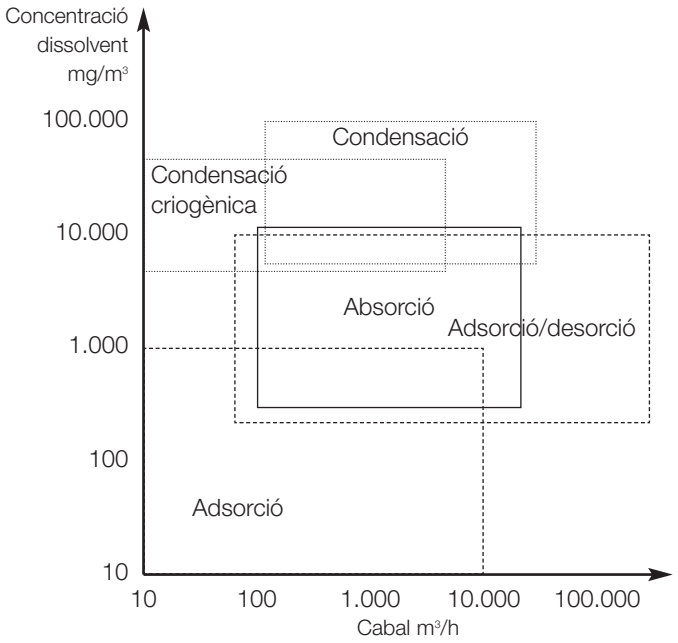
[55] PERRY, R. H. *Chemical Engineers Handbook.* Nova York: McGraw Hill.

7.5. Operacions de condicionament dels gasos d'emissió

La selecció de la tècnica de tractament més apropiada per condicionar els gasos d'emissió a una qualitat convenient depèn de diversos factors, entre els quals es troben:

- El cabal de fase gas a tractar, la concentració de dissolvent present en el gas, el fet que el dissolvent sigui únic o es tracti d'una combinació de dissolvents, i la presència d'aigua i/o de sòlids arrossegats pel gas. No només depèn dels valors mitjans dels cabals i les concentracions, sinó també del rang de valors entre els quals fluctuen aquests factors.
- La pressió de vapor a diferents temperatures, els punts de fusió i ebullició, el punt d'inflamabilitat, les solubilitats en aigua i les solubilitats mútues de les substàncies presents, l'adsorbivitat en sòlids, la formació d'azeòtrops, etc.
- El cost dels dissolvents, la disponibilitat i el cost dels serveis auxiliars, els requeriments de depuració, les instal·lacions disponibles, etc.

Figura 7.1. Zones d'aplicació de les tècniques de recuperació*



* Vegeu nota 54, pàg. 140.

7.6. Adsorció[56]

La recuperació de dissolvents per adsorció és una tècnica d'ús generalitzat, molt indicada quan la concentració en el corrent de gas és molt petita, el nivell d'humitat també és molt petit, i el dissolvent és fàcilment adsorbit pel carbó actiu o un altre adsorbent del qual es pugui recuperar. A més de depurar el gas i permetre la recuperació del dissolvent, com que l'adsorció permet arribar a nivells de depuració molt alts, també s'aplica com a mètode de salvaguarda al final de qualsevol tractament per assegurar la qualitat final de l'emissió de corrents gasosos a l'atmosfera.

7.6.1. *Principis generals de l'adsorció*

Durant l'adsorció, les molècules de dissolvent que es troben en el corrent de gas entren en contacte i queden retingudes a la superfície adsorbent del sòlid. A mesura que aquestes molècules saturen el sòlid, la capacitat de retenció va disminuint fins a arribar al punt de ruptura. El punt de ruptura es presenta quan no hi ha prou retenció i s'escapa dissolvent en una concentració superior als requeriments de qualitat. En aquest punt s'ha de regenerar la columna mitjançant un procés de desorció.

La capacitat d'adsorció i desorció depèn dels factors següents:

- El tipus i la qualitat de l'adsorbent.
- La naturalesa del corrent de gas i la concentració de dissolvent.
- La temperatura, la pressió i la velocitat de pas del gas.

La capacitat d'adsorció en carbó actiu generalment s'incrementa, mentre que disminueix la mida i el cost de la instal·lació, amb els factors següents:

- L'augment del pes molecular/punt d'ebullició del component adsorbit.
- La reducció de la polaritat del dissolvent.
- L'estructura cíclica (enfront de la lineal) d'un dissolvent orgànic.

Els principals tipus de sòlids adsorbents en ús són els següents:

- Carbó actiu.
- Zeolites com a tamisos moleculars.
- Partícules macroporoses de polímers.
- Silicagel.
- Silicats de sodi-alumini.

[56] Comissió Europea. *Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector.* 2003.

El carbó actiu granulat (GAC) és l'elecció més comuna. S'aplica de forma general en l'eliminació de contaminants orgànics, principalment refractaris i tòxics, i també de quantitats residuals de contaminants inorgànics, sulfurs, i metalls pesants.

Les zeolites es poden fabricar de mides precises pel que fa als porus, de manera que no adsorbeixin aigua, i es poden aplicar en adsorcions selectives. Així es poden utilitzar quan la humitat és alta. Com que no són combustibles, també s'utilitzen quan hi ha risc elevat d'incendi. Tenen l'inconvenient de vendre's a un preu elevat.

Perquè el sistema d'adsorció funcioni degudament, la instal·lació ha de complir els requisits següents:

- Temps de contacte suficient entre el gas i el llit adsorbent.
- Capacitat d'adsorció adequada per assegurar un bon funcionament durant un temps determinat.
- Possible pretractament per eliminar partícules i evitar l'obstrucció dels porus.
- Distribució uniforme per assegurar la utilització completa de l'adsorbent.

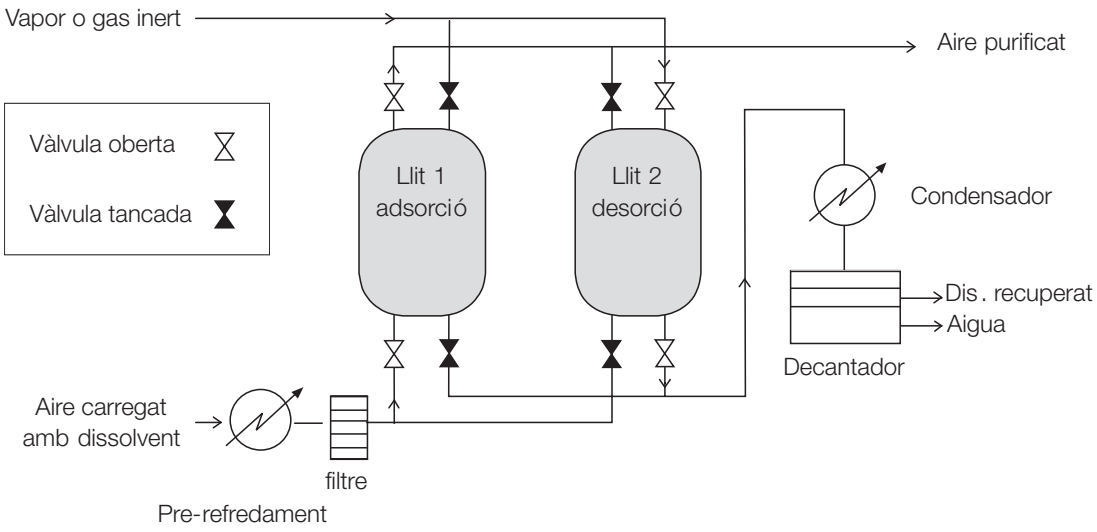
Un 30% en pes de dissolvent adsorbit es pot considerar normal. Com que la desorció total no és ni tècnicament ni econòmicament viable, quan es considera el cicle complet adsorció/desorció els rendiments poden baixar fins a un 5-10% en pes per cicle.

7.6.2. *Descripció del sistema d'adsorció amb carbó actiu*

Encara que hi ha sistemes més sofisticats (llit fluidificat, procés continu, pressió cíclica), el sistema de llit fix és el més comú. En general, es treballa amb dues columnes en paral·lel (figura 7.2). Una columna opera en adsorció mentre que l'altra entra en procés de desorció. El llit d'adsorció és de material granulat, capaç de suportar una llarga vida de funcionament, sempre que estigui ben protegit per un filtre preliminar. La fase gas, aire contaminat amb dissolvent, acostuma a entrar per la part superior per no fluidificar el carbó, de baixa densitat.

Pràcticament tot dissolvent de pes molecular superior a l'aire pot ser adsorbit. D'una mescla de dissolvents orgànics, l'adsorció sol ser preferent per al component menys volàtil. Si el dissolvent porta un inhibidor, aquest podria quedar adsorbit amb més força. La humitat del corrent d'aire no ha de ser excessiva, perquè si ho és, en ocupar l'aigua els microporus de l'adsorbent, disminueix significativament la capacitat d'adsorció del dissolvent.

Figura 7.2. Esquema típic del procés d'adsorció en llit fix (amb 2 llits idèntics)



A la taula es mostra el potencial d'adsorció del carbó actiu granulat (GAC) per a diferents dissolvents orgànics, i la capacitat de recuperació.

Dissolvents orgànics	Potencial
Alcans	*****
Cicloalcans	*****
Hidrocarburs aromàtics	*****
Hidrocarburs halogenats	*****
Cetones	****
Èsters	****
Èters	****
Alcohols	***
Amides	***
Fenols	ººº
Amines	**
Aldehids	ºº
Nitrils	ºº

* regenerable º no regenerable

La depuració màxima de l'aire a la sortida de la columna correspon al valor d'equilibri amb la darrera capa de carbó amb la qual està en contacte l'aire. Aquest equilibri està en funció de la temperatura. La capacitat d'adsorció augmenta en baixar la temperatura. Per tant, convé que sigui el més baixa possible. Com més fred és el corrent d'aire a depurar, més eficaç és el procés. Per la forma típica que s'observa en la corba de ruptura, no convé aconseguir una extrema qualitat de l'aire, com ara el 99%, ja que suposaria perdre molta capacitat del llit d'adsorbent. En certs casos, si es vol aprofitar millor la capacitat de l'adsorbent, es disposa d'una tercera columna que actua com a reserva en cas d'exhauriment de la primera columna, a la qual substitueix quan s'arriba al valor especificat de depuració de l'aire. D'aquesta manera s'incrementa la capacitat pràctica de la primera columna que rep l'aire carregat de dissolvent.

L'adsorció és exotèrmica i es fa amb un petit despreniment de calor. En un procés cíclic, la regeneració amb vapor deixa aigua en el carbó; aquesta aigua s'elimina parcialment quan és arrossegada pel posterior corrent d'aire de refredament. La presència d'una petita quantitat d'aigua en el carbó actiu pot ajudar a mantenir la temperatura del llit freda per evaporació de l'aigua residual quan és desplaçada pel dissolvent adsorbit més fortament.

Un cas especial que s'ha de controlar en l'adsorció és el de les cetones. Aquestes poden reaccionar sobre el carbó actiu en presència d'aigua, amb un fort despreniment de calor. Fins i tot pot arribar a puntes de calor a la temperatura d'ignició del carbó.

7.6.3. *Sistemes de desorció/recuperació*

La desorció és el sistema invers de l'adsorció. La desorció pot fer-se mitjançant una de les següents tècniques:

- Desorció amb vapor.
- Desorció amb gas inert.
- Desorció al buit.

Amb alguns dissolvents també és possible emprar microones com a sistema d'aportació d'energia per a la desorció.

7.6.3.1. Desorció amb vapor

En general, la regeneració del carbó actiu es fa amb vapor a baixa pressió. Aquesta operació és relativament barata. Utilitza vapor saturat a temperatures de 100-110 ºC per escalfar l'adsorbent. Durant el procés de desorció, una part del vapor es condensa sobra l'adsorbent i cedeix l'energia necessària per a la desorció. La resta del vapor arrossega el dissolvent fins a un condensador. La barreja condensada s'envia a un separador de fases, quan l'aigua i el dissolvent són immiscibles, o a un dipòsit per a la posterior separació d'aigua i dissolvent miscibles, que probablement es farà per destil·lació. El llit regenerat es refreda amb aire i roman a l'espera de substituir la primera columna, quan estigui exhaurida. Com a subproducte del procés de desorció, queda aigua residual contaminada, que caldrà depurar.

7.6.3.2. Desorció amb gas inert

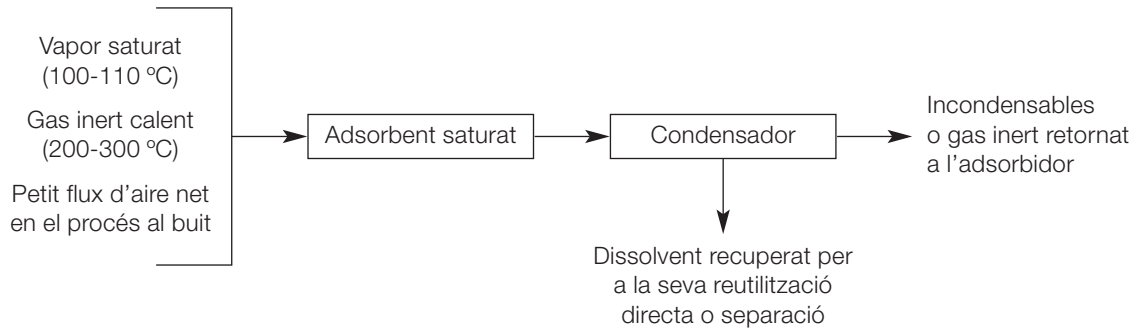
El mètode és adequat per als dissolvents solubles en l'aigua i evita la complicació posterior d'haver-los de separar. El gas típicament emprat és el nitrogen. Primer es redueix el nivell d'oxigen mitjançant una purga amb nitrogen sec. Posteriorment, es fa circular el gas inert calent (200-300 ºC) per extreure'n el dissolvent. Tot seguit, se separa la humitat que es pot captar en tamisos moleculars. Si el contingut d'aigua és petit i acceptable en la composició del dissolvent, no és necessari l'ús de tamisos. Després, se separa el dissolvent. El dissolvent desorbit es condensa i es prepara per a la reutilització directa, mentre que el gas no condensat pot ser reciclat cap a l'adsorbidor. La calor cedida durant la condensació del dissolvent es pot recuperar mitjançant una bomba de calor per escalfar el gas inert.

Per raons de seguretat, no es fa la desorció de dissolvent amb aire calent. Solament es pot utilitzar quan les concentracions de dissolvent són baixes (ppm), com una etapa preliminar, sense arribar a concentracions amb risc d'inflamació.

7.6.3.3. Desorció al buit

La desorció al buit permet operar a temperatura ambient, i per això és un mètode més convenient per a dissolvents sensibles a la calor. La baixa pressió provocada pel buit aplicat fa que el dissolvent adsorbit es vaporitzi dels porus de l'adsorbent. En els sistemes que utilitzen aquest mètode, els llits adsorbents retenen la calor alliberada durant el procés d'adsorció per al seu ús en l'etapa de regeneració. Un petit flux de gas incondensable recirculat facilita la purga del dissolvent. El dissolvent desorbit es recupera mitjançant una condensació, després de passar el vapor a la pressió atmosfèrica. Els incondensables es retornen a l'entrada del procés d'adsorció. Aquest mètode s'aplica per recuperar dissolvents de volatilitat alta capturats amb adsorbents d'alta capacitat. La tècnica té, però, un cost d'equipament més alt que els altres mètodes.

Esquema de la desorció



7.6.4. *Sistemes de polímers adsorbents*

És una variant del carbó actiu que utilitza aire calent en el procés de desorció. Aquest sistema, que s'aplica quan es tracta d'un corrent d'aire amb baixes concentracions de dissolvent, té els avantatges següents:

- Durabilitat.
- És insensible a la humitat alta.
- No catalitza la degradació de dissolvents inestables.
- Es regenera sota condicions molt suaus.
- El dissolvent recuperat és d'alta puresa.

Són adequats per a tots els dissolvents comuns, amb l'excepció de compostos molt polars i aquells que tenen un baix punt d'ebullició, com, per exemple, el metanol o el clorur de metilè. Els adsorbents polimèrics, però, són deu vegades més cars que el GAC.

7.6.5. *Procés continu d'adsorció-desorció*

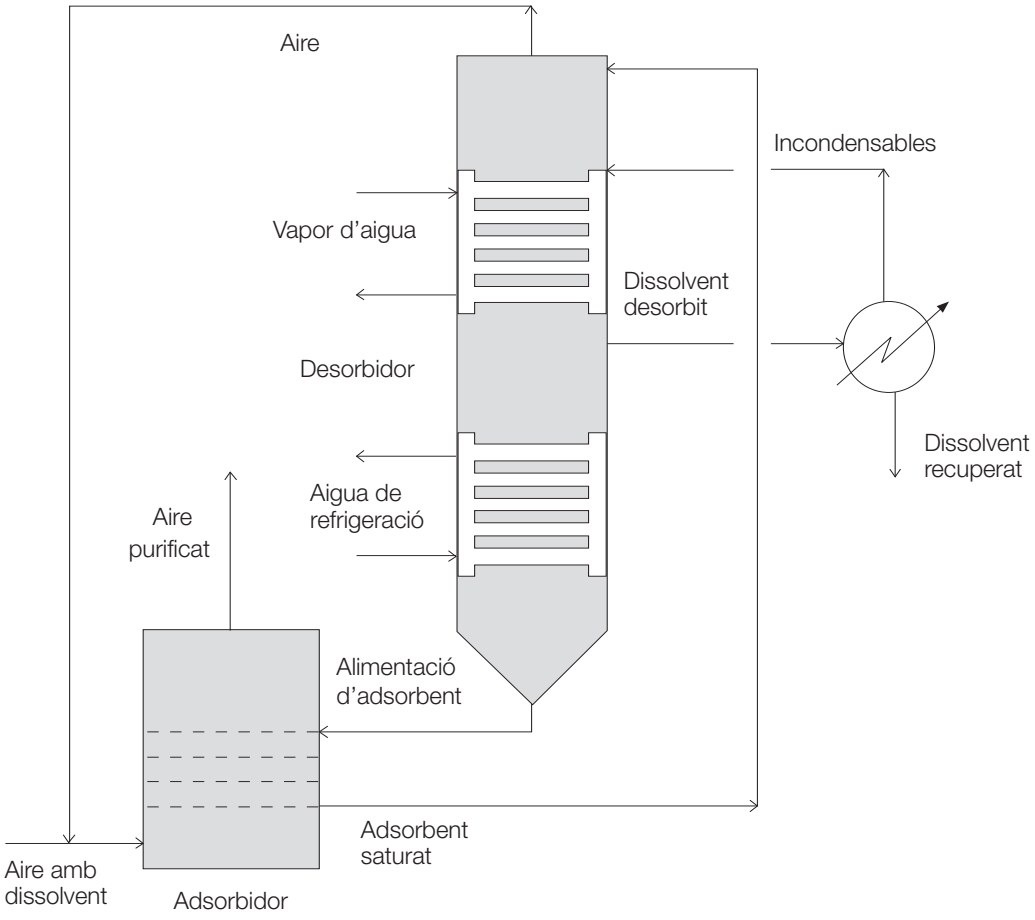
En el sistema en continu, l'adsorció i desorció es duen a terme en una instal·lació mixta d'usos específics (figura 7.3). El corrent d'aire contaminat amb dissolvent s'introdueix a la base de la columna d'adsorció, o adsorbidor, equipada amb unes safates perforades situades a intervals d'espai.

L'adsorbent regenerat s'alimenta contínuament, mitjançant un transportador, per la part superior de la columna d'adsorció, des d'on va baixant fins a arribar a la safata inferior. Des d'aquí, passa a la secció de regeneració, o desorbidor, separat de l'anterior per una zona amb nitrogen, que actua de bloqueig de comunicació de la fase gas entre seccions.

L'adsorbent circula a través dels tubs de desorció. L'adsorbent s'escalfa indirectament fins a la temperatura de desorció amb l'ajut d'un gas inert, com ara nitrogen. Després, l'adsorbent regenerat es refreda i es torna pneumàticament a la safata de cap de columna per reiniciar el cicle, mentre el corrent de gas de desorció passa al condensador per extreure'n el dissolvent. Es pot utilitzar vapor d'aigua, en lloc d'un gas inert, quan el dissolvent és insoluble en aigua.

En comparació amb els sistemes tradicionals, el problema principal del sistema continu és la seva complexitat. A més, requereix una quantitat gran d'adsorbent.

Figura 7.3. Sistema continu d'adsorció-desorció amb polímers adsorbents



7.6.6. *Concentrador rotatiu de carbó actiu*

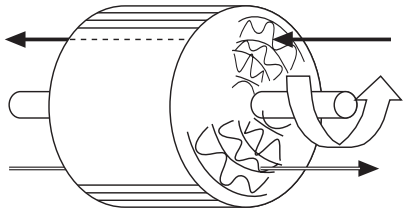
Aquest sistema consisteix en una roda corrugada feta d'una estructura ceràmica en forma de nius d'abella (figura 7.4), recoberta amb pols de carbó actiu. A la roda, que gira contínuament a velocitat lenta (1-2 revolucions per hora), hi tenen lloc els tres processos:

- Adsorció.
- Desorció.
- Refredament.

En la primera zona, el dissolvent se separa de la resta mentre el corrent de gas passa a través de l'estructura. En la segona zona, un petit volum d'aire escalfat a 110-130 ºC es fa circular

per la secció de desorció en sentit oposat. En la tercera zona, el carbó es refreda per recuperar la temperatura desitjada per a l'adsorció. Per efecte de la rotació, les diferents parts de l'estructura ocupen successivament les tres zones.

Figura 7.4. Esquema del concentrador rotatiu



7.7. Condensació

7.7.1. *Introducció*

La condensació és una tecnologia relativament simple i que s'aplica sempre que les condicions ho permetin. Els processos de destil·lació requereixen el complement de la condensació. Els condensadors s'utilitzen comunament per recuperar dissolvents que tenen una reutilització posterior directa. En general, la condensació és indicada per a dissolvents amb concentracions altes i punts d'ebullició elevats. En el cas de concentracions de dissolvent superiors a 5 g/m^3, l'eficiència de recuperació del dissolvent mitjançant la refrigeració pot ser d'un 50-90%. Es pot arribar a un 95-99% d'eficiència amb sistemes criogènics. Sovint s'aplica la condensació com una fase prèvia a l'adsorció per eliminar selectivament aquells dissolvents de punt de condensació més alt.

7.7.2. *Principis bàsics de la condensació*

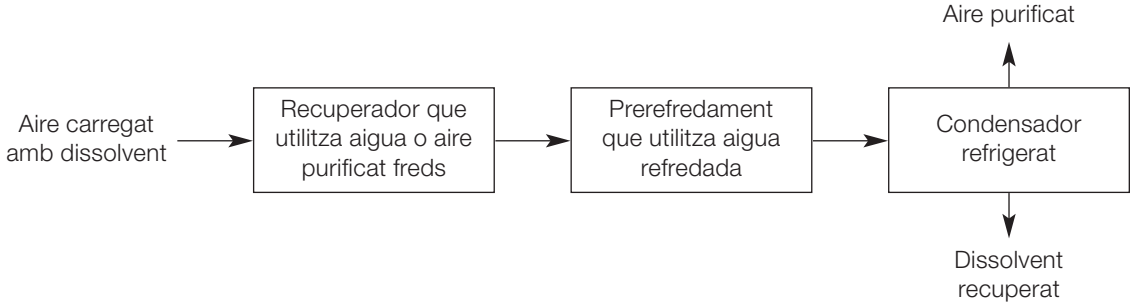
Els vapors de dissolvent solament poden estar presents en la fase gas mentre estiguin per sota de la concentració de saturació, que és funció de la temperatura. El refredament d'una barreja d'aire i dissolvent pot provocar la condensació d'aquest últim, sempre que mitjançant el medi refrigerant s'arribi a la temperatura de condensació. En el cas de condensar una barreja de dissolvents, la distribució dels components i la composició en les dues fases vénen determinades per les relacions d'equilibri i els possibles azeòtrops dels components.

La viabilitat del procés dependrà de la temperatura de condensació necessària per a cada dissolvent o mescla de dissolvents. En la pràctica hi ha límits, tant tècnics com econò-

mics, per a l'aplicació de la condensació en la recuperació de dissolvents. Generalment, com més baix és el punt d'ebullició del dissolvent, més difícil és recuperar-lo. Si la concentració del vapor de dissolvent és molt baixa, la temperatura haurà de baixar significativament abans no comenci la condensació. De vegades, caldria assolir temperatures que són difícils d'aconseguir.

La selecció del líquid de refredament està en funció de la volatilitat del dissolvent. Si la volatilitat és baixa, es pot recuperar eficaçment utilitzant aigua o sistemes d'aire com a refrigerants. Si es requereixen temperatures més baixes, es poden aconseguir amb aigua sotsrefredada o amb refrigerants com el glicol. Per a dissolvents més volàtils pot ser útil una condensació en dues fases. La primera fase és el refredament amb aigua i la segona etapa, una refrigeració a baixa temperatura. El procediment de refredament per fases minimitza els requeriments de refrigeració i condensa la majoria de components de punt de condensació i congelació relativament alts, i evita que es congelin sobre els tubs en la fase de refrigeració.

Sistema de condensació típic en etapes



Una alternativa, quan la condensació s'ha de realitzar a temperatures inferiors als –30 ºC, és la condensació criogènica. Si la temperatura de condensació fos molt baixa, fins i tot es podria aconseguir un aire prou purificat que complís els requeriments normatius de qualitat d'emissió. Avui dia es disposa d'una bona font de fred criogènic, en forma de nitrogen líquid que bull a –196 ºC.

Si la concentració de dissolvent és molt baixa, pot ser necessari baixar molt la temperatura abans que comenci la condensació. Quan es tracta de mescles de dissolvents, es poden presentar problemes de congelació, a causa dels diferents punts de congelació que poden tenir. Si es congela un dels dissolvents sobre la superfície de transferència de calor, pot dificultar la transferència i bloquejar parcialment els tubs de pas, i provocar una disminució de la velocitat de condensació. A més, el vapor d'aigua pot congelar en forma amorfa, recobrint parets i també interferint en la transferència de calor. És important que el contingut de gasos incondensables en el corrent a tractar sigui mínim per millorar l'atractiu tècnic i econòmic de la condensació.

7.7.3. *Sistemes de refredament/refrigeració*

7.7.3.1. Bescanviador convencional de tubs i carcassa

La condensació es pot realitzar per refredament directe o indirecte. En el cas de la condensació directa, el contacte del dissolvent amb el líquid de refredament fa necessària una etapa de separació addicional. Per aquest motiu, es prefereix la condensació indirecta.

En la condensació indirecta el líquid de refredament passa per l'interior dels tubs mentre els vapors del dissolvent es condensen a l'exterior. El bescanviador de calor es col·loca verticalment o una mica inclinat perquè el condensat pugui fluir fins a un dipòsit de recollida, o perquè se'n faci una reutilització directa.

7.7.3.2. Bescanviador de calor espiral

És una alternativa al bescanviador convencional que, en lloc dels tubs, bàsicament consisteix en dues bandes enrotllades en espiral que formen un parell de passatges concèntrics. El medi de refredament entra a través d'una boca perifèrica, circula fins al centre i surt mitjançant un tub per una altra boca perifèrica. Els vapors del procés entren pel fons del condensador i flueixen cap amunt en flux creuat. El pas simple evita incrustacions i, com que és llarg en les dues vies de circulació, facilita l'aproximació de temperatures. Encara que els bescanviadors de calor en espiral poden ser més cars que els bescanviadors convencionals, tenen certs avantatges: una distribució equilibrada de fluxos, una pèrdua de càrrega baixa, i la necessitat d'espai reduït.

7.7.3.3. Sistema combinat de filtració i condensació

És un sistema especialitzat que combina la condensació en superfície amb una microfiltració per recuperar els dissolvents. S'ha adaptat especialment per al sector d'impressió òfset. Consisteix en tres elements principals:

- La unitat de condensació.
- Un llit filtrant mòbil.
- Un eliminador de gotes.

En un sistema típic, un corrent de gas a 160-180 ºC entra a la unitat de condensació, on es refreda fins a una temperatura de 40 ºC mitjançant aire ambient. Els dissolvents d'alt punt de condensació es condensen i originen un líquid i una boira de microgotes de dissolvent. El líquid condensat passa a la unitat de filtració, per eliminar els contaminants sòlids, i finalment a un separador de dissolvent/aigua. Aproximadament, el 60% dels components líquids es recuperen en l'etapa de condensació. El dissolvent recuperat es dirigeix cap al tanc d'emmagatzematge del dissolvent per a la seva reutilització.

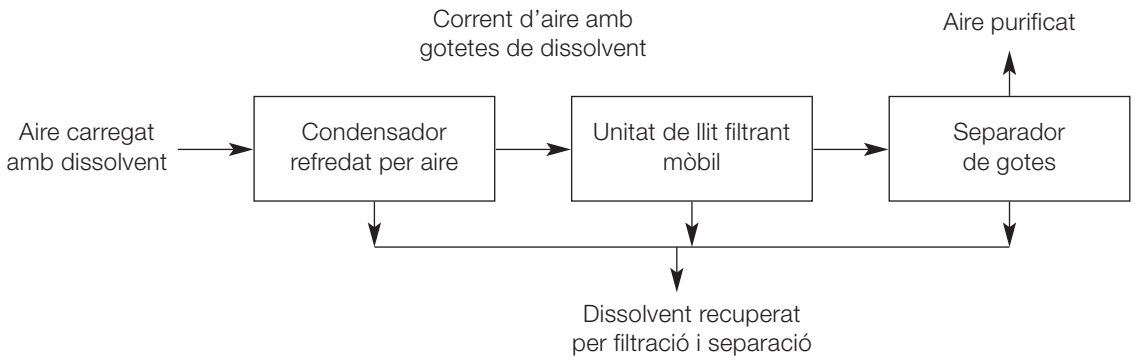
El corrent de gas que conté la boira de gotes de dissolvent es dirigeix al llit filtrant mòbil on es retenen tot tipus de sòlids i les gotes de dissolvent. Aquestes es recuperen i s'envien al se-

parador de dissolvent/aigua. Per mitjà de la mesura de la pressió diferencial, la unitat de filtració es mou quan cal cap a una nova secció del filtre per mantenir l'eficiència.

Finalment, el corrent de gas passa pel separador de gotes on les gotes que queden d'aerosol són recollides per a la seva recuperació com a dissolvent líquid. L'aire tractat es descarrega a l'atmosfera.

Els sistemes combinats de condensació i filtració són una solució específica per a la recuperació de dissolvents d'alt punt d'ebullició.

Sistema combinat típic de filtració/condensació



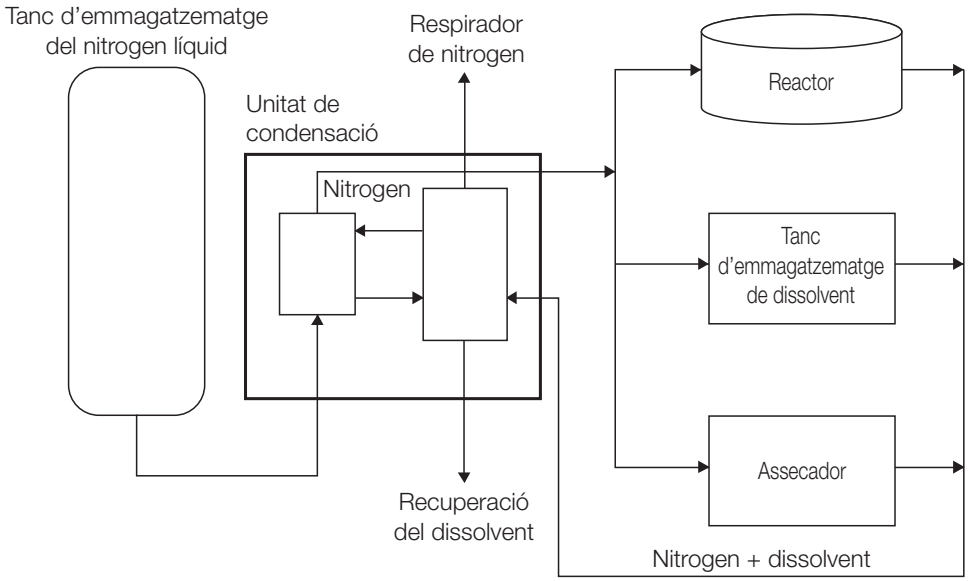
7.7.4. *Condensació criogènica*

És una condensació realitzada a temperatures extremadament baixes i mitjançant nitrogen criogènic. El nitrogen té unes propietats idònies: un punt d'ebullició baix (–196 ºC), i no és tòxic, ni corrosiu, ni inflamable. En ser un gas inert, es minimitzem les reaccions indesitjables, i es redueix la degradació del producte per exposició a l'aire o la humitat. El nitrogen proporciona al mateix temps una atmosfera inerta i el fred necessari per a la condensació criogènica.

Aquesta pot obtenir-se de dues maneres. En la primera, el fred alliberat per l'evaporació del nitrogen líquid s'utilitza indirectament en un bescanviador de calor, amb el dissolvent que condensa sobre la superfície freda del condensador. La concentració màxima del dissolvent en el corrent d'aire es limita a un 25% per sota del límit inferior d'explosivitat. Quan la condensació criogènica es fa en presència de gas inert, es permet una concentració més elevada de dissolvent. Aquest últim sistema té com a avantatges una inversió i un cost d'operació més baixos, i una mida reduïda de la planta.

Hi ha diferents configuracions de plantes de recuperació criogènica. La figura 7.5 mostra l'esquema simplificat d'una planta on el nitrogen líquid s'evapora dins la unitat de recuperació de dissolvent. El nitrogen gas s'utilitza per inertitzar diversos elements de la instal·lació, abans de retornar a la unitat de recuperació amb vapors de dissolvents incorporats en aquests elements. El dissolvent es condensa i se separa de la fase gas mitjançant la unitat de recuperació, mentre que el nitrogen gas depurat es descarrega a l'atmosfera.

Figura 7.5. Sistema de condensació criogènica combinada amb inertització

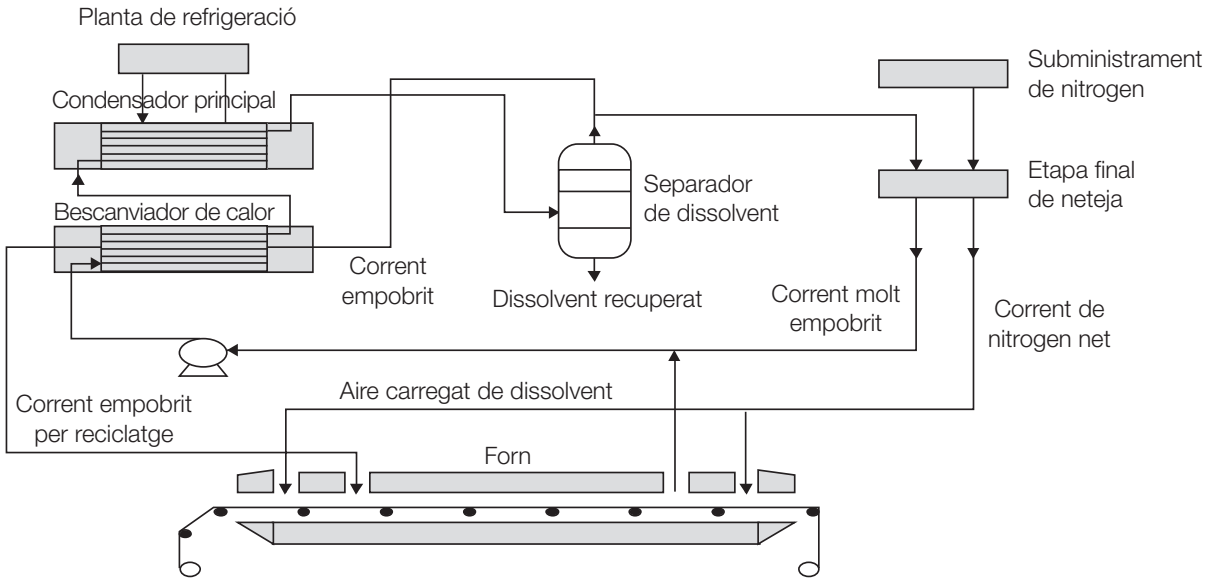


7.7.5. *Condensació en cicle tancat de gas inert*

Aquest sistema està dissenyat per treballar en cicle tancat en la recuperació de grans concentracions de vapor de dissolvent, com és el cas de corrents originades en estufes d'assecatge o de curat. Un volum fix de gas inert, generalment nitrogen, es recircula contínuament per l'estufa i la unitat de condensació. La concentració del dissolvent en el corrent de nitrogen pot ser fins a un 40% en volum per reduir la mida relativa de l'equip de recuperació de dissolvent.

Un sistema típic (figura 7.6) per a una estufa d'assecatge, com en el cas de la indústria de recobriments, té un condensador principal refrigerat mecànicament a una temperatura de –40 ºC. El dissolvent del corrent de sortida del condensador principal es recupera en un separador, mentre el corrent de nitrogen se sotmet a una etapa final de neteja, no criogènica. D'aquesta etapa surten dos corrents. Un corrent de nitrogen netejat que s'utilitza per generar les cortines de nitrogen, segellant l'estufa, i l'altre corrent es barreja i recicla. L'aigua present en el corrent nitrogen/dissolvent es pot eliminar abans de la condensació mitjançant tamisos moleculars. L'ús d'una atmosfera inerta pot millorar l'eficiència energètica fins a un 90% en reduir les pèrdues tèrmiques per recirculació de l'atmosfera del forn.

Figura 7.6. Condensació en cicle tancat de gas inert



7.8. Absorció

7.8.1. *Principis bàsics de l'absorció*

L'absorció és una tècnica de recuperació viable en el cas de dissolvents que són fàcilment solubles en aigua o de components orgànics amb un alt punt d'ebullició.

L'absorció implica una transferència de masses d'un vapor de dissolvent des de la fase gas en què es troba a una fase líquida amb la qual està en contacte i en la qual és fàcilment soluble.

La força conductora de la transferència és la diferència entre la pressió parcial del dissolvent en la mescla gas i la seva pressió de vapor en la pel·lícula líquida en contacte amb el gas. Com més gran sigui la concentració de dissolvent en la fase gas, més grans seran la pressió parcial i la força conductora. Com més gran sigui la concentració en la fase líquida i menor el gradient de concentracions, més lentament procedirà la transferència.

En l'absorció es busca aconseguir una alta fracció molar del dissolvent en el líquid, en equilibri amb una baixa pressió parcial en el gas. La distribució del dissolvent entre les dues fases en l'equilibri segueix la llei de Henry. Els dissolvents altament volàtils tenen tendència a acumular-se en la fase gas i l'absorció no sol ser apropiada per a ells. En canvi, l'absorció és més indicada per a dissolvents de baixa volatilitat relativa que siguin solubles en el líquid absorbent.

Per aconseguir una alta eficiència en el procés d'absorció, per a un vapor de dissolvent determinat cal fer una bona selecció de l'absorbent. Com que la solubilitat dels gasos determi-

na la força de transferència, i la solubilitat de gasos en un líquid disminueix amb la temperatura, per a una bona eficàcia, convé realitzar el procés d'absorció a la menor temperatura possible. Per contra, la desorció s'afavoreix augmentant la temperatura. S'ha de tenir en compte, però, la disminució de la viscositat del líquid absorbent amb la temperatura, que actua en contra d'una bona distribució en tota la secció de la torre.

L'absorció física, en la qual el dissolvent no reacciona amb el líquid absorbent, és interessant perquè permet una fàcil recuperació del dissolvent, en una etapa posterior de desorció. No hi ha transferència de calor, excepte en aquells casos en què l'absorció és exotèrmica; aleshores pot necessitar refredaments intermedis que eliminin la calor alliberada.

L'aigua no és un bon absorbent per a molts dissolvents. El monoetilenglicol ofereix en certs casos avantatges sobre l'aigua. Hi ha altres opcions possibles, però, a part de l'aigua, hi ha poca informació sobre l'absorció de dissolvents volàtils en altres líquids.

El líquid absorbent ha de ser químicament estable, de pressió de vapor ben diferent de la del dissolvent recuperat, miscible en totes proporcions i no ha de formar azeòtrops. A més, l'absorbent ha de ser barat, no tòxic, no ha de formar escumes, i ha de mullar bé el rebliment.

L'absorbent tampoc no ha de contaminar el gas tractat. La pressió de vapor del líquid orgànic absorbent convé que sigui equivalent a un punt d'ebullició de 250 ºC. El dietilenglicol, una fracció d'hidrocarburs al voltant de C_{14}, o èters del glicol d'alt punt d'ebullició poden ser altres alternatives.

7.8.2. *La columna d'absorció*

L'absorció té lloc en torres d'absorció o de rentatge (*scrubber*), on circula el gas (en general, aire) portador del dissolvent que volem recuperar, a contracorrent respecte al líquid absorbent. En general, l'alçada de la columna d'absorció augmenta amb l'eficiència requerida del procés, i el diàmetre de la columna augmenta amb el cabal de gas (figura 7.7).

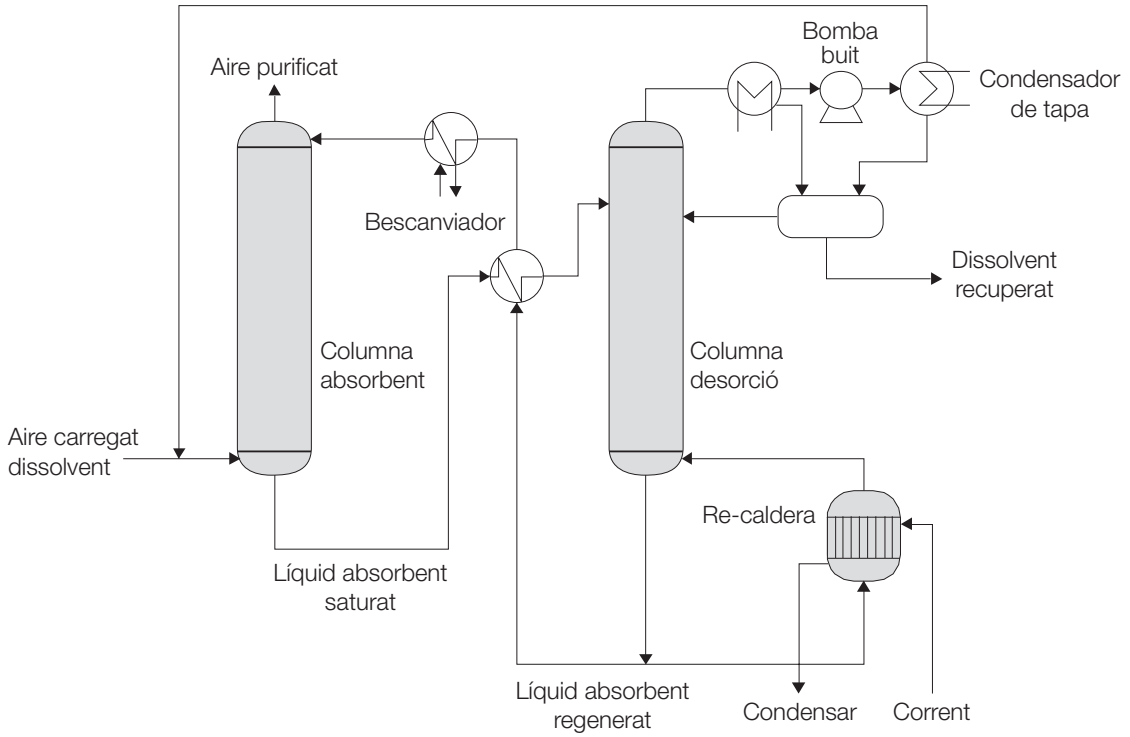
La qualitat màxima del gas tractat és la que s'aconsegueix en arribar a l'equilibri amb l'absorbent retornat de la desorció. Per tant, cal que aquest hagi estat desorbit de dissolvent el màxim possible. Així doncs, la torre d'absorció que ha de tractar grans volums de gas acostuma a ser de gran diàmetre i relativament baixa, mentre que la columna d'adsorció que ha de destil·lar el volum de líquid absorbent sol ser relativament alta, per aconseguir un bon exhauriment del dissolvent, i de petit diàmetre.

Per a un dissolvent individual, el cabal de circulació del líquid absorbent està determinat en gran part pel cabal de gas, més que per la concentració de contaminant. També en la desorció per vapor, el cabal necessari d'aquest vapor essencialment és funció del cabal de líquid a desorbir, més que per la concentració de dissolvent dissolt. El cabal de líquid absorbent, a més, està condicionat pel vapor de dissolvent més difícilment absorbit, mentre que en la desorció el que marca el procés és el dissolvent més retingut, és a dir, el més difícilment desorbit.

Més comuna en el disseny és la necessitat de fer redistribucions del líquid dins la columna quan es creen camins diferencials i l'altura del rebliment és considerable. Es poden emprar co-

lumnes de plats en lloc de torres de rebliment per al rentatge dels gasos, especialment si la viscositat del líquid absorbent és alta, però cal tenir present que la columna de plats té una pèrdua de càrrega superior per unitat de transferència.

Figura 7.7. Sistema típic d'absorció/desorció



7.8.3. *Desorció/Recuperació*

Per recuperar el dissolvent s'empra una columna de desorció (*stripping*). En la columna de desorció el dissolvent absorbit s'allibera des de la mescla líquida a la fase gas. Posteriorment, el dissolvent es condensa i es recull. El dissolvent pot ser utilitzat directament en el procés d'origen, o regenerat separant primer els seus components, en general, per destil·lació.

Arrossegar el dissolvent amb vapor d'aigua pot ser la tècnica més eficaç per a la desorció, encara que quan es tracta de dissolvents solubles en l'aigua pot ser preferible emprar tècniques de separació amb aportació directa de calor al bullidor (o calderí) de la columna.

En un sistema d'absorció/desorció típic, el líquid absorbent saturat amb dissolvent que arriba des del fons de l'absorbidor s'alimenta a la columna de desorció, després d'un preescalfament en un bescanviador recuperador de calor. A la base de la columna de desorció s'injecta

directament vapor per arrossegar el dissolvent. La columna opera a una pressió més baixa per reduir el consum energètic, reduir la temperatura d'operació i així evitar la potencial degradació dels dissolvents orgànics. El dissolvent es recupera en el condensador. Un condensador de salvaguarda maximitza la recuperació. En el cap de la columna de desorció s'obté un dissolvent que pot ser de qualitat suficient per a la reutilització. Els gasos inerts que travessen els dos condensadors es retornen a la columna d'adsorció per ventilar-los a l'atmosfera.

El líquid absorbent es recircula des del fons de la columna de desorció a la columna d'absorció, passa primer pel bescanviador, on cedeix calor, i per un refredador addicional, tenint en compte que l'absorció és més eficaç a baixa temperatura.

En el procés de desorció es consumeix menys vapor que el vapor que es necessita en la desorció de carbó actiu, de l'ordre de 1/2 kg de vapor d'aigua per quilogram de dissolvent, en funció de quina sigui la calor latent de vaporització. Les purgues d'aigua s'han d'enviar a tractament abans del desguàs.

7.9. Tecnologies emergents

7.9.1. *Separació per membrana*

Aquesta tècnica es basa en la selectivitat que mostren certes membranes polimèriques per deixar passar preferentment els compostos orgànics volàtils comparat amb el pas de gasos com l'aire. El corrent de gas amb dissolvents circula per un dels costats de la membrana mentre que a l'altre costat s'aplica una pressió reduïda. Les molècules de dissolvent travessen avantatjosament la membrana, de manera que la composició dels corrents de gas és diferent en els dos costats. La concentració de dissolvent és més gran en el costat on s'ha aplicat el buit. El sistema, que compta amb algunes aplicacions als EUA, és viable per a corrents de gas carregats amb una concentració relativament elevada de dissolvent (1.000 a 10.000 ppm) i un cabal baix.

La figura 7.8 mostra un esquema bàsic del sistema de membrana per al tractament de COV.

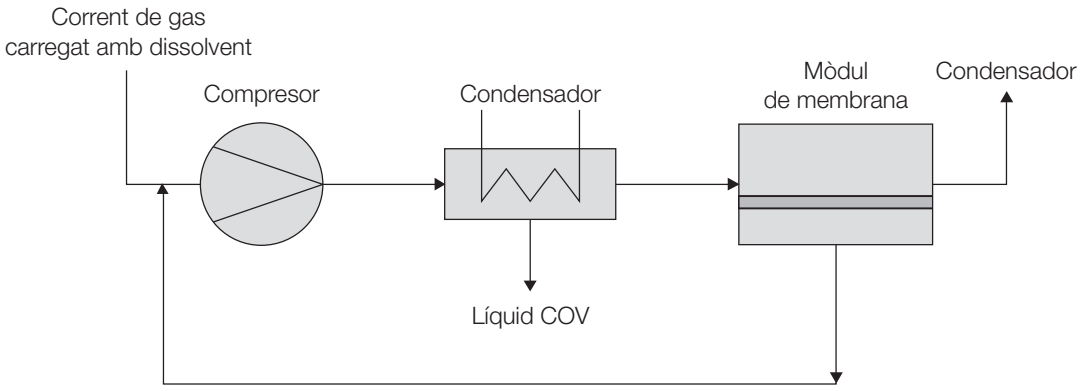
Aquest sistema combina una primera etapa de compressió/condensació seguida d'una segona etapa de separació per membrana. El corrent de vapor carregat de dissolvent es comprimeix primer a 4-15 bar. El corrent comprimit s'envia al condensador per a una primera recuperació dels dissolvents i la seva reutilització. Després, el corrent de gas que encara porta gasos orgànics incondensables s'envia al mòdul de membrana. En el mòdul de membrana té lloc la difusió a causa de la diferència de pressions entre els dos costats de la membrana, que provoca que alguns compostos travessin la membrana de permeabilitat selectiva.

L'eficiència de la separació depèn dels factors següents:

- La selectivitat de la membrana. Perquè hi hagi una separació eficient, la membrana ha de ser més permeable al dissolvent que a l'aire.
- La diferència de pressions als dos costats de la membrana.
- La concentració inicial de dissolvent en el corrent de gas.

El sistema de membranes es pot aplicar a molts dissolvents, com ara benzè, toluè, xilè, metanol, PER, TRI, metil etil cetona, i bromur de metil.

Figura 7.8. Esquema del procés per membrana



7.9.2. *Desorció amb gas inert combinat amb bomba de calor*

Aquest sistema permet reduir el consum energètic en un 25% en aplicar un gas inert en la desorció del dissolvent absorbit en lloc del vapor d'aigua del procés convencional. L'alimentació de la columna de desorció rep el gas inert calent, el qual incrementa la temperatura i força la desorció del dissolvent. El gas mixt, format per dissolvent i gas inert, s'envia al condensador, on se separa el dissolvent com a líquid. El gas inert, del qual s'ha retirat la major part del dissolvent, es retorna al principi de la desorció. Una bomba de calor reaprofita la calor cedida al condensador per reescalfar el gas inert recomprimit abans d'iniciar novament el seu cicle.

Una variant d'aquest concepte de millora energètica aplica un termocompressor al sistema convencional per reciclar el vapor d'aigua emprat en l'arrossegament del dissolvent.

7.10. Reciclatge intern o extern?

Les operacions que fan possible el reciclatge es poden fer internament, dins l'empresa, o externament, mitjançant un gestor. En ambdós casos el producte pot ser que sigui reciclat en l'aplicació original, o que sigui emprat en un altre procés que no tingui les mateixes exigències de qualitat.

Dels diferents processos de separació de components que es poden aplicar, la destil·lació és la tècnica més aplicada i a la qual es farà una referència més específica, ja que se citen algunes de les seves variants emprades en el reciclatge de dissolvents. Altres tècniques que poden aplicar-se, com l'absorció o la separació per membranes, han estat descrites en apartats ante-

riors. Per a certes separacions no s'han d'excloure altres possibilitats, principalment l'extracció líquid-líquid, que estan descrites en els manuals de tecnologies de separació[57].

7.11. Avaluació de l'opció de reciclatge intern[58]

Per decidir-se per l'opció del reciclatge intern caldrà analitzar prèviament els possibles inconvenients tècnics, i després fer una anàlisi econòmica i financera del procés. Si els resultats no són satisfactoris, caldrà pensar a adreçar-se a un gestor i optar per una de les possibles modalitats de col·laboració, i deixar al gestor les complexitats tècniques del tractament més adequat.

7.11.1. *Qualitat del producte reciclat*

La primera qüestió a la qual s'ha de donar resposta és si el producte després d'haver-se processat és de qualitat suficient per ser reciclat en el mateix ús. Hi ha diverses raons per plantejar-se aquesta qüestió:

- El dissolvent original pot ser pur o pot ser una mescla de dos o més dissolvents i possiblement portar additius. L'operació més comuna de processament intern és la destil·lació. La qualitat del producte d'una destil·lació pot ser diferent de l'original perquè caps i cues del procés tenen composicions més o menys diferents de l'alimentació, i els components més pesants o més lleugers quedaran preferentment en una de les fraccions.
- En el procés de destil·lació, el dissolvent que es vol recuperar, o algun dels altres components presents, es poden descompondre per acció de la temperatura, o perquè la presència d'aigua origina una hidròlisi. També poden afectar el procés la presència dels sòlids o alguns subproductes del procés en el qual s'ha aplicat el dissolvent. Els subproductes que s'originen poden interferir en la producció d'un reciclatge de qualitat.
- La possible generació de condicions de risc o explosió en les operacions, a causa, per exemple, de la presència de nitrocel·lulosa.

De vegades, alguns dels inconvenients anteriors es poden solucionar, per exemple, afegint substàncies estabilitzants o inhibidores, o afegint al dissolvent regenerat un component que restableixi la qualitat original perduda durant els diferents processos en què ha participat.

Si no és possible l'aplicació del dissolvent reciclat en el mateix procés, es pot avaluar si se li pot donar una aplicació diferent. En tots els casos serà convenient fer assaigs amb mostres de dissol-

---

[57] Perry, R. H.; Green, D. W.; Maloney, J. O. *Chemical Engineer's Handbook.* 7a ed. Nova York: McGraw Hill, 1999.

Schweitzer. (ed.) *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*. 2a ed. Nova York: McGraw-Hill, 1988.

Treybal. *Liquid Extraction*. 2a ed. Nova York: McGraw-Hill, 1963.

[58] Smallwood, I. McN. *Solvent Recovery Handbook*. 2a ed. Oxford: Blackwell Science, CRC Press, 2002.

vent reciclat per verificar la qualitat que es pot aconseguir en el procés al qual s'aplica. És una BPA establir un protocol d'acceptació del dissolvent regenerat. El venedor potencial de l'equip de reciclatge possiblement estigui disposat a fer uns assaigs previs per demostrar l'interès de l'operació.

7.11.2. *Selecció del tipus d'equip*

Pel que fa al reciclatge intern, és normal parlar d'equips en discontinu, que treballen per càrregues, en cicles de 6 a 8 hores de durada. En funció de la varietat de dissolvents a reciclar, que pot anar d'un únic dissolvent a molts de variats, caldrà fer una consideració de la flexibilitat necessària en la instal·lació.

La primera opció, quan es tracta d'un únic dissolvent a regenerar sense mescles, és un destil·lador simple, o amb reflux que permeti separacions de productes a qualitats superiors, treballant per càrregues. Després, si el volum a tractar ho justifica, cal pensar en una rectificació, entesa com un procés en continu amb reflux, normalment treballant en estat estacionari. Una tercera opció són els evaporadors de pel·lícula.

Quan es tracta de dissolvents d'alt punt d'ebullició, pot ser necessari treballar a pressió reduïda, mitjançant producció de buit. La reducció de la temperatura de destil·lació també disminueix el risc de foc o d'explosió. La reducció del risc és una de les mesures de seguretat que s'han d'incloure necessàriament en la instal·lació.

En casos de potencial corrosió, els materials de construcció s'han de decidir en cada cas i hauran de ser els apropiats, com pot ser utilitzar acer inoxidable per a la columna de destil·lació o emprar juntes de tefló. La facilitat de neteja del destil·lador i dels accessoris també s'ha de tenir en compte.

7.11.3. *Estudi econòmic i financer*

Una qüestió molt pertinent és si la quantitat de dissolvent a reciclar justifica la inversió. La resposta la donarà l'anàlisi econòmica i financera. Cal fer atenció tant a la inversió necessària en els equips, inclosa la seva instal·lació i el cost de formació del personal, com a les despeses operatives i de manteniment.

7.12. Separacions per destil·lació

7.12.1. *Sistemes de fraccionament*

En la destil·lació s'aprofita la diferent distribució dels components entre dues fases, líquida i vapor, en equilibri, en vaporitzar parcialment una barreja de líquids. El fraccionament de barreges de líquids per destil·lació és una de les operacions bàsiques més emprades en tot tipus de processos. Per aquesta raó, és una de les operacions més estudiades i conegudes, encara que presenta moltes complicacions i varietats de solució perquè els components freqüentment formen mescles azeotròpiques.

En el cas de la recuperació de dissolvents, la destil·lació pot buscar*:

- la separació entre diferents dissolvents;
- la separació d'aigua i dissolvents;
- la separació de dissolvents en presència de sòlids.

La **destil·lació** es pot fer **en discontinu,** per càrregues (*batch*), quan es tracta de quantitats petites o moderades, o **en continu,** quan els volums són importants i justifiquen l'ús exclusiu dels equips per a una sola aplicació. La solució en continu sempre comporta avantatges ambientals, especialment en evitar neteges d'equips entre càrregues.

Els principis i el disseny de la destil·lació estan descrits en molts manuals de referència[59]. Les columnes de fraccionament poden ser de **plats** o de **rebliment.** De rebliments n'hi ha dels clàssics desordenats i dels especials de rebliment ordenat.

Una columna multiús tindrà de 20 a 30 etapes efectives, i si es vol fer que pugui treballar a pressions reduïdes, utilitzarà preferentment un rebliment ordenat amb pèrdues de càrrega reduïdes (ΔP/etapa de 0,5-1 mmHg) en lloc del rebliment clàssic estàndard (1-3 mmHg) o de l'ús de plats (3-5 mmHg). En la selecció de la columna cal, però, tenir present altres factors, com ara la possible formació d'incrustacions o d'escumes, i la necessitat de sortides laterals de producte.

Les columnes necessiten un sistema d'escalfament que pot ser mitjançant un calderí o bullidor, servit per vapor d'aigua (fins a 180 ºC a 10 bars), o oli tèrmic (fins a 300 ºC), o bé mitjançant la injecció interna de vapor d'aigua que provoca l'arrossegament de dissolvent. Aquesta darrera solució és més oportunament aplicable quan la barreja a destil·lar ja porta una certa quantitat d'aigua, i també quan el dissolvent és immiscible en aigua, quan té un punt d'ebullició baix, o quan es vol recuperar com un azeòtrop. L'escalfament per resistència elèctrica presenta riscos amb molts dissolvents per la possibilitat de produir punts calents que poden assolir condicions d'ignició.

Les columnes de destil·lació també necessiten un sistema de refredament per condensar el vapor que surt del cap de columna, i originar un reflux de líquid a contracorrent amb el vapor ascendent per l'interior de la columna. Com a mitjà de refredament, se sol emprar aigua a temperatura ambient. La temperatura de l'aigua sovint es manté baixa mitjançant una torre de refrigeració auxiliar. Per a certes condicions de destil·lació es pot necessitar aigua refredada per sota de la temperatura ambient. En circumstàncies en què no hi ha aigua disponible en quantitat, es poden emprar condensadors refrigerats per aire.

Els **evaporadors** simples, com són els **de pel·lícula,** escalfats amb vapor d'aigua o oli tèrmic, són molt apropiats per a materials sensibles a la temperatura, que puguin polimeritzar o trencar-se en molècules més petites, o bé en el cas de residus de difícil tractament. El temps de residència és curt i es redueix el risc de reaccions exotèrmiques. Encara que s'aconsegueixen coeficients de transferència elevats, necessiten una alta inversió d'adquisició i un bon manteniment.

Idealment, una instal·lació de reciclatge disposaria d'una columna dissenyada i destinada a una separació específica, de forma que li permetés realitzar l'operació en condicions òptimes. Sovint aquest no és el cas i per a la recuperació es disposa d'una columna que ha d'ajustar-se

---

* Vegeu nota 55, pàg. 143.

[59] Vegeu la bibliografía de Perry (nota 1).

en cada cas a unes condicions particulars per als components que cal separar. No és comú, però, que puguin fer-se canvis substancials, com ara passar d'una destil·lació a pressió atmosfèrica o superior a una destil·lació al buit.

Principis bàsics de la destil·lació

Pressió de vapor de les substàncies pures

La pressió de vapor d'una substància, p^0, és funció de la temperatura:

$$p^0 = f(T)$$

La forma d'expressió lineal més utilitzada, entre d'altres, per poder fer ús de les dades experimentals és la proposada per Antoine, on les unitats de pressió, p, són en mmHg, i de temperatura, t, en ºC:

$$\log p = A - \frac{B}{C + t}$$

Volatilitat relativa

Les separacions per destil·lació es basen en les diferències de la volatilitat relativa (α) dels components que es volen separar. La volatilitat relativa es defineix com la relació:

$$\alpha = \frac{\left[y_1 / x_1\right]}{\left[y_2 / x_2\right]}$$

y i x són les fraccions molars en la fase vapor i en la fase líquida de dos components, amb el subíndex 1 per indicar el component més volàtil. En el cas de solucions ideals són:

$$p_1 = y_1 P = x_1 p_1^0$$
$$p_2 = y_2 P = x_2 p_2^0$$
$$\left[y_1 / x_1\right] = p_1^0 / P \qquad \left[y_2 / x_2\right] = p_2^0 / P$$

i tenint en compte que en un sistema binari, $x_1 + x_2 = 1$, i $y_1 + y_2 = 1$, la volatilitat relativa ideal a una temperatura determinada, α, és igual a:

$$\alpha = \frac{p_1^0}{p_2^0} = \frac{y_1(1 - x_1)}{x_1(1 - y_1)}$$

Com que les pressions parcials varien amb la temperatura, la volatilitat relativa per a un parell determinat de substàncies també varia amb la temperatura.

En el cas de dissolucions líquides reals, en les quals no s'apliquen les lleis ideals, cal incloure uns coeficients d'activitat γ, que depenen de la naturalesa dels constituents, de la temperatura i de la composició. Les pressions parcials són:

$$p_1 = y_1 P = x_1 \gamma_1 p_1^0$$
$$p_2 = y_2 P = x_2 \gamma_2 p_2^0$$

La volatilitat relativa esdevé:

$$\alpha = \frac{\gamma_1 p_1^0}{\gamma_2 p_2^0}$$

Depenent del grau de volatilitat relativa dels components que es volen separar, es poden necessitar més o menys unitats de transferència. Moltes de les separacions impliquen la presència d'azeòtrops. Totes aquestes possibilitats impliquen, abans de carregar una columna amb una barreja determinada de la qual es volen separar els dissolvents, analitzar acuradament la separació de què es tracta i com es durà a terme.

Per a una aplicació particular, si es té un bon coneixement de les característiques físiques d'una columna, en molts casos es podran fer càlculs teòrics suficients que permetin saber si la columna podrà fer les tasques previstes. Encara millor és fer proves estàndard de verificació del nombre d'unitats de transferència reals, o del nombre de plats reals necessaris.

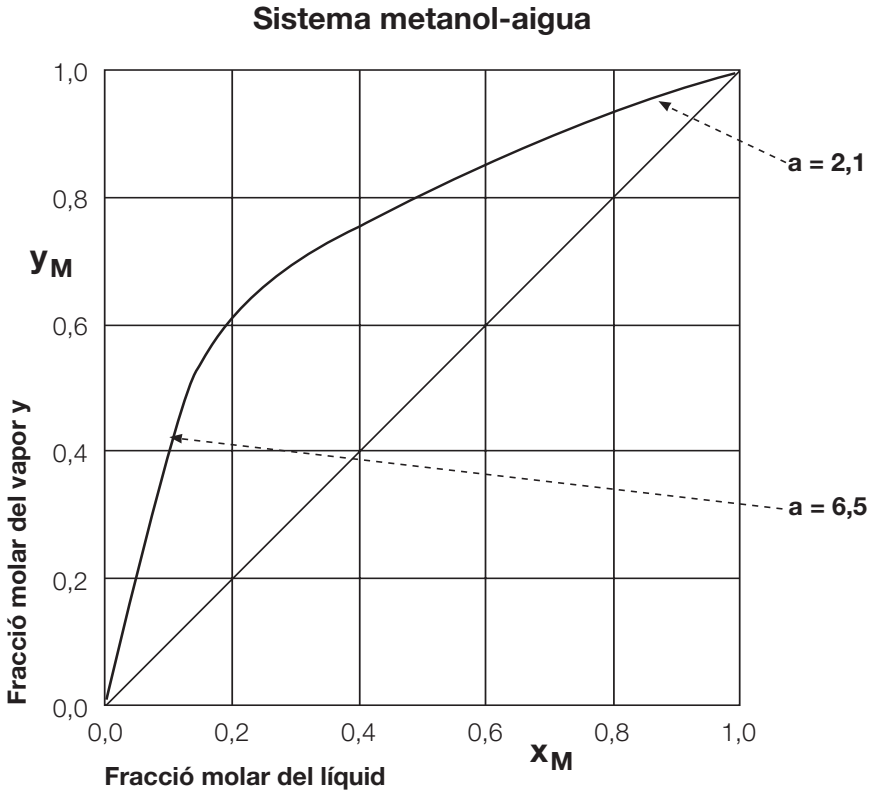
7.12.2. *Les corbes d'equilibri vapor-líquid*

Les corbes d'equilibri vapor-líquid per a barreges de dos dissolvents són com les que es mostren a les figures 7.9 (sense azeòtrop) i 7.10 (amb azeòtrops). Com més separada queda la corba d'equilibri de la diagonal, més gran és la volatilitat relativa i més fàcil és la separació, o, altrament dit, per a una separació determinada més petit és el nombre d'unitats de transferència/nombre de plats teòrics en la columna que són necessaris.

7.12.3. *Formació d'azeòtrops*

Molts dels dissolvents emprats industrialment no tenen un comportament ideal. Fins i tot, moltes barreges destinades al procés de reciclatge són de comportament no ideal perquè, com és el cas d'algunes neteges, són el resultat d'aplicar consecutivament diferents dissolvents, sense poder evitar certa barreja.

Figura 7.9. Corba d'equilibri vapor-líquid del sistema metanol-aigua



La desviació de la condició de mescla ideal pot ser tan pronunciada que la pressió total, suma de les pressions parcials, presenti un màxim o un mínim. Aleshores, la composició de les fases vapor i líquid és idèntica i la mescla definida destil·la a un punt fix, corresponent a l'**azeòtrop.** En general, la mateixa causa de la desviació de la condició ideal, com a resultat d'una modificació més o menys profunda de les propietats d'un dels constituents, donada la presència de l'altre, fa que les propietats de la mescla no siguin additives.

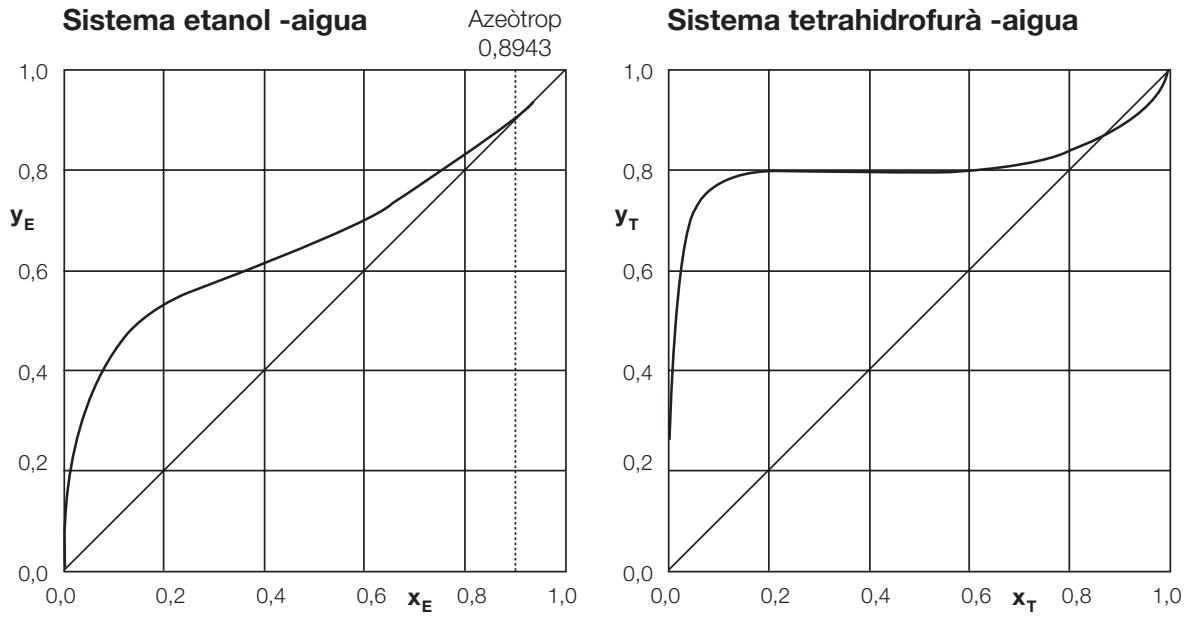
7.12.4. *Dades d'equilibri vapor-líquid*

Els diagrames de corbes d'equilibri vapor-líquid (VLE) per a mescles binàries permeten visualitzar si una separació per destil·lació serà fàcil o no. Informació de dades d'equilibri líquid-vapor i

bibliografia addicional es poden trobar a Perry*. Dechema[60] ha recollit un nombre considerable de dades d'equilibri VLE.

En els casos en què no hi ha dades experimentals de VLE, és possible calcular teòricament els coeficients d'activitat en les condicions de procés a partir d'altres dades que estiguin disponibles en la literatura científica, com són els valors dels coeficients d'activitat a dilució infinita d'un dissolvent en l'altre.

Figura 7.10. Exemples de sistemes azeotròpics



7.12.5. *Nombre de plats teòrics per a mescles binàries*

Encara que avui dia hi ha paquets informàtics per als càlculs i la simulació de columnes de destil·lació, el mètode de McCabe-Thiele encara subministra una informació de més fàcil visualització. A partir del diagrama d'equilibri VLE, es pot estimar gràficament el nombre de plats teòrics, a reflux total, necessaris per a una separació determinada. Es fa ús del fet que en el cap i el

* Vegeu nota 54, pàg. 140.

[60] GMEHLING, J.; ONKEN, U. *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*. Frankfurt: DECHEMA, 1977. Chemistry Data Ser., vol. 1 (parts 1-10).

GMEHLING, J.; MENKE, J.; KRAFCZYK, J.; FISCHER, K. *A Data Bank for Azeotropic Data – Status and Applications.* Fluid Phase Equilibria 103, 1995; p. 51-76.

fons de la columna de destil·lació s'obtenen separacions que s'apropen a la puresa (per exemple, assumint que s'arriba a un 99% de puresa de la fracció molar).

També es pot calcular mitjançant l'equació de Fenske[61]. Primer es determina el factor de separació F, definit en una mescla binària per al component més volàtil, amb una fracció molar x al cap i al fons de la columna, com:

$$F = \frac{\left(x/1-x\right)_{cap}}{\left(x/1-x\right)_{fons}}$$

Amb la volatilitat relativa, es calcula el nombre aproximat de plats teòrics:

$$N = \ln F / \ln \alpha$$

El nombre de plats dependrà del grau de puresa que es vulgui aconseguir en els productes separats. Aquest grau de puresa és important perquè la necessitat de plats de separació s'incrementa ràpidament quan es volen pureses extremes, que en molts casos no són necessàries, però hi pot haver una tendència a requerir una puresa extrema si es desconeix la necessitat real.

El nombre de plats teòrics necessaris per aconseguir una separació suficient dels components pot anar des d'uns pocs plats (per exemple, en la separació de toluè i etilbenzè amb un valor de la volatilitat relativa alta, (α = 2,8) fins a desenes de plats, per separar, per exemple, n-heptà i metilciclohexà, en què la volatilitat relativa és molt baixa, α = 1,075.

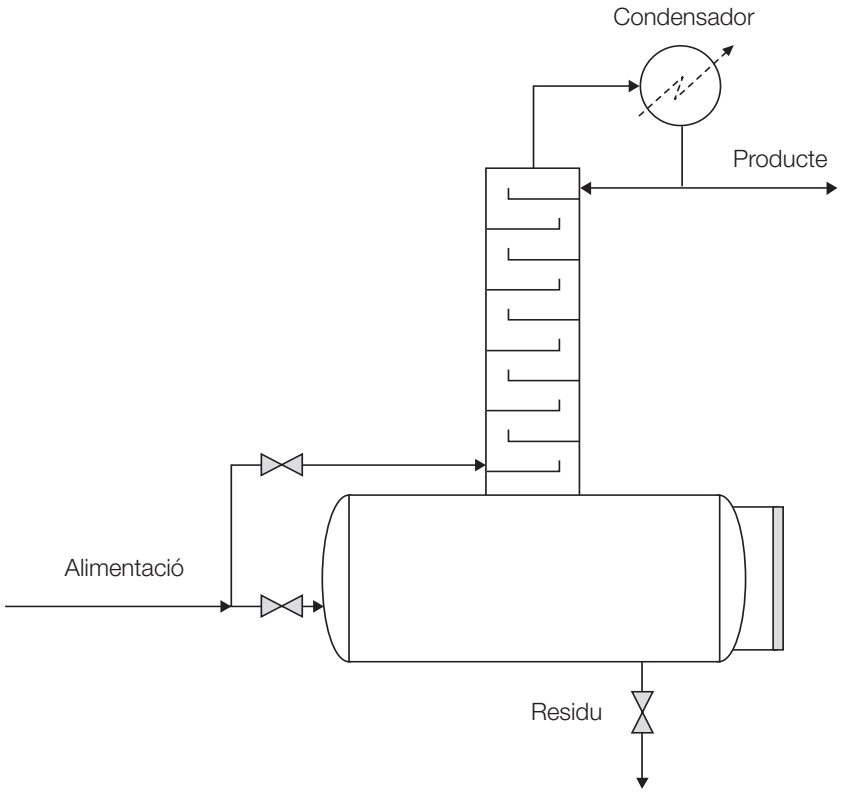
7.13. Destil·lació en continu envers la destil·lació per càrregues

La raó principal que porta a seleccionar una columna en continu és la quantitat de dissolvent a tractar anualment. Si aquesta quantitat és suficientment gran, la columna en continu presenta avantatges per l'estacionarietat del procés, l'economia energètica i les pèrdues percentuals reduïdes, encara que això significa funcionar les 24 hores del dia. L'operació en continu és la forma més convenient de separar mescles binàries, i és necessària per a la destil·lació extractiva.

En canvi, la destil·lació en discontinu per càrregues (figura 7.11) permet ajustar l'horari de treball, separar en el mateix equip mescles multicomponents, i programar per a multiusos, encara que a costa de més neteges, manteniment i disponibilitat d'emmagatzematges múltiples. També permet arribar al volum desitjat del residu si s'allarga l'operació fins al punt necessari. L'alimentació de les càrregues es fa generalment en el mateix bullidor. Quan és així, vol dir que solament hi ha una zona d'enriquiment del destil·lat en cap de columna, però no hi ha una zona d'exhauriment com en les columnes en continu. Per tant, s'ha de programar la separació amb aquest inconvenient. Cal també vigilar l'estabilitat d'algunes substàncies quan els temps de residència són alts.

[61] Vegeu la bibliografia de Perry (nota 1).

Figura 7.11. Destil·lació en discontinu *(batch)* per càrregues



7.14. Destil·lació a pressió reduïda

La destil·lació a pressió reduïda, o al buit, es practica per millorar la volatilitat relativa, α, respecte de la destil·lació a pressió atmosfèrica, o bé per disminuir la temperatura d'operació i evitar que algunes substàncies sensibles a la calor que puguin descompondre's o polimeritzar-se. També permet emprar els sistemes d'escalfament que hi hagi disponibles, sense recórrer a temperatures elevades o haver de salvar problemes d'exotermicitat dels processos.

7.15. Destil·lació per arrossegament amb vapor

Quan es tracta de dissolvents immiscibles o quasi immiscibles en aigua, la destil·lació en corrent de vapor d'aigua, actuant com a gas inert, aconsegueix avantatges similars als de reduir la pressió de destil·lació, i fa que els dissolvents bullin a una temperatura inferior a la que correspon a la pressió atmosfèrica.

La reducció de la pressió que s'aconsegueix és proporcional a la fracció molar del vapor d'aigua en el sistema. Per aconseguir una reducció important pot ser necessari un gran consum de vapor. Per això de vegades es combina l'arrossegament amb vapor amb una acció de buit del sistema. Així s'aconsegueix de forma més econòmica un increment considerable de la volatilitat relativa.

La formació d'azeòtrops, que molts dissolvents formen amb l'aigua, juga en contra de la destil·lació en corrent de vapor. Encara que se separin capes immiscibles, pot ser difícil eliminar els darrers rastres de dissolvents de l'aigua que pot estar massa contaminada per permetre l'abocament directe de les purgues d'aigua del sistema.

7.16. Destil·lació a dues pressions diferents

Com a conseqüència que les corbes d'equilibri i els azeòtrops es modifiquen amb la pressió absoluta, algunes separacions es poden fer en dues columnes en sèrie operant a pressions diferents (*pressure swing distillation*). Així es poden separar, per exemple, la metil etil cetona i l'aigua si s'empren columnes que operen a 1 atmosfera i a 7 atmosferes.

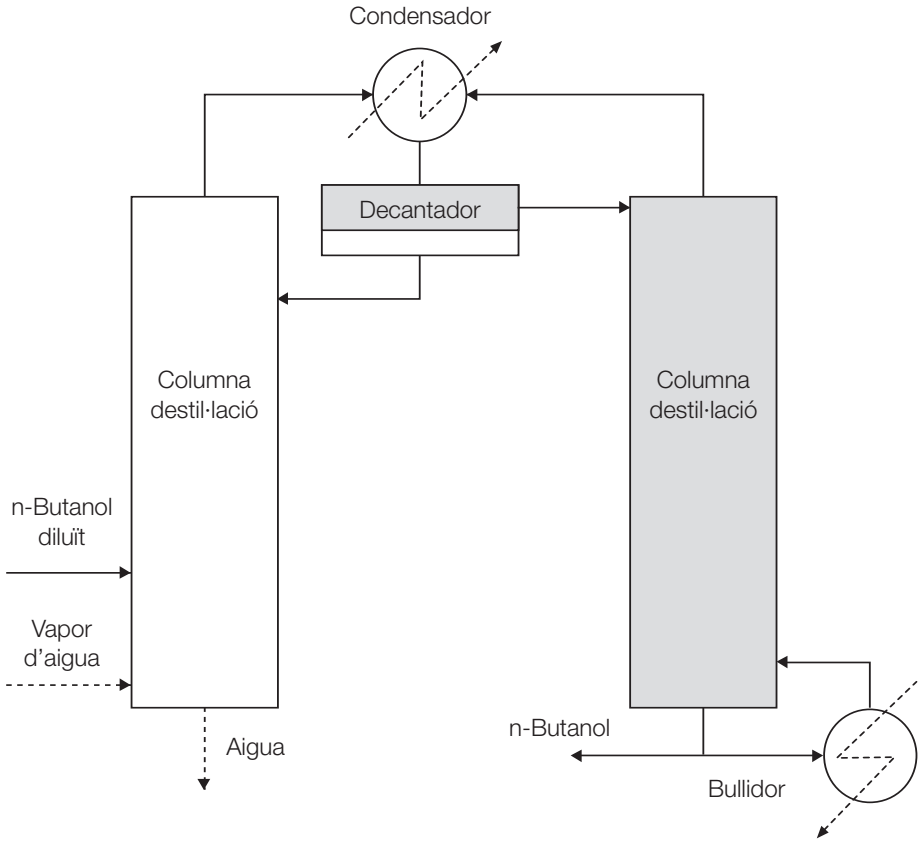
7.17. Destil·lació azeotròpica

7.17.1. *Azeotropisme*

En general, s'interpreta l'azeotropisme com el resultat d'interaccions moleculars que impliquen forces que van des de ponts d'hidrogen a forces de Van der Waals, amb diferents graus d'associació molecular. Com que la interacció molecular condiciona tant la pressió de vapor com la solubilitat mútua dels líquids, una idea aproximada de la capacitat de formar azeòtrops ve donada per la sèrie de Rothmund de funcions químiques, disposada seguint l'ordre de solubilitat decreixent en l'aigua, que representa una de les substàncies més associades: aigua, àcids grassos inferiors, glicols, amides, alcohols inferiors, amines inferiors, cetones inferiors, aldehids inferiors, èsters inferiors, nitrils, fenols, aldehids aromàtics, derivats nitrats, èters, halogenurs i hidrocarburs. Altres sèries s'han desenvolupat en escales ordenades en què la distància entre parells de substàncies és un índex de la seva miscibilitat. Com més pròximes estan les substàncies, més miscibles són. Hi ha, però, excepcions a les regles.

Quan la fase aquosa de l'azeòtrop és massa rica en dissolvent, s'ha de recuperar en una segona columna. Si la quantitat justifica un procés continu, l'arrossegament amb vapor i un decantador comú poden ser la solució més convenient.

Figura 7.12. Destil·lació azeotròpica per recuperar n-butanol d'una mescla amb aigua



7.17.2. *Aplicacions de l'azeotropisme*

Les instal·lacions de destil·lació poden ser més o menys complexes segons les característiques dels azeòtrops que formen els dissolvents entre si, o amb dissolvents addicionats externament per aconseguir l'objectiu de separació (figures 7.12 i 7.13). En els darrers anys s'ha fet recerca per sistematitzar mètodes de càlcul per a sistemes de destil·lació multicomponent, que permetin optimar els processos en discontinu[62].

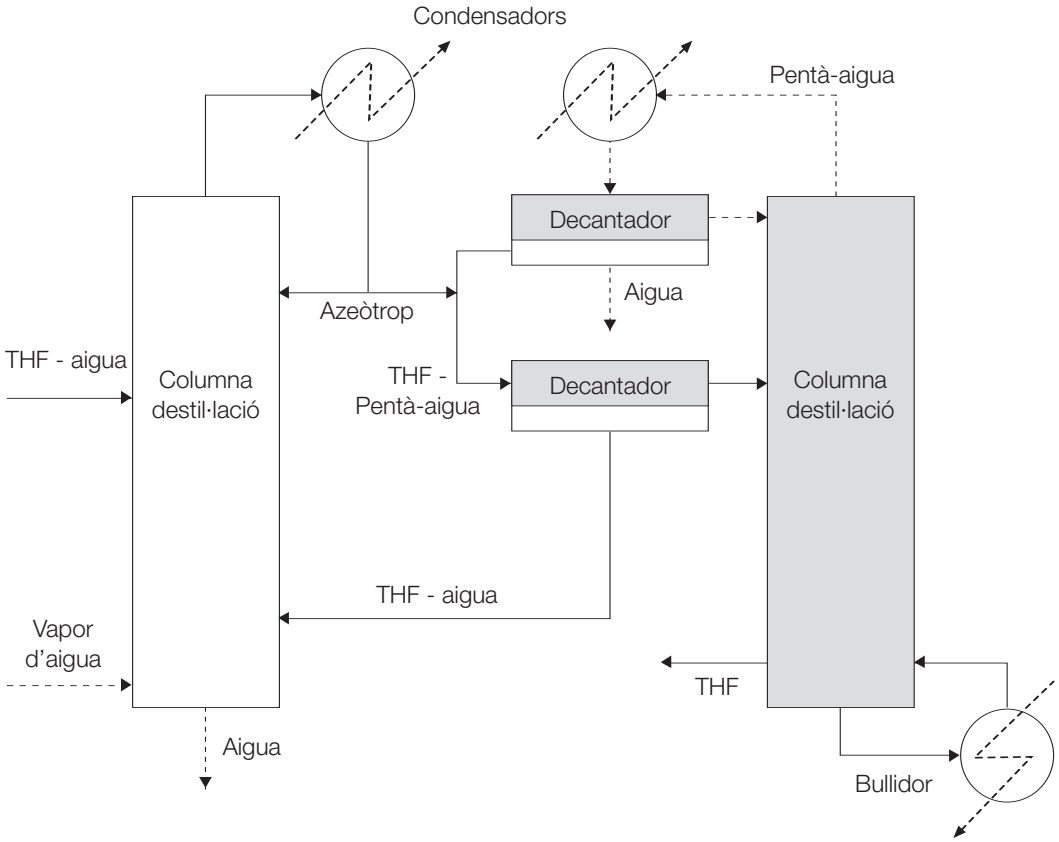
La destil·lació azeotròpica també s'aplica per separar dos dissolvents quan la volatilitat relativa és molt petita, α <<1,5, és a dir, amb substàncies amb punts d'ebullició molt propers que necessitarien columnes amb molts plats teòrics. Implica afegir un tercer component que formi

[62] AHMAD, B. S.; BARTON, P. I. *Solvent Recovery Targeting for Pollution Prevention in Pharmaceutical and Specialty Chemical Manufacturing*. AIChE Symposium Series núm. 303, vol. 90; p. 59-73.

un azeòtrop amb una de les substàncies de la barreja original, però no amb l'altra o amb altres components.

Altrament, quan dues substàncies d'una barreja formen un azeòtrop, aquest es pot trencar amb l'addició d'una tercera substància, i es forma un azeòtrop almenys amb una de les dues substàncies.

Figura 7.13. Destil·lació azeotròpica per recuperar tetrahidrofurà (THF) d'una mescla amb aigua



Quan l'azeòtrop amb aigua és miscible completament amb aigua pot recuperar-se mitjançant un tercer component (pentà) que formi un azeòtrop binari amb l'aigua i no formi un de ternari amb el dissolvent.

Sovint és l'aigua una de les diferents substàncies implicades. L'exemple més conegut és la separació de l'etanol i l'aigua per destil·lació. En el cap de columna es destil·la un azeòtrop amb un 4% en pes d'aigua com a fracció més volàtil. Aquesta mescla binària es destil·la en una segona columna en presència d'un tercer component que arrossega l'aigua en la fase vapor, però que en

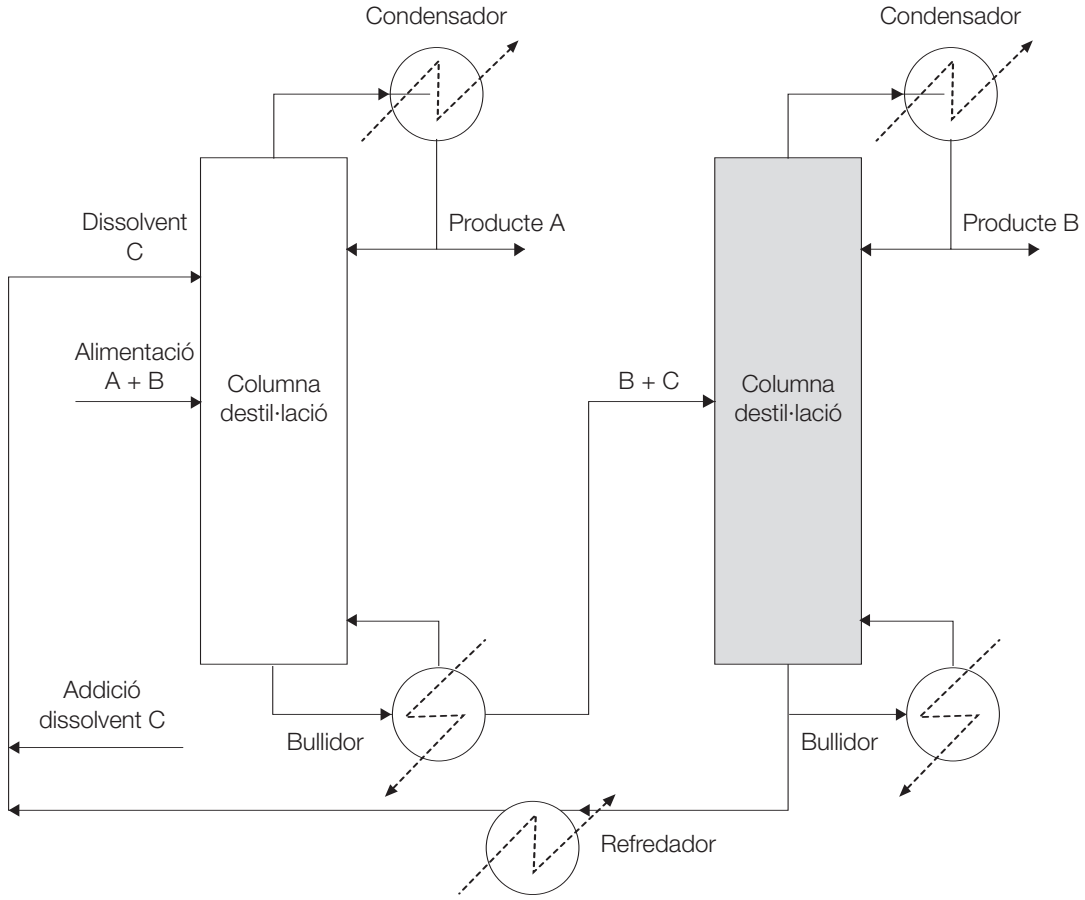
condensar-se formarà dos fases immiscibles. Una qualitat desitjada en la substància arrossegadora és que sigui d'una densitat el més diferent possible de la densitat de l'aigua per facilitar després la decantació.

També es dóna el cas d'emprar la destil·lació azeotròpica per netejar aigües que porten dissolvent abans del seu abocament.

7.18. Rectificació extractiva

La rectificació extractiva (en continu) s'aplica, com la rectificació azeotròpica, per tractar barreges de dissolvents que contenen dos constituents de difícil separació, ja sigui per l'existència d'un azeòtrop, o bé perquè la seva volatilitat relativa és molt baixa, propera a 1.

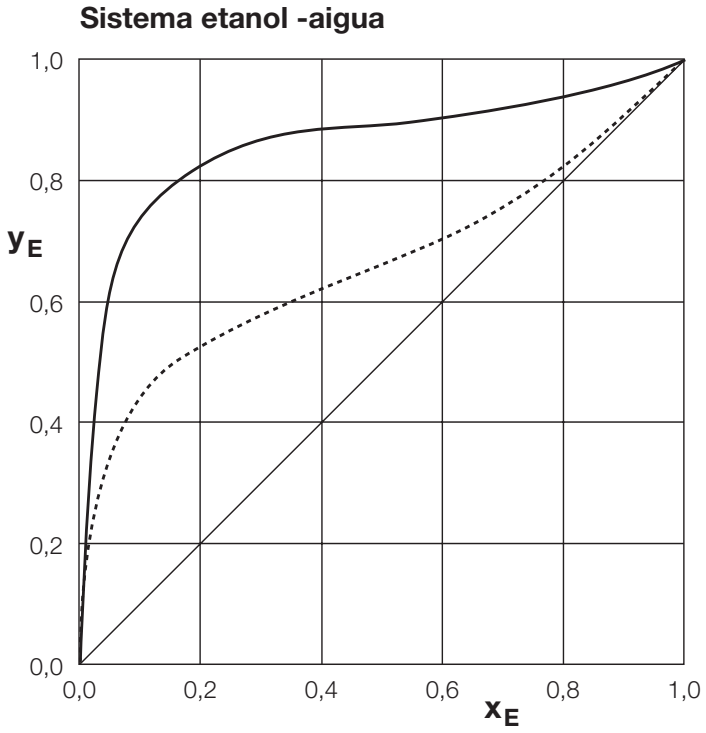
Figura 7.14. Esquema de destil·lació extractiva



La rectificació es fa en presència d'una tercera substància[63], la qual forma amb un dels components originals una solució que es desvia fortament del caràcter ideal, mentre que forma una mescla gairebé ideal amb l'altre component (figura 7.14).

En algunes circumstàncies, quan les consideracions de la solubilitat ho permeten, és possible dissoldre una sal en la fase líquida com a agent separador. La sal ha de ser fins a cert punt soluble en ambdós components de l'alimentació. L'efecte salí provoca una modificació de la corba d'equilibri, VLE, amb el potencial de reduir les necessitats energètiques del procés (figura 7.15).

Figura 7.15. Modificació de la corba d'equilibri del sistema etanol-aigua per saturació amb acetat potàssic



[63] KYLE, B. G.; LENG, D. E. *Solvent Selection for Extractive Distillation.* Industrial and Engineering Chemistry 57 (febrer de 1967); p. 44-48.

SMALLWOOD, I. McN. (2002) *Solvent Recovery Handbook*. 2a ed. Oxford: Blackwell Science, CRC Press, 2002.

8 Tractaments finalistes[64]

8.1. Aplicació dels tractaments finalistes[65]

L'objectiu del manual ha estat la presentació d'alternatives de prevenció en origen de la contaminació mitjançant la proposta d'actuacions que permetin eliminar o reduir la generació de corrents residuals deguts a la utilització de dissolvents orgànics. Però, malauradament, no sempre es pot solucionar la problemàtica ambiental derivada de la utilització de dissolvents orgànics amb la implantació de mesures de prevenció en origen i a vegades, s'han de combinar amb l'aplicació de tractaments finalistes que permetin l'adequació d'aquell corrent residual als requeriments del medi receptor.

En els processos d'aplicació dels dissolvents s'originen uns corrents residuals que de vegades són massa complexes per poder-los sotmetre a processos de recuperació i/o reciclatge. Els mateixos processos de recuperació i reciclatge també originen uns corrents residuals que ja no es poden reutilitzar i als quals cal trobar un destí apropiat.

S'ha tenir en compte que qualsevol romanent de COV que no hagi estat destruït pot significar una volatilització diferida. Si els corrents residuals són de base aquosa amb algun contingut de dissolvents orgànics, quan se sotmetin als tractaments adequats, fisicoquímics i biològics, les restes de dissolvents poden ser degradats. No obstant això, en segons quines condicions els COV poden ser emesos parcialment a l'atmosfera. També poden passar a l'atmosfera per

---

[64] COMISSIÓ EUROPEA. *Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector*. 2003.

MORETTI, C. *Reduce VOC and HAP Emissions.* CEP (juny de 2002); p. 30-40.

SUDNICK, J. J.; CORWIN, D. L. *VOC Control Techniques.* Hazardous Waste & Hazardous Materials vol. 11, núm. 1 (1994); p. 129-143.

USEPA. *EPA/452/B-02-001 Air Pollution Control Cost Manual*. 2002.

[65] A diferència d'altres manuals d'ecogestió dedicats a la prevenció en origen de la contaminació (que no incorporen operacions de tractament finalista), en aquest manual s'ha volgut incorporar aquest capítol i s'ha centrat únicament en la captació i tractament de les emissions atmosfèriques abans del seu alliberament a l'atmosfera, perquè aquestes operacions han de ser desenvolupades, necessàriament, a les instal·lacions de la mateixa empresa.

volatilització aquells dissolvents volàtils associats a residus sòlids que no estiguin especialment retinguts.

Si es tracta de residus bàsicament orgànics, d'alt poder calorífic, el més indicat pot ser la valorització energètica. En el cas particular de corrents residuals que incloguin dissolvents clorats, la destrucció tèrmica haurà de ser realitzada sota condicions especialment controlades.

Quan són corrents residuals gasosos amb baix contingut de COV, sempre que es tracti de dissolvents biodegradables, una alternativa als processos de combustió oxidativa poden ser els tractaments biològics amb algun tipus de biofiltre.

8.2. Tractaments biològics: Biofiltració[66]

8.2.1. *Introducció al procés de biofiltració*

La biofiltració es basa en un procés natural de degradació aeròbica dels compostos orgànics per part de microorganismes. El procés de biofiltració està controlat per diversos factors, dels quals es poden destacar:

- Característiques dels contaminants.
- Característiques del llit.
- Particularitats de la instal·lació.
- Paràmetres de funcionament.

La biofiltració és una tecnologia de tractament de la contaminació atmosfèrica, particularment aplicable a molts COV i a substàncies que causen males olors. Els dissolvents que es volen eliminar han de ser fàcilment biodegradables. Altrament, la concentració de dissolvents o de subproductes de la degradació pot arribar a ser tòxica per als microorganismes, o dificultar la transferència de massa per saturació.

En la biofiltració la massa de gas passa a través d'un llit porós, que actua com a filtre biològicament actiu, sobre el qual els contaminants es difonen i són degradats pels microorganismes aeròbics. Com que en el procés intervenen processos d'absorció, adsorció, dissolució i biodegradació, convé que els contaminants siguin força solubles en aigua per facilitar la seva difusió fins a la pel·lícula de microorganismes que creix sobre el substrat sòlid. També pot aplicar-se a substàncies menys solubles si es combina amb processos d'absorció i adsorció.

Els microorganismes oxiden els COV a compostos de menor pes molecular, i idealment produeixen CO_2 i H_2O com a productes finals. Els microorganismes obtenen l'energia i el carboni que necessiten mitjançant aquesta oxidació dels COV a molècules més petites. Si l'oxidació és incompleta es poden generar COV intermedis.

---

[66] ADLER, S. F. *Biofiltration- A Primer*. CEP (abril de 2001); p. 33-41.
DRAGAN, A. *La biofiltración de gases contaminados*. Ingeniería Química (gener de 1994); p. 161-167.

La transformació que té lloc en el biofiltre es pot representar de la manera següent:

Si al biofiltre hi arriba un flux constant de substrat (COV) i nutrients es produeix un creixement exponencial dels microorganismes. Per al bon funcionament del biofiltre s'ha de mantenir un estat estacionari, que s'aconsegueix controlant l'addició de certs components com, per exemple, els nutrients. L'excés de biomassa produïda se separa periòdicament.

La biofiltració és una alternativa econòmicament atractiva davant de les tecnologies destructives tradicionals, quan es tracta de cabals mitjans a alts, de 10 a 50 m^3 per segon, i baixa concentració de contaminants. És una tecnologia de baix consum energètic i barata d'operar. No hi ha transferència de la contaminació d'un medi a un altre i, per tant, no genera problemes d'aigües residuals i gairebé no produeix residus sòlids.

La biofiltració, però, no arriba a nivells extrems d'eficiència destructiva. Normalment està per damunt del 85% d'eficàcia i pot superar el 95% en funció de la bona biodegradabilitat de la substància, però no assegura rendiments del 99%.

8.2.2. *Característiques de la instal·lació*

Una instal·lació típica de biofiltració consta dels elements següents (figura 8.1):

- Un sistema de recollida de gasos.
- Un bufador i una canonada per al transport dels gasos.
- Una instal·lació de pretractament, que pot incorporar l'eliminació de partícules sòlides.
- Un humitejador del cabal entrant per assegurar que tingui el contingut d'humitat necessari.
- Un llit biofiltrant amb un sistema de distribució d'aire, una instal·lació de ruixament amb aigua i un sistema de drenatge de l'aigua en excés.

Perquè els processos es duguin a terme i la biofiltració sigui efectiva, s'ha de proporcionar un medi apropiat perquè els microorganismes puguin viure i desenvolupar-se. El llit filtrant és l'hàbitat dels microorganismes i les seves característiques són essencials en la manera de desenvolupar-se els processos metabòlics, així com la capacitat de degradació dels contaminants presents en el corrent de gas. Per tant, el tipus de material del llit filtrant és un element molt important a l'hora de determinar l'efectivitat i els aspectes econòmics de la tecnologia. Els materials més utilitzats són materials naturals com la torba, el compost, les escorces d'arbre, i les mescles d'aquests materials, però també se'n poden utilitzar d'altres, com el carbó actiu.

Cada un d'aquests materials té els seus avantatges i els seus inconvenients. Entre les característiques perquè un material sigui un bon filtre biològic s'inclouen la porositat, la superfície específica, la presència de poblacions microbianes, el contingut en nutrients, la capacitat d'adsorció, l'homogeneïtat, la permeabilitat a l'aire, la capacitat tamponant, el contingut d'humitat i la temperatura.

A la taula 8.1 es mostra una comparació de les característiques inherents de dos dels materials potencials per ser utilitzats en els llits per a la biofiltració.

Taula 8.1. Característiques dels llits de biofiltració

	Composició del llit	
Característiques	**Torba fibrosa**	**Carbó actiu**
Població microbiana	Autòctona	Cultivada
Contingut en nutrients	Alt	Nul
Capacitat d'adsorció	Baixa	Alta
Homogeneïtat	Molt baixa	Alta
Permeabilitat a l'aire	Alta	Molt alta
Capacitat d'amortiment	Dèbil	Forta
Contingut en humitat	Hidrofòbica	Hidrofílica

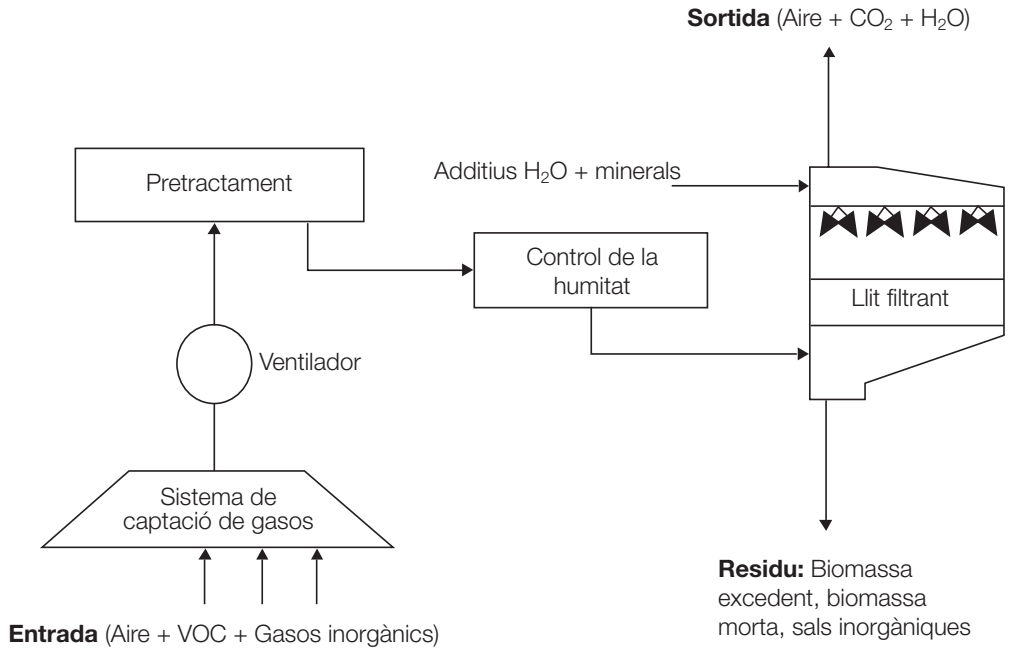
La torba és un material que té una capacitat d'adsorció més baixa que el carbó actiu, però molt més barat i molt utilitzat tenint en compte tant els costos com la capacitat d'adsorció.

L'energia que obtenen els microorganismes dels COV és utilitzada per regenerar contínuament les cèl·lules vives de la població microbiana. Només es poden generar noves cèl·lules si en el medi es troben compostos elementals necessaris per al desenvolupament de les cèl·lules. Entre aquests elements hi ha els nutrients. Quan el llit és de torba o compost, els nutrients necessaris poden ser aportats pel material. Altrament, caldrà ajustar el sistema perquè hi siguin presents en la quantitat necessària.

La instal·lació d'un pretractament de l'aire d'alimentació pot ser necessària tant per fer possible la biofiltració com per optimitzar les condicions del procés. Entre els pretractaments possibles hi ha l'eliminació de partícules, per evitar l'obturació dels porus del material del filtre biològic, un control de la temperatura, per evitar que es treballi fora de l'interval de temperatura mesofílica òptima, i l'eliminació de substàncies tòxiques pels microorganismes o la dilució dels gasos per arribar a concentracions de contaminants per sota del nivell tòxic.

Molt important és el nivell d'humitat. El gas alimentat no acostuma a tenir el nivell de saturació d'humitat convenient i cal complementar-lo amb un ruixat preliminar a l'entrada dels gasos, o una injecció de vapor. La humitat és generalment el paràmetre que té més influència sobre la capacitat d'absorció, especialment a baixes concentracions de contaminant, quan el procés pot estar controlat per la velocitat de transferència de massa.

Figura 8.1. Esquema del procés de biofiltració*



Els biofiltres són de construcció simple, però de grans volums relatius. Les característiques i la mida d'una instal·lació en particular es determinen considerant els factors següents:

- El temps de contacte necessari.
- La càrrega superficial màxima acceptable.
- La velocitat de l'aire.
- La temperatura de l'influent.
- La recollida, separació i eliminació dels residus.
- El pretractament necessari.

El temps de contacte dels gasos amb el llit és de 30 a 60 segons, depenent de la biodegradabilitat dels compostos presents en el gas. Aquest determina el volum total necessari del llit filtrant, que se situa al voltant d'1 m^3 de llit per metre cúbic de gas alimentat per minut. La temperatura d'operació sol situar-se entre 25 i 35 ºC. El pretractament de l'aire d'alimentació és necessari tant per fer possible la biofiltració com per optimitzar les condicions del procés. Solament les instal·lacions ben dissenyades i amb un correcte funcionament poden acostar-se a eficiències del 100%.

* Vegeu nota 65, pàg. 176.

8.2.3. *Funcionament*

Les condicions del medi per a un bon funcionament inclouen:

- Mantenir un interval de temperatura adequat per als bacteris mesòfils.
- Mantenir un nivell determinat d'humitat.
- Afegir els nutrients necessaris per al creixement de la pel·lícula biològica.
- Disposar de grans superfícies de contacte per proporcionar un transport efectiu dels contaminants, nutrients i oxigen des de la fase gasosa fins als microorganismes.
- Un pH apropiat per al creixement biològic òptim.
- Absència de substàncies tòxiques inhibidores de l'activitat biològica.
- Mínima acumulació de secrecions, sals i biomassa morta a l'interior del biofiltre.

El creixement de la biomassa té una influència sobre la taxa d'eliminació dels contaminants, així com en les pèrdues de pressió a través del llit i determina la freqüència de substitució del medi biofiltrant. Els costos suplementaris de substitució del llit i les pèrdues d'energia influeixen negativament sobre el cost de les instal·lacions a base de biofiltres.

L'homogeneïtat i la permeabilitat del llit per a l'aire té una influència directa sobre la caiguda de la pressió i, per tant, sobre els costos de funcionament. A més, influeix sobre l'eficiència del biofiltre. La formació de canals preferents i la compactació són problemes que es presenten amb freqüència en els biofiltres.

Mantenir el nivell d'humitat en el llit filtrant és molt important, ja que una humitat insuficient disminueix l'activitat biològica en deixar que el material s'assequi i es contregui, i fa aparèixer fissures i canals preferencials. Un excés d'aigua redueix la capacitat d'adsorció, i afecta l'estabilitat del funcionament.

Els principals factors que fan disminuir l'eficiència en el decurs del temps són:

- Una baixa humitat.
- La formació de canals preferents en el llit causada per l'assecatge.
- Les temperatures extremes.
- Els pH baixos.
- L'acumulació de biomassa.
- L'augment de les concentracions del contaminant en l'influent.

8.3. Biosorció *(Bioscrubbing)**

8.3.1. *Introducció*

El procés de biosorció combina l'absorció i la biodegradació. L'absorció es fa per rentatge amb aigua que conté diferents microorganismes en suspensió, els quals degraden per oxidació biològica els contaminants del gas. Les condicions per poder utilitzar la biosorció són les següents:

* Vegeu nota 64, pàg. 176.

- Ha de ser possible arrossegar per solubilitat en l'aigua els gasos contaminants.
- Els contaminants (COV) han de ser biodegradables en condicions aeròbiques.

La biosorció té, com a avantatges principals sobre els altres sistemes, el fet que poden destruir-se altes concentracions de contaminant donada l'elevada conversió microbiana, i que també funciona en el cas d'altes concentracions de compostos que contenen sofre, clor i/o nitrogen. Els components poc solubles, però, són difícils de tractar.

El disseny dels bioreactors (figura 8.2) es basa en el sistema de fangs actius. Els agents contaminants absorbits es degraden en tancs de llots agitats i airejats. La torre d'absorció s'ha de dissenyar per un temps de contacte aproximat d'un segon, depenent del contaminant. En la biosorció habitualment s'inocula l'aigua de rentatge amb fang actiu. Segons la composició del gas, el funcionament només arribarà al nivell desitjat després d'algunes setmanes d'adaptació. La inoculació específica amb cultures de microorganismes preparades en fermentadors s'aplica particularment a contaminants que contenen sofre o clor.

L'evaporació, acompanyada de la mineralització i la dosificació de nutrients i/o els agents de neutralització, causa un augment del contingut de sals en l'aigua absorbent. Aquest efecte podria inhibir el procés biològic, tot i que s'ha observat que en nivells estables de les condicions, la biodegradabilitat es pot mantenir en concentracions de sals corresponents a conductivitats de fins a 5.000 µS/cm.

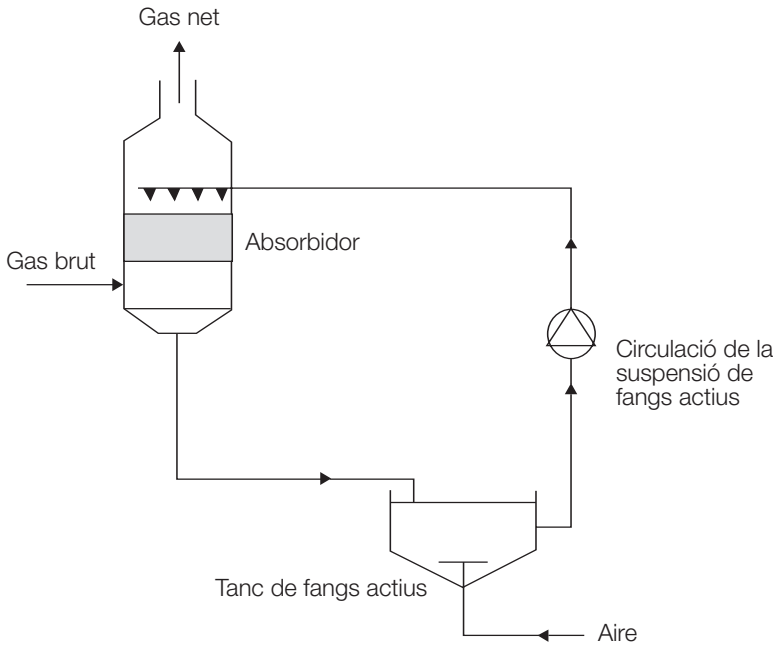
Les mesures que es poden adoptar per evitar l'excessiva formació de sals són:

- La purga adequada i l'addició simultània d'aigua fresca.
- L'operació amb aigua desendurida.
- La saturació amb vapor d'aigua del corrent de gas alimentat.

Les fluctuacions de cabal o de concentració del gas són un problema, ja que poden tenir un gran impacte sobre el rendiment. L'excés de biomassa s'ha d'extreure perquè pot causar el bloqueig de l'aigua circulant. L'aigua purgada del bioreactor no es pot abocar directament sense tractament.

Els cabals de gas estan limitats a 1.000-3.000 Nm^3/h per metre quadrat de secció de la columna, i concentracions màximes de COV en el gas a tractar, entre 100 i 2.000 mg/Nm^3, segons quina sigui la biodegradabilitat del contaminant. La temperatura d'operació pot estar entre 15 i 40 ºC, amb un òptim a 30-35 ºC. Els compostos que contenen sofre, clor i/o nitrogen condueixen a l'acidificació, la qual es pot corregir mitjançant el control del pH. L'eficàcia del sistema de biosorció per tractar els COV se situa entre el 80 i el 90%.

Figura 8.2. Esquema de funcionament de la biosorció



8.3.2. *Aplicacions*

L'aplicabilitat de la biosorció varia segons els grups funcionals dels contaminants. La taula mostra l'eficiència esperada en funció dels grups funcionals dels contaminants.

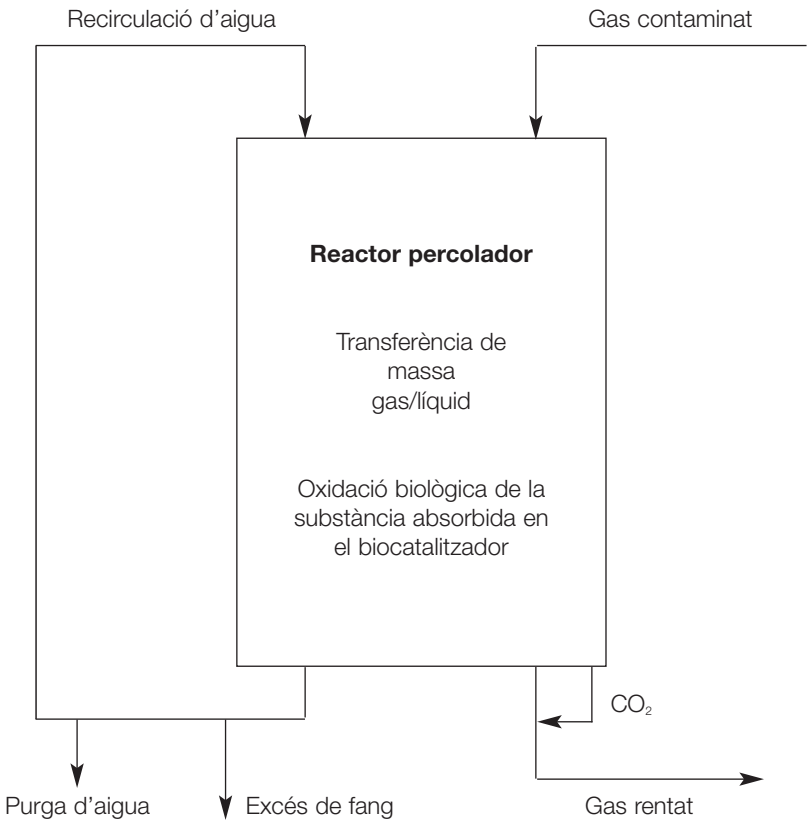
Bon rendiment	Regular	No funciona
Alcohols (metanol, etanol, butanol, glicol, diglicol, butilglicol)	Naftalè	Hidrocarburs alifàtics (metà, hexà, pentà, acetilè)
Aldehids i acetones (formaldehid, acetaldehid, cetona, metil butil cetona)	Tioèters	
Àcids carboxílics i els seus èsters (àcid acètic, àcid propiònic, àcid butíric, acetat d'n-butil, acetat d'etil, èster de l'àcid glicòlic)	Amoníac	Hidrocarburs aromàtics (benzè, toluè, xilè, estirè), excepte el naftalè
Fenols (fenol, cresol)		Èters (tetrahidrofurà, dietil èter)
Components sofreheterocíclics		
Mercaptans		Hidrocarburs halogenats (diclorometà, tricloroetilè, percloroetilè), excepte els clorofenols
Amines		
Components nitroheterocíclics		
Clorofenol		
Sulfur d'hidrogen		

8.4. Biopercolació *(Biotrickling)*[67]

8.4.1. *Introducció*

El sistema de biopercolació treballa en condicions similars al *bioscrubber*. La principal diferència és que els microorganismes es troben fixats sobre un rebliment que els serveix de suport de la biomassa dins del bioreactor percolador (figura 8.3).

Figura 8.3. Esquema de funcionament del biopercolador *(biotrickling)*



Dins del reactor percolador biològic, la fase aquosa circula contínuament per dins del llit de material inert. Aquest llit pot consistir en un material distribuït de forma irregular, com anells, se-

[67] COMISSIÓ EUROPEA. *Integrated Pollution Prevention and Control. Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector.* 2003.

lles, etc., o un material d'estructura regular. És necessari assegurar-se en cada cas que la formació d'un excés de fang no obturarà el reactor a llarg termini. Les propietats superficials del rebliment han de permetre una bona adherència del biofilm.

Per aconseguir un bon rendiment cal controlar la condició de l'aigua circulant amb una mesura contínua de diferents paràmetres:

- pH.
- Temperatura.
- Concentració d'oxigen.
- Conductivitat.

Els agents contaminants del gas i l'oxigen de l'aire són absorbits dins la fase aquosa i transportats fins al biofilm on té lloc la transformació biològica. La qualitat de la transferència de massa des del gas a la fase líquida i l'eficàcia del reactor depenen essencialment de la superfície mullada del rebliment. Per aconseguir resultats òptims, la fase líquida ha d'estar distribuïda uniformement sobre tota la superfície del biofilm. Els components poc solubles són més difícils de tractar.

La immobilització de la biomassa i la formació del biofilm són generalment un procés controlat naturalment, que s'inicia després d'inocular l'aigua circulant. La circulació permanent de la fase líquida té la funció de subministrar les substàncies nutritives necessàries a la població microbiana. Al mateix temps, l'excés de fangs actius i els productes de reacció que podrien actuar com a inhibidors es purguen del reactor. La fluctuació de les condicions del corrent d'aire d'entrada té un gran impacte sobre l'efectivitat.

En la fase líquida, les condicions essencials, com ara el pH, els nutrients i l'acumulació de sals, han d'estar ben controlades, encara que són possibles desviacions petites de pH. La tècnica es pot aplicar en el cas de concentracions mitjanes de components acidificants que contenen sofre, clor o nitrogen, però s'haurien d'evitar concentracions elevades d'aquestes substàncies acidificants i dels tòxics.

Com en el cas de la biosorció, un augment del contingut salí en l'absorbent pot ocasionar problemes de funcionament. Per evitar aquest excés de sals s'han de prendre diferents mesures:

- La purga adequada de l'aigua absorbent i l'addició simultània d'aigua fresca.
- Les operacions amb aigua desendurida.
- La saturació amb vapor d'aigua del corrent de gas alimentat.

8.4.2. *Aplicacions*

Les aplicacions d'aquesta tècnica són comparables a les de la biosorció. Hi ha algunes diferències pel que fa als contaminants que millor s'eliminen en cada tècnica.

L'aplicació del biopercolador per a determinats grups funcionals es mostra en la taula (que es pot comparar amb la taula de la biosorció):

Bon rendiment	Regular	No funciona
Alcohols (metanol, etanol, butanol, glicol, diglicol, butilglicol)	Estirè, naftalè	Hidrocarburs alifàtics (metà, pentà)
Aldehids i cetones (formaldehid, acetaldehid, acetona, metil butil cetona)	Components sofre-heterocíclics	Percloroetilè
Àcids carboxílics i altres èsters (àcid acètic, àcid propiònic, àcid butílic, acetat d'n-butil, acetat d'etil, èster de l'àcid glicòlic)	Disulfur de carbó	1,1,1-tricloroetà
Fenols (fenol, cresol)	Tricloroetilè, VCM	
Mercaptans		
Amines		
Amoníac		
Components de nitrogen heterocíclics		
Diclorometà, 1,2-dicloroetà, clorofenols		
Sulfur d'hidrogen		

Les concentracions màximes de COV en el gas a tractar han d'estar entre 400 i 2.000 mg/Nm^3, segons la biodegradabilitat del contaminant. La temperatura d'operació pot estar entre 15 i 40 ºC, amb un òptim a 30-35 ºC. L'eficàcia del sistema biopercolador per tractar els COV se situa entre el 80 i el 95%.

8.5. Tractaments tèrmics: Oxidació tèrmica[68]

8.5.1. *Introducció*

L'oxidació tèrmica és un procés de combustió d'una mescla de contaminants amb aire o oxigen en un forn, mitjançant l'escalfament entre 200-400 ºC per damunt del punt d'autoignició, i mantenint una temperatura elevada durant el temps suficient perquè tingui lloc una combustió completa. El temps de residència, la temperatura, la turbulència i la disponibilitat d'oxigen afecten la velocitat i l'eficiència del procés de combustió.

Quan hi ha presència de COV halogenats es necessiten condicions especials d'operació per suprimir la possible formació de dioxines. Els paràmetres de disseny bàsic dels sistemes d'oxidació tèrmica de COV són els següents:

- Temps de residència ≥ 1 s.
- Temperatura ≥ 1.100 ºC.
- Contingut d'oxigen > 3%.

[68] Comissió Europea. *Integrated Pollution Prevention and Control. Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector*. 2003.

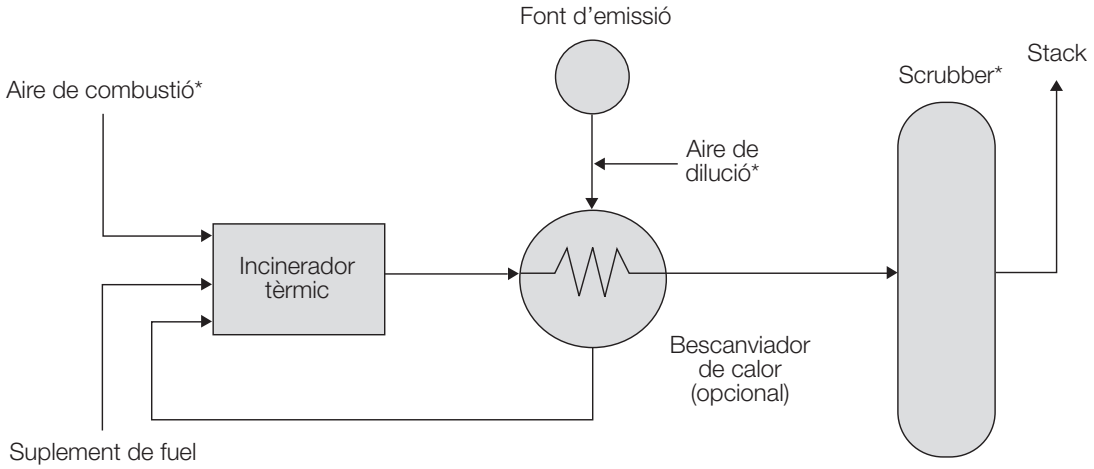
- Refredament sobtat dels gasos de combustió per evitar el rang de temperatures de formació de dioxines *de novo.*

S'utilitzen diferents variants del procés d'oxidació tèrmica, que es descriuen en els apartats següents.

8.5.2. *Oxidació tèrmica directa*

Bàsicament, aquest sistema converteix les emissions de COV en aigua i diòxid de carboni (figura 8.4). El procediment d'oxidació tèrmica s'inicia amb la impulsió (1) dels gasos contaminats cap a un preescalfament mitjançant un bescanviador de calor (2), i continua amb l'oxidació a la cambra de combustió (3) a una temperatura de reacció aproximada d'uns 750-850 ºC amb l'ajut d'un combustible addicional. En aquesta cambra el gas contaminat es manté entre 0,6 i 1,5 segons, i així s'assegura que els paràmetres del gas net romandran per sota d'un límit màxim d'emissió.

Figura 8.4. Esquema general del funcionament de l'oxidació tèrmica[69]



* Requerits en situacions específiques.

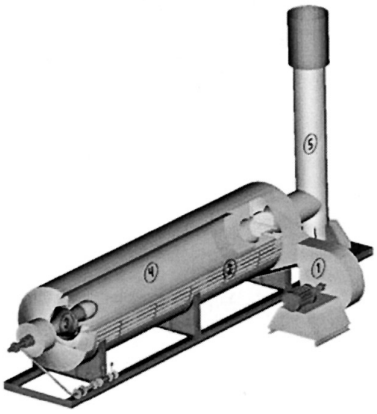
[69] MORETTI, C. *Reduce VOC and HAP Emissions.* CEP (juny de 2002); p. 30-40.

8.5.3. *Oxidació tèrmica recuperativa*

L'oxidació tèrmica recuperativa (figura 8.5) utilitza un bescanviador de calor aire-aire, que incorpora tubs o plaques metàl·liques que permeten recuperar del 50 al 80% de la calor disponible en el gas de sortida. La implantació d'aquest sistema és recomanable per a cabals baixos i concentracions altes i mitjanes. En generar-se calor per l'oxidació dels COV, es requereix un nivell inferior de recuperació de calor.

Un altre avantatge d'aquest sistema és que per arribar a les condicions operatives es necessita un període relativament curt de temps.

Figura 8.5. Esquema de funcionament de l'oxidació tèrmica recuperativa[70]



8.5.4. *Oxidació tèrmica regenerativa*

L'oxidació regenerativa (figura 8.6) utilitza un bescanviador de calor format per un llit estàtic de peces normalment ceràmiques. La totalitat d'aquest rebliment està subdividit en diferents segments, dels quals alternativament una part escalfa els gasos d'entrada i l'altra refreda els de sortida. La recuperació de calor pot arribar fins al 95% de l'energia de sortida, cosa que permet que els costos en combustible siguin baixos.

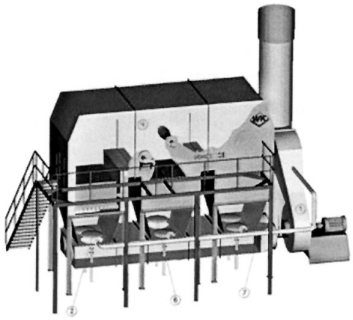
És especialment adequada per a corrents de gasos residuals de gran cabal (fins a 200 Nm^3/s) i concentracions baixes o mitjanes que requereixen una recuperació de calor eficient per eliminar la necessitat de combustible suplementari. S'aconsegueix una recuperació de la calor de l'ordre d'un 90 a un 97%.

---

[70] Departament de Medi Ambient. *Prevenció de la contaminació al sector d'arts gràfiques*. Manual d'ecogestió núm. 12, 2003.

Un dels principals inconvenients del sistema és que per arribar a les condicions operatives necessita un període de temps més gran a causa del seu major volum. A més, generalment són més costosos d'instal·lar que els sistemes recuperatius.

Figura 8.6. Esquema de funcionament de l'oxidació tèrmica regenerativa*



8.5.5. *Aplicacions*

S'utilitza l'oxidació tèrmica per controlar COV d'una gran varietat de processos industrials. El principi d'operació és simple i fiable però pot haver-hi emissions de monòxids de carboni o òxids de nitrogen en el cas d'una combustió incorrecta. Els resultats que s'obtenen són bons i permanents. De vegades és possible integrar l'oxidació tèrmica en processos que tenen excés de calor o generen vapor d'aigua. En alguns casos els dissolvents es poden enviar directament a un motor de gas o a una caldera de vapor.

Sovint es necessita un combustible addicional, i en tot cas per a l'operació d'engegada i per a concentracions de COV per sota del punt d'autoignició.

Les alternatives d'oxidació recuperativa i regenerativa tenen una eficiència tèrmica elevada, i aconsegueixen un consum més baix de combustible addicional i, per tant, una emissió més baixa de CO_2. S'obté una recuperació energètica de l'ordre del 57-67%. Totes aquestes opcions de recuperació energètica impliquen finalment un abaratiment dels costos operatius.

Hi ha un cert risc de formació de dioxines, quan s'incineren compostos clorats, i es fa necessari un tractament addicional del gas de combustió quan es tracti de COV que continguin sulfurs o halògens.

Els cabals típics van de 100 a 85.000 Nm^3/h de gas a tractar en el cas dels sistemes recuperatius, i de 1.000 a 85.000 Nm^3/h de gas a tractar en el cas dels sistemes d'oxidació tèrmica directa i regenerativa. El nivell d'explosivitat per la presència de COV s'ha de mantenir inferior al 25% del LEL.

* Vegeu nota 70, pàg. 188.

8.6. Oxidació catalítica[71]

8.6.1. *Introducció*

En l'oxidació catalítica la combustió dels COV es fa directament, de manera similar a l'oxidació tèrmica. La principal diferència és que el gas, després de passar la zona de flames, on s'escalfa a 300-500 ºC, passa per un llit de catalitzador. El catalitzador incrementa la velocitat de reacció, cosa que li permet operar a temperatures més baixes (típicament a 500-700 ºC) per aconseguir l'oxidació dels COV (figures 8.7 i 8.8).

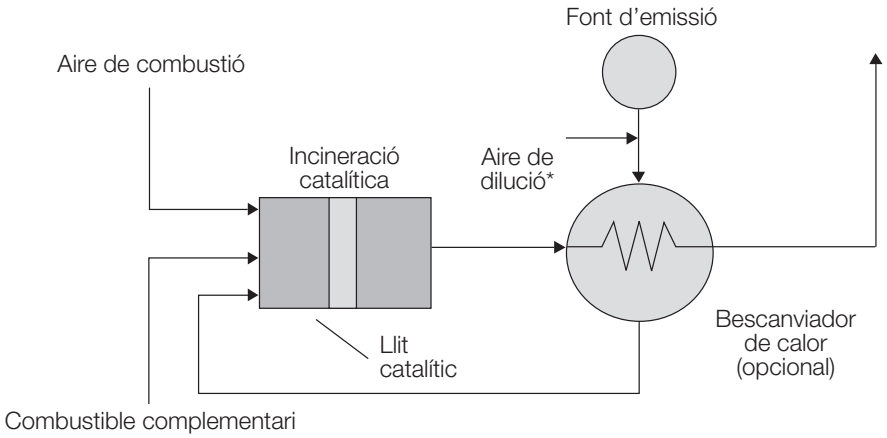
La vida útil del catalitzador en condicions normals és de 3 a 5 anys. No es recomana instal·lar aquest sistema quan els COV continguin compostos com halògens, fòsfor, arsènic, o metalls pesants, ja que poden provocar l'enverinament del catalitzador.

S'utilitzen diferents variants d'oxidació catalítica:

- Oxidació catalítica directa.
- Oxidació catalítica regenerativa.
- Oxidació catalítica recuperativa.

L'esquema del sistema mostra com el corrent de gas es preescalfa, normalment en un bescanviador de calor que recupera calor dels gasos de combustió, per després passar al forn. Aquest té una entrada addicional de combustible al cremador per si cal energia addicional. Finalment, passa a través d'una estructura de ceràmica coberta amb catalitzador on es completa l'oxidació dels COV del corrent gasós.

Figura 8.7. Funcionament general de l'oxidació catalítica[72]

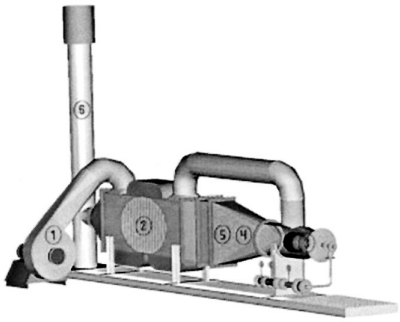


* Requerits en situacions específiques.

[71] Rusu, A. O.; Dumitriu, E. *Destruction of Volatile Organic Compounds by Catalyticoxidation.* Env. Eng. and Mngmnt Journal, vol. 2, núm. 4 (2003); p. 273-302.

[72] Moretti, C. *Reduce VOC and HAP Emissions.* CEP (juny de 2002); p. 30-40.

Figura 8.8. Forn d'oxidació catalítica[73]



Aquests sistemes poden ser dissenyats per tractar capacitats de gas típiques de 100 a 85.000 Nm^3/h en sistemes recuperatius, i de 1.200 a 85.000 Nm^3/h en sistemes catalítics directes i regeneratius, si bé s'utilitzen preferentment per tractar cabals baixos de gas amb poques variacions en el contingut i la composició dels COV. Les eficiències de destrucció se solen situar per damunt del 90%, i poden arribar al 99%. El nivell d'explosivitat per la concentració de COV presents s'ha de mantenir inferior al 25% del LEL.

La temperatura operativa més baixa, combinada amb un bescanviador de recuperació de calor, redueix el requeriment de combustible d'engegada del sistema. Els sistemes catalítics de gran dimensió no són tan populars com els sistemes d'oxidació tèrmica a causa, principalment, del cost elevat de la substitució del catalitzador. A la temperatura en què operen s'evita la formació de quantitats significatives d'òxids de nitrogen. La presència de partícules o certes substàncies en el corrent de gas pot provocar un enverinament de la superfície del catalitzador, i reduir així la seva eficiència. Depenent de la seva composició, aquest impacte pot ser irreversible.

Segons el sistema de contacte del corrent de gas i el catalitzador, es distingeixen dos tipus diferents de sistemes d'oxidació catalítica:

- Llit fix.
- Llit fluïditzat.

Les condicions més comunes en què es fa operar l'oxidació catalítica són:

- L'ús de gas natural preferentment com a combustible addicional, quan és necessari.
- Cambres construïdes amb acer inoxidable o acer al carbó.
- Secció del cremador de dimensió suficient per proporcionar una bona distribució del flux de gas i una temperatura uniforme a tota la superfície del catalitzador.
- Perfil de flux pistó en tota la superfície del catalitzador.

[73] Departament de Medi Ambient. *Prevenció de la contaminació al sector d'arts gràfiques*. Manual d'ecogestió núm. 12, 2003.

- El gas residual es mou a través del llit catalitzador amb un retrocés mínim.
- Temps de residència típics de 0,3 a 0,5 segons.

8.6.2. *Aplicacions*

L'oxidació catalítica s'utilitza per destruir emissions d'una gran varietat de fonts estacionàries, principalment per a evaporacions de dissolvents (COV). Alguns exemples d'aplicacions dels sectors químics són:

- Estacions de càrrega/descàrrega de gran volum de benzina/petroli.
- Ventilacions de processos en la indústria química orgànica sintètica.
- Fabricació de productes de goma i de polímers.
- Fabricació de polietilè, de resina de poliestirè i de polièster.

El sistema catalític és més compacte que l'oxidació tèrmica, i les temperatures i el consum de combustible addicional són més baixos; hi ha poca producció de NO_x, i el CO del corrent de gas residual és minimitzat pel catalitzador. El rendiment és alt, constant i fiable i es redueix el perill d'incendi comparat amb l'oxidació tèrmica.

Les oxidacions catalítiques recuperatives i regeneratives tenen una eficiència tèrmica més alta, cosa que redueix el consum de combustible addicional i, per tant, les emissions de CO_2. També és possible la integració dins un procés de generació de calor o vapor d'aigua.

Té, com a inconvenients, que és de menor eficiència en la destrucció dels COV que l'oxidació tèrmica i hi ha risc de producció de dioxines quan s'incineren compostos clorats. També és un sistema més sensible a canvis de temperatura. En general, necessita un pretractament per eliminar les partícules que podrien obturar el catalitzador. Tots els catalitzadors són sensibles a l'acció d'agents que disminueixen la capacitat catalítica de la seva superfície, i el catalitzador gastat que no pot ser regenerat s'ha de dipositar normalment com a residu perillós.

Taula comparativa de tecnologies dels tractaments de COV en efluents gasosos[74]

Tecnologia	Recuperació del contaminant	Cabal[1]	Concentració[2]	Eficiència %
Adsorció	Possible	Alt	Mitjana Baixa	80-95 95-99
Condensació	Possible	Baix	Alta	50-95
Membranes	Possible	Baix	Alta	90
Oxidació tèrmica recuperativa	No	Baix	Alta Mitjana	>95
Oxidació tèrmica regenerativa	No	Baix i mitjà	Baixa	>95
Oxidació catalítica recuperativa	No	Baix	Mitjana Baixa	>95
Oxidació catalítica regenerativa	No	Baix i mitjà	Baixa	
Absorció	No	Baix i mitjà	Mitjana Alta	95-98
Biofiltració	No	Qualsevol	Baixa	>99

[1] Cabals (Nm^3/h): alts >200.000; mitjans 30.000-200.000; baixos <30.000.
[2] Concentracions (ppm): molt baixa <1.000; baixa 1.000-5.000; mitjana 5.000-10.000; alta >10.000.

[74] Adaptat d'ENVIROWISE. *GG12 Solvent Capture for Recovery and Re-use from Solvent Laden Gas Streams*. 1996.

Annex A. Aspectes legislatius

A.1. Marc legal i objectius

A.1.1. *Perillositat dels dissolvents*

El problema dels dissolvents ha estat adreçat amb constància pels organismes pertinents de la Unió Europea (UE). Alguns dels dissolvents emprats per la indústria estan classificats com a carcinògens, mutàgens o tòxics per a la reproducció. L'assignació de les corresponents frases de risc per a cada substància està establerta a la Directiva 67/548/CEE i la seva transposició en el Reial decret 363/1995, de 10 de març (RCL 1995, 2071), pel qual s'aprova el Reglament sobre la notificació de substàncies noves i la classificació, l'envasament i l'etiquetatge de substàncies perilloses, i les seves modificacions posteriors. En particular, és rellevant la 28a adaptació tècnica, com a Directiva 2001/59/CE d'aproximació legislativa, transposada a l'Ordre presidencial 2317/2002 de 16 de setembre, que estableix les següents categories de perillositat:

- explosiu: E
- oxidant: O
- inflamable: R10
- molt inflamable: F
- extremadament inflamable: F+
- tòxic: T
- molt tòxic: T+
- corrosiu: C
- irritant: Xi
- sensibilitzant: R42 i/o R43
- carcinogen: Car. Cat ()
- mutagènic: Muta. Cat ()
- tòxic per a la reproducció: Repr. Cat ()
- perillós per al medi ambient: N o/i R52, R53, R59.

De la mateixa manera, els preparats es regulen pel Reial decret 255/2003, de 28 de febrer, pel qual s'aprova el Reglament sobre la classificació, l'envasament i l'etiquetatge dels preparats perillosos. Aquest Reial decret transposa la Directiva 1999/45/CE.

A.1.2. *Límits d'exposició a alguns dissolvents*

Alguns dissolvents que formen part dels COV presenten, a més dels esmentats, altres riscs (amb les corresponents frases de risc) per les seves característiques fisicoquímiques. Aquests riscs afecten especialment els operaris de les instal·lacions, però també, per proximitat, l'altre personal que hi està exposat i el medi ambient[75].

Quan no s'apliquen les mesures adequades de prevenció i protecció per a la higiene i la seguretat, els efectes són directes sobre la salut, en particular en el lloc de treball de moltes indústries, essencialment per l'exposició dels operaris que manipulen els dissolvents.

En el cas dels operaris que poden estar exposats als dissolvents, el marc legal es troba en el Reial decret 374/2001, de 6 d'abril, sobre la protecció de la salut i la seguretat dels treballadors contra els riscs relacionats amb els agents químics durant el treball. Aquest Reial decret transposa la Directiva 98/24/CE i la Directiva 2000/39/CE. Els límits d'exposició recomanats han estat publicats per l'Institut Nacional de Seguretat i Higiene en el Treball (INSHT). Els límits d'exposició professional a agents químics només esdevenen legalment vinculants quan són aplicats com a ordres o instruccions específiques per la Inspecció de Treball o altres autoritats rellevants. Una informació més detallada del risc associat als dissolvents es troba a l'annex E.

A.1.3. *Dissolvents en els residus*

La legislació rellevant per a residus es troba a la Llei 15/2003, de 13 de juny, que modifica la Llei 6/1993, de 15 de juliol, reguladora dels residus; al Decret 92/1999, de 6 d'abril, que modifica el Decret 34/1996, de 9 de gener, pel qual s'aprova el Catàleg de Residus de Catalunya; a la Llei 11/2000, de 13 de novembre, que regula la incineració de residus; i al Reial decret 952/1997, disposició addicional segona, en què es demana l'elaboració d'un estudi de minimització de residus perillosos.

A.1.4. *Dissolvents en les emissions a l'aigua*

Encara que la solubilitat dels dissolvents hidrocarburs clorats és baixa, són prou solubles per contaminar les aigües en el cas d'abocaments, vessaments o alguna altra forma de contacte de l'aigua amb aquests dissolvents. El Programa de sanejament d'aigües residuals industrials (PSARI 2003)[76], tenint en compte diversos requeriments, va fixar com a límits d'emissió en funció del medi receptor:

---

[75] Els dissolvents van ser l'objecte de la Directiva 73/173/CEE, modificada per la Directiva 80/781/CEE i per la Directiva 82/473/CEE. També les pintures havien estat l'objecte de la Directiva 77/728/CEE, modificada per la Directiva 83/265/CEE, i després per la Directiva 86/508/CEE.

[76] Agència Catalana de l'Aigua. Programa de sanejament d'aigües residuals industrials (PSARI 2003), març de 2003.

- Per al tricloroetilè i el percloroetilè, 200 µg/L en el cas d'abocaments a la llera o al mar, i 400 µg/L en el cas d'abocaments al sistema.
- Per al triclorobenzè, 100 µg/L en el cas d'abocaments a la llera o al mar, i 200 µg/L en el cas d'abocaments al sistema.

A.1.5. *Protecció de la capa d'ozó estratosfèric: el Protocol de Montreal*

El Protocol de Montreal es va signar l'any 1987, i va ser ratificat per Espanya el desembre de 1988, i ampliat l'any 1990, amb l'objectiu de protegir la capa d'ozó estratosfèric. Els objectius immediats del Protocol han estat l'eliminació a curt termini d'un grup de substàncies químiques, dites de Classe I, que inclouen els clorofluorocarbons (CFC), els halons, el tetraclorur de carboni i l'1,1,1-tricloroetà (també conegut per metilcloroform). Un objectiu a mig termini és l'eliminació de les substàncies de Classe II, que inclouen els hidroclorofluorocarbons, sense incidència en el camp dels dissolvents, adoptats com uns substituts transicionals per als CFC.

L'1,1,1-tricloroetà, que es preveia el substitut més favorable del tricloroetilè per algunes de les seves propietats, va quedar descartat per problemes ambientals globals sobre la destrucció de la capa d'ozó, com també va passar amb el freó (CFC-113), emprat en la neteja de precisió d'instruments i components electrònics.

A.1.6. *Limitacions en les emissions de COV*

La Directiva 1999/13/CE sobre limitacions d'emissions de compostos orgànics volàtils (en endavant, COV), degudes a l'ús de dissolvents en determinades activitats, ha estat transposada a l'àmbit estatal pel Reial decret 117/2003, de 31 de gener, i publicada al BOE núm. 33/2003 de 7.2.2003.

L'objectiu que es vol aconseguir és evitar o, quan això no sigui possible, reduir els efectes directes i indirectes de les emissions de COV sobre el medi ambient i la salut de les persones.

Els COV són precursors de la formació de l'ozó troposfèric, format primàriament per reaccions fotolítiques en què intervenen els òxids de nitrogen, amb formació intermèdia de radicals d'oxigen i generació de radicals oxhidril molt reactius. Un complicat sistema de reaccions transforma els COV i forma derivats ambientalment contaminants, com ara aldehids, peroxiacetil nitrats, àcid nítric, etc.

L'exposició a l'ozó, un potent oxidant, té efectes sobre la salut i el medi ambient, ja que causa dificultats respiratòries en poblacions sensibles i danys a la vegetació i els ecosistemes (OMS, 1996). L'ozó de la troposfera, un gas amb efecte d'hivernacle, també té certa rellevància per al canvi climàtic.

L'aplicació del Reial decret 117/2003 és immediata a la seva publicació per a les noves instal·lacions que tinguin un consum de dissolvent per damunt dels valors llindars establerts. Aquestes instal·lacions hauran de limitar les seves emissions per arribar als valors establerts.

Una disposició transitòria del Reial decret 117/2003 permet prolongar l'adaptació de les instal·lacions existents fins al 31 d'octubre de 2007.

Per garantir el control de les activitats emissores de COV, la Directiva 1999/13/CE estava supeditada a la prèvia transposició de la Directiva 96/61/CE de prevenció i control integrats de la contaminació. Aquesta s'aplica a Catalunya mitjançant el Decret 143/2003, de 10 de juny, de modificació del Decret 136/1999, de 18 de maig, pel qual s'aprova el Reglament general de desplegament de la Llei 3/1998, de 27 de febrer, de la intervenció integral de l'Administració ambiental, i se n'adapten els annexos. És d'aplicació a l'Estat espanyol per la Llei 16/2002, d'1 de juny (RCL 2002, 1664), i la llicència mitjançant la Llei 3/1998 i el Decret 136/1999. Aquestes disposicions sotmeten a autorització ambiental integrada determinades activitats detallades en els annexos corresponents, que inclouen, entre d'altres, les instal·lacions de tractament de superfícies de materials, objectes o productes que utilitzen dissolvents orgànics, amb una capacitat de consum de més de 150 kg de dissolvent per hora o més de 200 tones l'any.

La Directiva 2001/81/CE, sobre sostres d'emissions estatals per a certs contaminants atmosfèrics, estableix sostres d'emissions, que inclouen els COV, que cal aconseguir el 2010 com a part de l'estratègia integrada europea per combatre l'acidificació i el nivell troposfèric d'ozó, encara que no estableix límits d'emissions des de fonts específiques. Correspon als estats membres imposar límits a certes categories de productes, que, per tant, poden diferir d'estat a estat.

Com que les emissions de COV d'un estat membre podrien afectar la qualitat atmosfèrica d'un altre estat membre, la Directiva 2004/42/CE estableix limitacions d'emissions de COV degudes a l'ús de dissolvents orgànics en certes pintures i vernissos i productes en la renovació de l'acabat de vehicles, i modifica amb aquesta finalitat la Directiva 1999/13/CE.

Segons especifica la Directiva 1999/13/CE i el corresponent Reial decret 117/2003, els seus requeriments són específicament d'aplicació als sectors següents:

1. Recobriment amb adhesius.
2. Processos de recobriments (recobriments de vehicles).
3. Recobriments de bobines.
4. Neteja en sec.
5. Fabricació de calçat.
6. Fabricació de recobriments, vernissos i tintes.
7. Fabricació de productes farmacèutics.
8. Impremta.
9. Conversió de cautxú natural o sintètic.
10. Neteja de superfícies.
11. Extracció i refinatge d'oli i greix vegetal.
12. Renovació de l'acabat de vehicles.
13. Impregnació de fibres de fusta.
14. Laminació de fusta i plàstic.
15. Recobriment del filferro de les bobines.

Annex B. Pla de gestió dels dissolvents

B.1. Definicions

El Reial decret 117/2003, que incorpora la Directiva 1999/13/CE, defineix una sèrie de conceptes per a l'aplicació del Decret. També determina que el control del compliment dels valors límits i requisits es podrà fer mitjançant els **plans de gestió de dissolvents,** per a la realització del qual es donen orientacions en l'Annex IV de l'esmentat Reial decret. Algunes d'aquestes definicions són:

- **Consum:** es defineix com la quantitat total de dissolvents orgànics utilitzats en una instal·lació dins d'un any natural o qualsevol altre període de dotze mesos, excepte els compostos orgànics volàtils recuperats per a la seva posterior reutilització.
- **Entrada:** es defineix com la quantitat de dissolvents orgànics aïllats o integrats en els preparats utilitzats en desenvolupar una activitat, inclosos els dissolvents reciclats dins o fora de la instal·lació, que es comptabilitzen cada vegada que s'utilitzen per desenvolupar l'activitat. En l'annex IV, l'entrada (I) se subdivideix en:
  - **I1:** quantitat de dissolvents orgànics o la seva quantitat en preparats adquirits utilitzats com a matèria primera en el procés durant el període al llarg del qual es calcula el balanç de massa.
  - **I2:** quantitat de dissolvents orgànics o la seva quantitat en preparats recuperats i reutilitzats com a entrada de dissolvents en el procés (es compta com a dissolvent reciclat cada vegada que s'utilitza per realitzar l'activitat).
- **Reutilització:** és tota utilització de dissolvents orgànics recuperats d'una instal·lació amb qualsevol fi tècnic o comercial, inclosa la seva utilització com a combustible, i exclosa la seva eliminació definitiva com a residu.
- **Emissions (E):** és tota descàrrega al medi ambient de COV procedents d'una instal·lació.
- **Emissions difuses (F):** és tota emissió, no continguda en els gasos residuals, de compostos orgànics volàtils a l'aire, el sòl o l'aigua, així com, excepte per indicació contrària en l'annex II, dels dissolvents continguts en qualsevol producte. Queden incloses les emissions no capturades alliberades a l'ambient exterior a través de les finestres, les portes, els respiradors i obertures similars.
- **Gasos residuals:** tota descàrrega gasosa final a l'aire que contingui COV o altres contaminants procedents d'una xemeneia o un equip de reducció.
- **Sortida de dissolvents orgànics (O)** definida a l'annex IV per la seva composició:
  - **O1:** emissions en gasos residuals.
  - **O2:** dissolvents orgànics perduts en l'aigua, i en cas que sigui necessari tenint en compte el tractament de l'aigua residual en calcular O5.

– **O3:** quantitat de dissolvents orgànics que romanen com a contaminació o residu en la sortida de productes del procés.
– **O4:** emissions no capturades de dissolvents orgànics a l'aire. Aquí s'inclou la ventilació general de les sales quan s'allibera aire a l'entorn exterior a través de les finestres, les portes, els respiradors i obertures similars.
– **O5:** dissolvents orgànics o compostos orgànics perduts per reaccions químiques o físiques. S'inclouen, per exemple, els que es destrueixen per incineració o altres tractaments de gasos residuals o aigües residuals, o es capten, com per adsorció, en la mesura que no es comptabilitzen com a O6, O7 o O8.
– **O6:** dissolvents orgànics continguts en els residus recollits.
– **O7:** dissolvents orgànics o dissolvents orgànics continguts en preparats, venuts com a preparats comercials.
– **O8:** dissolvents orgànics continguts en preparats recuperats per a la seva reutilització en la mesura que no es comptabilitzen com a O7.
– **O9:** dissolvents orgànics alliberats per altres vies.

B.2. Exemple de càlcul

Una instal·lació de neteja de superfícies metàl·liques que treballa 1.800 hores/any, compra 8.000 kg/any de dissolvents clorats (etiquetats R45) —activitat de l'epígraf 4 de l'annex II del Reial decret 117/2003—. Recupera per destil·lació 72.000 kg/any de dissolvents. De cues de la destil·lació surten 4.000 kg/any de residus, dels quals 1.800 kg són dissolvent encara recuperable al 90%, i 1.000 kg són sòlids. Els sòlids més el 10% no recuperat s'envien a incineració. Aquesta fracció de cues s'envia com a preparats recuperats. Els gasos de ventilació de la nau s'emeten a l'atmosfera mitjançant un extractor de 6.000 m^3/h de capacitat, amb una concentració de dissolvent de 2 mg/m^3 (el límit d'emissió, d'acord amb l'epígraf 4 de l'annex II del Reial decret 117/2003, és de 20 mg (dis.)/Nm^3).

Per determinar com el Reial decret (Directiva de COV) afecta la instal·lació es poden fer els càlculs següents:

Entrades (I)/any = 8.000 (I1) + 72.000 (I2) kg/any = 80.000 (I) kg/any = 44,44 kg/h (sobre una base de 1.800 hores/any)

Emissions (O1) en gasos emesos = 0,012 kg/h = 21,6 kg/any

Dissolvent (O8) recuperable = 1.800 kg/any x 0,9 = 1.620 kg/any = 0,9 kg/h

Dissolvent (O6) a incineració = 180 kg/any = 0,1 kg/h

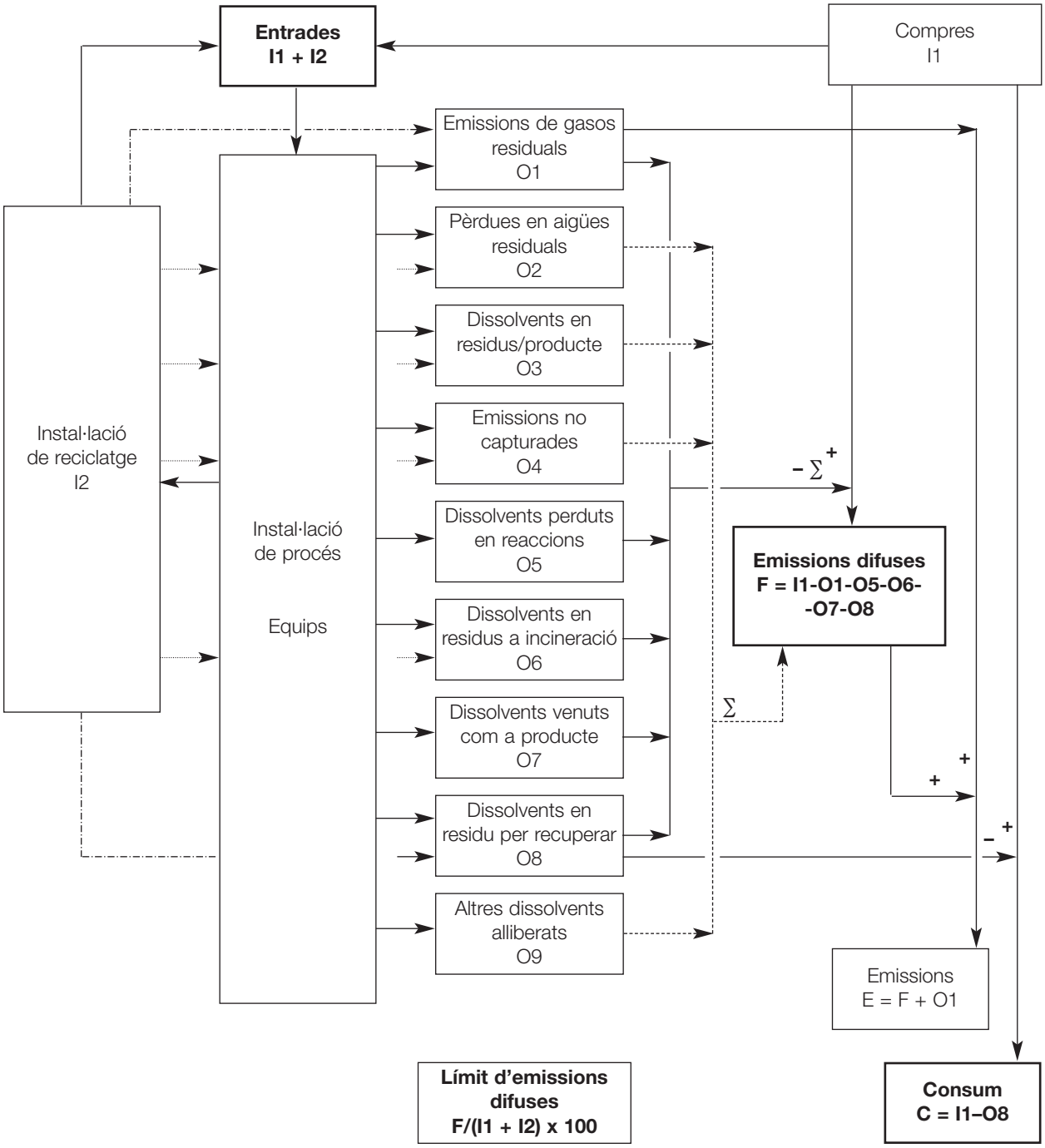
Consum C = I1 – O8 = 8.000 – 1.620 = 6.380 kg/any (superior al llindar de 5 t/any indicat a l'epígraf 4 de l'annex II del Reial decret 117/2003)

Emissions difuses F = I1 – O1 – O6 – O8 = 8.000 – 21,6 – 180 – 1.620 = 6.178,4 kg/any (superior a 1 tona/any)

D'acord amb l'epígraf 4 de l'annex II del Reial decret 117/2003 el valor d'emissió difusa, per a consums superiors a 5 t/any, ha de ser com a màxim del 10% respecte a l'entrada de dissolvent. En aquest exemple tindríem:

Valor d'emissió difusa F/(I1+I2) x 100 = 6.178,4/(80.000) x 100 = 7,72% (<del 10%).

Balanç de consums i emissions



Annex C. Propietats dels dissolvents

C.1. Introducció

Els aplicadors de dissolvents busquen l'eficàcia del procés, però també minimitzar-ne els riscos. La selecció del dissolvent més apropiat per a una nova aplicació o bé per substituir un dissolvent en ús ha de tenir en compte simultàniament diverses propietats, com poden ser el poder dissolvent, la toxicitat, la velocitat d'evaporació, i la inflamabilitat, entre altres. Un dissolvent pot ser adequat pel que fa a la propietat més desitjada però presentar més o menys inconvenients en les altres propietats. Per tant, en el procés de selecció s'ha de considerar cada una d'aquestes propietats de forma independent.

També s'ha de considerar en el procés de selecció com influeixen aquestes propietats, no solament en l'objectiu principal que es vol acomplir amb l'aplicació del dissolvent, sinó també en tot el cicle d'ús, que inclou, a més de l'activitat principal, el transport i emmagatzematge, els processos de recuperació i reciclatge del dissolvent, el tractament dels corrents residuals i la disposició final dels corrents que ja no es poden tractar.

S'han proposat algunes metodologies per poder comparar entre diferents dissolvents que poden ajudar en una selecció preliminar de candidats. Una versió de la metodologia més acceptada s'ha descrit en l'apartat 3.2. Per endegar aquesta o qualsevol altra aproximació al procés de selecció cal conèixer bé les propietats més rellevants. Després de la primera selecció s'han de fer avaluacions amb més profunditat de les diferents opcions. En l'aplicació de criteris experts poden ser de gran ajuda els subministradors de dissolvents, gairebé imprescindibles quan es tracta de mescles complexes per a aplicacions específiques.

En aquest annex es donen les referències de bases de dades a les quals es pot accedir per obtenir més informació de propietats rellevants i es descriuen diverses propietats bàsiques dels dissolvents que poden influir en el procés de selecció. Molts dels valors de les propietats es troben en els manuals de primera referència[77] i en publicacions especialitza-

[77] WYPYCH, G. I. *Handbook of Solvents*. Ontario: Chem. Tec. Pub., 2001.
STOYE, D. *Solvents*. A: *ULLMAN's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 6a ed. Wiley-VCH, vol. 33; p. 509-581.
SMALLWOOD, I. M. *Solvent Recovery Handbook*. 2a ed. Oxford: Blackwell Science, CRC Press, 2002.
Handbook of Chemistry and Physics. 40a ed. Chemical Rubber Publishing Co.
PERRY, R. H.; GREEN, D. W. *Chemical Engineers Handbook*. McGrawHill, 1999.

des. Quan no es troben tabulades, es poden obtenir per correlació o predir per diferents mètodes[78].

En l'annex E s'han tabulat algunes d'aquestes propietats per tal de facilitar una primera aproximació al procés de selecció. La majoria de les dades s'han obtingut de les Fitxes Internacionals de Seguretat Química (FISQ/*ICSC*).

Finalment, són els subministradors els que poden completar la informació necessària, especialment si es tracta de mescles de les quals en coneixen la composició, les influències d'uns components sobre els altres, i les sinèrgies aconseguides.

C.2. Bases de dades de dissolvents

Per obtenir informació de les propietats dels dissolvents, una forma d'accés ràpid a revisions internacionals sobre substàncies químiques és entrar al web de l'International Programme on Chemical Safety (IPCS) http://www.inchem.org/.

La documentació específica sobre els límits d'exposició professional per a agents químics, adoptats per l'Institut Nacional de Seguretat i Higiene en el Treball (INSHT), es poden consultar al seu web http://www.mtas.es/insht/. Les dues referències d'Internet donen accés a les Fitxes de Seguretat (International Chemical Safety Cards).

En el cas europeu, l'organisme actiu és l'Agència Europea de Seguretat i Higiene en el Treball, http://europe.osha.eu.int/. També es pot accedir a la base de dades de la corresponent institució americana, el National Institute for Occupational Safety and Health, http://www.cdc.gov/niosh/.

Com a base de dades per a consultes més específiques sobre dissolvents, es pot accedir al web del programa de la USEPA, Envirosense, per via d'alguna de les seves extensions: Integrated Solvent Substitution Data System (ISSDS), http://es.epa.gov/ssds/hssds.html; o Sage (Solvent Alternatives Guide), http://es.epa.gov/ssds/sage.html.

C.3. Número d'identificació

C.3.1. *Número CAS*

Aquest número és l'assignat pel Chemical Abstracts Service (CAS). El número permet la identificació ràpida d'una substància, i diferenciar-la d'una altra substància quan tenen formulacions o noms sinònims. El número CAS sol acompanyar qualsevol altra designació específica de les moltes que es troben.

[78] Reid, R. C., Prausnitz, J. M. [et al.] *The Properties of Gases and Liquids*. 4a ed. Nova York: McGraw-Hill, 1987.

C.3.2. *Número ICSC*

És el número de codi assignat als agents químics en les Fitxes Internacionals de Seguretat Química (FISQ/*ICSC*). Les fitxes tenen com a objectiu principal informar sobre les condicions d'higiene i seguretat per a la protecció dels treballadors[79].

C.4. Propietats fisicoquímiques

C.4.1. *Massa (pes) específica*

La massa (pes) específica és la massa (pes) corresponent a la unitat de volum (a la temperatura especificada) d'una substància determinada (kg/m^3). La massa (pes) específica de l'aigua a 4 ºC és igual a 1.000 kg/m^3.

C.4.2. *Densitat relativa (aigua = 1)*

Com a densitat ens referim a la massa (pes) específica (a la temperatura especificada) relativa a la massa (pes) específica de l'aigua a la temperatura de 4 ºC. Aquesta propietat indica si la substància sura o si s'enfonsa quan es posa en aigua. La diferència de densitats relatives entre dos dissolvents també és important en les separacions de fases immiscibles. La facilitat de separació millora en incrementar-se la diferència de densitats.

La majoria dels dissolvents tenen una densitat inferior a 1, però, per contra, els dissolvents hidrocarburs clorats tenen una densitat superior a 1. Aquesta darrera circumstància s'ha de tenir en compte tant en el disseny d'equips i dipòsits com en les manipulacions, per les sobrecàrregues potencials que es poden assolir, per exemple, quan s'emplenen bidons de 200 litres amb un percloroetilè de densitat 1,62.

C.4.3. *Punt d'ebullició*

El punt d'ebullició a pressió atmosfèrica determina la temperatura de canvi de la fase de líquid a vapor d'una substància química determinada. És una referència bàsica per determinar si una substància és volàtil, i també és una dada primària per a càlculs en processos de destil·lació. El punt d'ebullició s'ha utilitzat per definir els COV a la Directiva 2004/42/CE com a "tot compost orgànic que tingui un punt inicial d'ebullició inferior o igual a 250 ºC, mesurats a la pressió estàndard de 101,3 kPa".

[79] Reial decret 374/2001, de 6 d'abril, sobre la protecció de la salut i la seguretat dels treballadors contra els riscs relacionats amb els agents químics durant el treball.

C.4.4. *Pressió de vapor*

La pressió de vapor a una temperatura determinada és l'altra referència, conjuntament amb el punt d'ebullició, per determinar si una substància s'ha de considerar volàtil. La Directiva 1999/13/CE utilitza la pressió de vapor a 20 ºC per definir els COV.

Per a substàncies orgàniques, la pressió de vapor a una temperatura qualsevol, t (ºC), es pot estimar amb bona aproximació dins d'un rang limitat de temperatures, mitjançant l'equació d'Antoine o l'equació de Cox, ambdós basades en l'equació de Clausius-Clapeyron.

L'equació d'Antoine per calcular la pressió de vapor a la temperatura t (ºC) és:

$$\log p = A - \frac{B}{C + t}$$

on A, B i C són constants típiques de la substància química.

Taula C.1. Exemples de les constants d'Antoine[80] (*p* en mmHg, *t* en ºC)

Dissolvent	A	B	C	Regió on s'aplica, ºC
n-Hexà	6,91058	1.189,640	226,280	–30 a 170
Metanol	8,08097	1.582,271	239,726	15 a 84
Acetona	7,11714	1.210,595	229,664	–13 a 55
Acetat d'etil	7,10179	1.244,951	217,881	16 a 76

L'equació de Cox per calcular la pressió de vapor a la temperatura t (ºC) és:

$$\log p = A - \frac{B}{t + 230}$$

Els valors d'A i B també són valors típics de cada substància química, en general diferents dels de l'equació d'Antoine, encara que en les dues equacions el valor de B està relacionat amb la calor latent d'evaporació del dissolvent.

L'equació de Cox facilita el càlcul de la volatilitat relativa de dos dissolvents en processos de destil·lació:

$$\log \alpha = \log \frac{p_1}{p_2} = (A_1 - A_2) - \left(\frac{B_1 - B_2}{230 + t}\right)$$

[80] Perry, R. H.; Green, D. W. *Chemical Engineers Handbook*. McGrawHill, 1999.

C.4.5. *Punt de congelació*

Conèixer el punt de congelació és important per a aquells dissolvents que solidifiquen a temperatura ambient, especialment en climes freds, o quan se sotmeten a refredaments per causa del procés, com és el cas dels condensadors de recuperació de dissolvents en processos de destil·lació. Si hi ha possibilitat de congelació, els dipòsits d'emmagatzematge i tots aquells equips i canonades en els quals és possible el bloqueig de líquid entre dos elements d'intercepció (com a cas més general, per quedar tancats entre vàlvules) han de tenir previstos mitjans d'escalfament i protecció per a les sobrepressions quan el dissolvent s'expandeixi per congelació.

Una possibilitat a considerar, quan el dissolvent té una constant crioscòpica alta, és fer una petita addició d'un altre dissolvent que redueixi el punt de congelació.

Taula C.2. Alguns dissolvents que congelen a temperatura ambient

Dissolvent	Punt de congelació ºC	Constant crioscòpica
Ciclohexà	6,5	238
Benzè	5,5	50,4
Ciclohexanol	24	421
Fenol	42	68
Acetofenona	19,6	
1,4 dioxà	10,5	45,8
Nitrobenzè	5,7	68,5
Sulfolan	27,4	202
Dimetil sulfòxid	18,5	41

El fet que alguns dissolvents puguin passar a estat sòlid no exclou la perillositat per volatilitat. Poden tenir una pressió de vapor suficientment prou alta perquè estigui per damunt del nivell inferior d'explosivitat (LEL). Per exemple, el vapor de benzè a 0 ºC, en contacte amb el benzè congelat i sòlid, assoleix una concentració de 7.600 ppm, molt per damunt del seu LEL.

C.4.6. *Constant crioscòpica*

La constant crioscòpica es defineix com la disminució del punt de congelació d'una substància determinada, quan un mol d'una segona substància es dissol en 100 g de la primera substància.

C.4.7. *Coeficient de dilatació*

Quan hi poden haver canvis importants de temperatura, cal tenir en compte que els líquids orgànics tenen coeficients de dilatació molt superiors a l'aigua. En els recipients s'ha de deixar una part del volum buit per poder acceptar els canvis de volum.

La variació de la massa (pes) per unitat de volum amb la temperatura també s'ha de tenir present quan es fan mesures (o compres) de dissolvent per volum.

C.4.8. *Viscositat*

La viscositat varia considerablement amb els canvis de temperatura. El valor corresponent s'ha d'aplicar en tots els càlculs de processos influïts per la viscositat dels fluids (transvasaments, agitació, etc.). La viscositat també influeix en la dinàmica dels procesos de separació de fases (decantació, centrifugació, etc.) de mescles líquides immiscibles.

C.4.9. *Tensió superficial*

La tensió superficial té una importància particular en els processos de neteja, en els quals pot facilitar l'acció específica del dissolvent i dels additius. Per altra banda, pot crear problemes de formació d'espumes en certs processos, com ara la destil·lació, i dificultar les operacions.

C.4.10. *Miscibilitat amb aigua*

La miscibilitat entre líquids està relacionada amb la polaritat, i aquesta, amb la constant dielèctrica i el moment dipolar. L'aigua és una substància netament **polar** on les molècules estan molt associades en estat líquid. Per contra, els hidrocarburs són substàncies **no polars,** i com a tals no es mesclen amb l'aigua.

Primer s'empraven criteris qualitatius, com la sèrie de Rothmund[81], que està ordenada seguint la solubilitat decreixent del dissolvent en aigua:

Aigua > àcids grassos inferiors > glicols > amides > alcohols inferiors > amines inferiors > cetones inferiors > aldehids inferiors > èsters inferiors > nitrils > fenols > aldehids aromàtics > derivats nitrats > èters > halogenurs > hidrocarburs.

Una altra sèrie quantificada és la que compara la distribució de concentracions del dissolvent en l'aigua i en carbó actiu. Els dissolvents clorats són relativament els menys afins a l'aigua i més afins al carbó actiu, seguits en aquestes afinitats pels hidrocarburs aromàtics. En l'altre extrem es troben els alcohols inferiors.

---

[81] EWELL, R. H.; HARRISON, J. M.; BERG, L. *Azeotropic Distillation*. Ind Eng Chem 36 (1944), p. 871.

Un altre indicador quantitatiu molt utilitzat és el coeficient de repartiment entre octanol i aigua, el qual s'utilitza com una guia de la facilitat amb què una substància pot tenir un efecte biològic. El coeficient de repartiment octanol/aigua es defineix com la proporció de la concentració d'una substància en cada fase, després de repartir-se entre les dues fases d'octanol i aigua, i s'expressa per conveniència com **log P_{ow}**. És útil com a mitjà per pronosticar fenòmens com l'adsorció, la resposta biològica a una substància química, l'emmagatzematge lipídic, o la bioconcentració.

Els manuals solen donar la solubilitat de les substàncies en aigua, per exemple, en g/ml a 20 ºC. Encara que els hidrocarburs i dissolvents clorats es considerin insolubles en aigua, sempre hi queda una mínima quantitat detectable analíticament. La solubilitat del dissolvent en aigua, encara que sigui petita, és l'origen típic d'algunes contaminacions de sòls i d'aigües subterrànies per abocaments incorrectes d'aigües que han estat en contacte amb dissolvents.

Quan es troben dues fases, aigua i dissolvent no polar en contacte, en general la concentració d'aigua en dissolvent serà superior a la concentració de dissolvent en aigua. Si es vol purificar un dissolvent no polar que ha entrat en contacte amb aigua, s'haurà d'assecar (deshidratar físicament). Nivells d'uns 200 ppm d'aigua dissolta en un dissolvent (mesurables pel mètode de Karl Fischer) es poden aconseguir assecant el dissolvent amb tamisos moleculars.

C.4.11. *Solubilitat*[82]

Aquesta és una propietat fonamental per caracteritzar quantitativament la capacitat d'acció dels dissolvents. Pot interessar tant conèixer la solubilitat entre dissolvents diferents de l'aigua, com la seva capacitat potencial per dissoldre resines i polímers. El dissolvent té moltes més probabilitats de dissoldre una substància si els seus paràmetres de solubilitat són similars. A més, la solubilitat mútua entre dos dissolvents és el que determina la seva miscibilitat. En general, la solubilitat d'un dissolvent en un altre dissolvent creix amb la temperatura fins a arribar a la miscibilitat completa, en el que es coneix com la temperatura crítica de solubilitat.

Per quantificar la solubilitat es disposa de diferents alternatives. Hi ha el paràmetre de solubilitat de Hildebrand, que té una certa justificació teòrica, i dos assaigs empírics estàndard, el número de butanol de Kauri i el número M.

• Paràmetre de solubilitat de Hildebrand

Aquest paràmetre és una mesura de les forces atractives que actuen en un líquid, incloses les contribucions dispersives, dipolars i d'enllaços d'hidrogen, i està relacionat amb la calor latent molar d'evaporació i el volum molar del dissolvent. La relació simple entre aquestes dues propietats s'anomena pressió cohesiva o densitat d'energia cohesiva. El paràmetre de solubilitat,

---

[82] WYPYCH, G. I. *Handbook of Solvents*. Ontario: Chem. Tec. Pub., 2001.

BARTON, A. F. M. *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*. 2a ed. Boca Raton: CRC Press, 1991.

δ, és l'arrel quadrada de la pressió cohesiva. El paràmetre de solubilitat es resol en tres components que tenen en compte les forces de dispersió, les forces polars i els enllaços per ponts d'hidrogen:

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$$

Hildebrand va observar que dos dissolvents són miscibles si tenen valors numèrics del paràmetre similars a temperatura ambient. En general, els dissolvents són miscibles si la diferència entre els seus paràmetres és inferior a 4-6 unitats. En el cas d'enllaços fortament polars, el concepte té una aplicació limitada. A l'altra banda, alguns parells de dissolvents són miscibles malgrat que existeixen grans diferències en els seus paràmetres de solubilitat, com, per exemple:

Etanol – n-hexà	11,1
Aigua – acetona	27,4

El paràmetre de solubilitat també s'aplica per avaluar la interacció entre el dissolvent i un solut, particularment quan el solut és un polímer del qual es disposa del paràmetre de solubilitat corresponent.

• Test de butanol de Kauri

És un mètode empíric basat en la solubilitat de la goma natural en hidrocarburs. És una bona guia per estimar la solubilitat de resines en hidrocarburs i mescles del tipus destil·lats de petroli (*white spirits*). Té una bona correlació amb el paràmetre de Hildebrand.

• Número M[83]

De base empírica, desenvolupat seguint el criteri pràctic de la sèrie de Rothmund, és una bona guia per anticipar la miscibilitat en aplicacions dels dissolvents, com pot ser en la fabricació de pintures que necessiten una miscibilitat completa a temperatura ambient. Als dissolvents se'ls adjudica un número entre 0 i 32. La diferència entre els números propis de cada substància és un indicador de la miscibilitat, amb una diferència màxima de 15 com a indicador de bona miscibilitat en totes les proporcions a temperatura ambient (25 ºC). En alguns casos s'ha trobat immiscibilitat amb dissolvents als dos extrems de l'escala de lipofiliabilitat. Un número M dual en aquests casos indica, per al menor número, el límit de miscibilitat amb els de lipofiliabilitat més alta, i el contrari per al número més gran.

S'ha de tenir en compte que els valors indicatius són una guia de la miscibilitat. Tot i això, hi ha excepcions a les regles empíriques.

La solubilitat augmenta amb la temperatura i les regles s'han d'adaptar per a temperatures superiors a les de referència.

[83] GODFREY, N. B. *Solvent Selection via Miscibility Number*. Chemtech (juny de 1972); p. 359-363.

Taula C.3. Miscibilitat de dissolvents amb aigua (% en pes a 20 ºC)[84]

Dissolvent	Dissolvent en aigua	Aigua en dissolvent
Hexà	0,53	0,1
Toluè	0,035	0,05
p-Xilè	0,02	0,02
Diclorometà	2,0	0,16
1,1,1-Tricloroetà	0,44	0,05
Tricloroetilè	0,1	0,02
Tetracloroetilè	0,02	0,01
Metanol	∞	∞
Etanol	∞	∞
Propanol	∞	∞
Alcohol isopropílic	∞	∞
Butanol	7,5	19,7
Alcohol isobutílic	8,4	16,2
Ciclohexanol	3,6	3,6
Alcohol diacetona	∞	∞
Etilenglicol	∞	∞
Metil glicol	∞	∞
Etil glicol	∞	∞
Metoxipropanol	∞	∞
Dietil èter	6,9	1,2
Dibutil èter	0,3	0,2
Tetrahidrofurà	∞	∞
Dioxà	∞	∞
Acetona	∞	∞
Metil etil cetona	26,0	12,0
Metil isobutil cetona	2,0	2,4
Ciclohexanona	2,3	8,0
Acetat de metil	24,0	8,0
Acetat d'etil	6,1	3,3
Acetat d'isopropil	2,9	1,9
Carbonat de propilè	21,4	7,5
Acetat d'etilglicol	23,5	6,5
Dimetil formamida	∞	∞
Dimetil sulfòxid	∞	∞

[84] STOYE, D. *Solvents*. A: *ULLMAN's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 6a ed. Wiley-VCH, vol. 33; p. 541-542.

Taula C.4. Paràmetres de solubilitat d'alguns dissolvents[85]

Dissolvent	Paràmetre de Hildebrand δ (SI) $MPa^{1/2}$	Kauri butanol	Número M
n-Hexà	14,9	30	29
Ciclohexà	16,8	50	28
Acetat d'etil	18,1	88	19
Toluè	18,2	105	23
Tricloroetilè	19	130	20
Butanona (MEK)	19	132	17
Acetona	20	130	15,17
Diclorometà	20,3	136	20
n-Butanol	23,1	225	15
Dietilenglicol monometil èter	23,5	—	12
Etanol	26	—	14
Metanol	29,7	380	12

C.4.12. *Coeficients d'activitat*

Els coeficients d'activitat, γ, són necessaris per als càlculs dels processos de transferència de massa en les operacions de recuperació de dissolvents, per donar compte de les desviacions del comportament ideal de les substàncies. La fugacitat, f_i, d'un component *i* es defineix per a una substància pura en funció de l'energia lliure. En l'equilibri d'un líquid pur i el seu vapor, la fugacitat d'una substància és la mateixa en les dues fases, $f_v = f_L$. En el cas que es tracti d'un gas ideal, la fugacitat coincideix amb la pressió de vapor. Per a les substàncies reals, la pressió i la fugacitat són iguals quan la pressió tendeix a zero, $p \rightarrow 0$.

L'activitat, α, d'una substància es pot definir com la relació de la fugacitat d'un component *i*, en qualsevol estat, amb la seva fugacitat en estat estàndard, f^0. El significat del coeficient d'activitat, γ, és la desviació d'una solució del comportament ideal. És un factor de correcció que relaciona l'activitat, α_i, d'un dels components de la solució amb la seva fracció molar.

[85] Hildebrand, J. H. *The Solubility of Non-electrolytes.* Nova York: Reinhold, 1936.
Barton, A. F. M. *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters.* Boca Raton: CRC Press, 1983.
Smallwood, I. McN. *Solvent Recovery Handbook*. Nova York: McGraw-Hill, 1993.

Per tant:

$$\alpha_i = \gamma_i N_i$$

$$\gamma_i = \alpha_i / N_i = f_i / \left(f_i^0 N_i\right)$$

S'han proposat diverses formes per determinar els valors de γ, amb diferències apreciables en els resultats quan hi ha una gran desviació de la idealitat. Per això, es prefereix partir de la referència a solucions en què el component està molt diluït, γ^∞, condició que es dóna, ja sigui en contaminacions diluïdes d'aigües residuals, o bé per a un dels components en cap o fons de columna de destil·lació. γ^∞ és funció de la temperatura. Molts coeficients d'activitat per a sèries a dilució infinita estan publicats per Dechema, en general a 25 ºC. Quan aquests valors no estan disponibles en publicacions, es poden calcular pel sistema UNIFAC[86].

C.4.13. *Azeotropisme*

La formació d'azeòtrops té efectes importants en la destil·lació de dissolvents. Hi ha compilacions de dades de mescles binàries azeotròpiques, entre les quals destaquen les publicades per Dechema. Menys completes són les dades disponibles de sistemes ternaris.

C.4.14. *Constants de Henry*

La constant de Henry, H, s'aplica en els càlculs d'absorció de gasos en líquids. El seu valor es pot trobar en moltes referències bibliogràfiques per a solucions diluïdes de dissolvents en aigua, de comportament no ideal, en les quals H es pot expressar com una funció de la pressió de vapor del dissolvent pur a la temperatura d'operació.

$$H = \gamma^\infty p^0$$

C.4.15. *Coeficients de distribució (partició) en extracció líquid-líquid*

En la separació de dissolvents per extracció líquid-líquid, la distribució d'un tercer component entre dos fases líquides, A i B, immiscibles totalment o parcialment, s'expressa mitjançant un coeficient K, que és la relació de les concentracions en les dues fases presents:

$$K = \frac{c_a}{c_b}$$

---

[86] ASPENTECH. AES Simulation & optimization- Applied physical properties: http://www.aspentech.com.

CARLSON, E. C. *Don't Gamble with Physical Properties for Simulations*. Chem. Eng. Progress (octubre de 1996); p. 35-47.

Dortmund Data Bank Software Package: http://www.ddbst.de.

GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W. *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection.* Frankfurt: DECHEMA, 1977.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*. 4a ed. Nova York: McGraw-Hill, 1987.

C.4.16. *Límits d'olor*

Els límits olfactius d'una substància determinada són valors molt subjectius que varien d'individu a individu. A més, el sentit de l'olfacte arriba després d'un cert temps d'exposició a un nivell de saturació i s'habitua a l'olor percebuda, de manera que es perd la sensibilitat. Per tant, la seguretat no es pot basar en la percepció olfactiva. Tampoc no es pot associar la diferència de la intensitat d'olor que es pugui percebre entre dues substàncies presents a l'atmosfera amb les seves concentracions en aquesta atmosfera.

Els valors que se citen a la taula C.5 són concentracions que gairebé tothom pot detectar, però no necessàriament identificar amb la substància corresponent.

Per a alguns dissolvents que provoquen molèsties causades per l'olor a concentracions per sota dels valors de toxicitat, els valors guia[87] de l'Organització Mundial de la Salut pretenen protegir la població de les molèsties per olors.

Taula C.5. Valors guia per a olors basats en efectes sensorials o reaccions de molèstia, en mitjanes per a períodes de temps de 30 minuts

Substància	Llindar de detecció	Llindar de reconeixement	Valor guia
Disulfur de carboni	200 µg/m^3	—	20 µg/m^3
Tetracloroetilè	8 mg/m^3	24-32 mg/m^3	8 mg/m^3
Toluè	1 mg/m^3	10 mg/m^3	1 mg/m^3

Aquests valors estan basats en dades subministrades per grups d'experts i estudis de camp. Sovint no és possible fer determinacions per mètodes analítics perquè les concentracions són molt baixes, i freqüentment es tracta de la percepció de mescles complexes de substàncies de les quals és difícil fer identificacions individualitzades.

Sovint hi ha conflicte amb la detecció d'olors que s'interpreten com una exposició potencialment perillosa. Per això, en les formulacions de mescles d'ús domèstic s'evita la presència de substàncies conflictives. Als abocaments d'aigües residuals freqüentment es poden detectar olors que provenen de la presència d'impureses (que poden estar presents conjuntament amb el sulfur d'hidrogen, el qual es detecta a un nivell tan baix com 0,2-2 µg/m^3), o que són resultat de degradacions biològiques.

[87] OMS/WHO. *Air Quality Guidelines for Europe.* WHO Regional Publications, European Series, núm. 91 (2000).

Annex D. Anàlisi de riscos

D.1. Introducció

L'ús de dissolvents implica diverses formes de risc. Les propietats químiques dels dissolvents poden afectar de forma directa el medi ambient, ja sigui per destrucció de la capa d'ozó estratosfèric, o bé per la formació d'ozó troposfèric; i per via d'aquestes interferències amb el medi natural poden afectar de forma indirecta la salut de les persones. Per les seves característiques energètiques poden causar de danys a persones i propietats. I quan són agents tòxics, poden afectar les persones per exposició directa, principalment per inhalació.

D.2. Riscos que afecten la qualitat ambiental

D.2.1. *Capacitat de destrucció de la capa d'ozó*

El Protocol de Montreal[88] sobre les substàncies que destrueixen la capa d'ozó (1987) va identificar les principals substàncies químiques implicades en la destrucció. La seva capacitat destructora, o valor ODP, es mesura en relació amb el CFC-11 de valor ODP = 1. Inclou els dissolvents CFC-113 (ODP = 0,8), el tetraclorur de carboni (ODP = 1,1) i el metil cloroform o tricloroetà (ODP = 0,1) per als quals es van fixar requeriments de reduccions en producció i consum del 100% els anys 2000, 2000 i 2005 respectivament. Les substàncies químiques rellevants estan identificades per la frase de risc següent:

R59 Perillós per a la capa d'ozó

D.2.2. *Reactivitat fotoquímica: Potencial de formació d'ozó fotoquímic*

La reactivitat fotoquímica d'un COV es mesura a Europa per un índex del potencial de formació fotoquímic (POCP = Photochemical Ozone Creation Potential)[89]. Aquesta escala (POCP) és

[88] Protocol de Montreal, setembre de 1987. United Nations Environment Programme/Handbook for the Montreal Protocol on Substances that Deplet the Ozone layer/Ozone Secretariat/maig de 1991, Appendices A&B.

[89] Als EUA es compara la reactivitat mitjançant l'índex MIR (*Maximum Incremental Reactivity*).

arbitrària, basada en un valor 100 de l'etilè, i un valor 0 per a les substàncies orgàniques molt estables. Es pot interpretar com una mesura de la capacitat per intervenir en la química de formació d'ozó, a nivell troposfèric. Amb valors alts de POCP es troben els hidrocarburs aromàtics amb cadenes laterals de grups metil, com els xilens i el trimetil benzè.

Taula D.1. Alguns valors significatius de paràmetres de qualitat ambiental (POCP Etilè = 100)

	POCP[90]	ODP
CFC-113		0,8
1,1,1-Tricloroetà	0,1	0,15
Tetraclorur de carboni		1,04
Diclorometà	0,9	>0,05
Etilè	100	
Cloroform	1	≈0
Percloroetilè	0,5	≈0
Tricloroetilè	6,6	≈0
Alcans (mitjana)	39,8	
Olefines (mitjana)	90,6	
Aromàtics (mitjana)	76,1	
HC halogenats (mitjana)	2,1	
Alcohols (mitjana)	19,6	
Cetones (mitjana)	32,6	
Aldehids (mitjana)	44,3	
Èsters (mitjana)	22,3	

D.3. Riscos associats a les propietats energètiques

D.3.1. *Inflamació i explosió*

La inflamació, o combustió per reacció amb l'oxigen de l'aire, d'una substància (o una mescla de substàncies) té lloc en determinades condicions de pressió i temperatura. A una pressió de-

[90] HEIJUNGS, R. (ed.) *Environmental Life Cycle Assessment of Products, Guide*. Leiden: Centrum voor Milieukunde, octubre de 1992.

DERWENT, R. G.; JENKIN, M. E.; SAUNDERS, S. M. *Atmospheric Environment*. 30(2) (1996); p. 181-199.

terminada, cal una certa temperatura i una certa proporció d'aire per produir la flama en la fase vapor. L'explosió correspon a una combustió amb expansió violenta deguda a la ràpida velocitat de reacció de les substàncies.

La inflamabilitat és un indicador de la facilitat que presenta un gas, líquid o sòlid per inflamar-se, i de la rapidesa amb què, una vegada encès, es disseminen les flames. La inflamabilitat és un dels principals riscos associats amb els dissolvents industrials, especialment si està associada amb un baix punt d'ebullició. Conjuntament, aquestes dues característiques determinen les frases de risc R10, R11 i R12[91].

Els criteris europeus per assignar frases de risc a la inflamabilitat són els següents:

R12	Extremadament inflamable	Punt d'ebullició ≤ 35 ºC, i punt d'inflamabilitat < 0 ºC
R11	Altament inflamable	Punt d'inflamabilitat < 21 ºC i no és extremadament inflamable
R10	Líquid inflamable	21 ºC ≤ punt d'inflamabilitat ≤ 55 ºC

Per la seva pressió de vapor relativament alta, el risc d'inflamació és alt en la majoria de dissolvents. A més, en algunes operacions es formen boires de petites gotes que poden inflamar-se per sota del punt d'inflamabilitat, especialment quan s'empren tècniques d'esprai, per exemple, en el desgreixatge de peces metàl·liques, en què es formen gotetes de diàmetres entre 0,02 i 0,2 mm. També succeeix en condensacions incontrolades de vapors saturats, amb gotetes de diàmetre per sota dels 0,02 mm. La boira pot propagar qualsevol flama si hi ha suficient quantitat de dissolvent present. En condicions confinades pot conduir a una explosió.

D.3.2. *Punt d'inflamabilitat*

El punt d'inflamabilitat és la temperatura més baixa a la qual la concentració de vapors que s'origina a partir d'una substància (o mescla) és suficient per produir la deflagració quan la substància s'exposa a una flama o un punt calent, però insuficient per assegurar la propagació de la combustió en absència de la flama o el punt calent.

Són bastants els dissolvents que tenen punts d'inflamabilitat de l'ordre de la temperatura ambient. A 21 ºC s'hi inclouen, entre altres: pentà, èter de petroli, ciclohexà, benzè, toluè, disulfur de carboni, metanol, etanol, propanol, dietil èter, tetrahidrofurà, acetat d'etil, acetona, metil etil cetona, acetonitril, i piridina.

La combustió solament es manté i es propaga quan la concentració de la substància en la mescla gasosa que aporta l'oxigen (com a referència es pren l'aire) es troba dins d'un rang determinat.

[91] Directives europees 2001/59/CE i 1999/45/CE relatives a la classificació i preparació de substàncies perilloses.

D.3.3. *Interval d'inflamabilitat o d'explosivitat*

El límit inferior d'explosivitat (LEL) d'una substància correspon a la concentració percentual d'aquesta substància en mescla amb un comburent per sota de la qual no pot explotar. El límit superior d'explosió (UEL) correspon a la concentració de la substància per damunt de la qual l'explosió no pot tenir lloc, a causa de l'insuficient presència d'oxigen. Habitualment el comburent és l'aire i aquests són els valors que usualment es troben tabulats. Les condicions varien quan varia la pressió, o varia la proporció d'oxigen i nitrogen. Aquest és el cas, per exemple, de la inertització amb nitrogen de la fase vapor de dipòsits d'emmagatzematge de dissolvents, que es presenta en una proporció oxigen/ nitrogen diferent a la de l'aire. A l'interval d'explosivitat (LEL-UEL) també se li diu interval d'inflamabilitat (LIL-UIL).

La taula B.1 mostra els punts i límits corresponents a diversos dissolvents purs en aire. Com més gran és el rang, més augmenta la probabilitat del risc. El dietil èter té un interval que va d'1,7% fins a 49%, mentre que el del tricloroetilè solament va de 8% a 10,5%. Així, l'èter presenta un risc molt més gran que el tricloroetilè des d'aquest punt de vista.

Taula D.2. Propietats energètiques d'alguns dissolvents

Dissolvent	Punt d'inflamabilitat ºC	Temperatura d'autoignició ºC	Límits d'explosió	
			Inferior % LEL	Superior % UEL
n-Hexà	–22	240	1,1	7,5
Ciclohexà	–18	260	1,3	8,4
Benzè	–11	500	1,2	8
Toluè	4	480	1,1	7,1
Metanol	12	385	6,0	36
Etanol	13	385	3,3	19
Dietil èter	–45	180	1,7	49
Disopropil èter	–17	443	1,4	8
Dioxà	12	180	2	22
Acetona	–18	465	2,2	13
Metil etil cetona	–9	505	1,8	11,5
Tetrahidrofurà	14,5	321	2	11,8
Disulfur de carboni	–30	90	1	50

Els vapors dels dissolvents s'han de mantenir per sota dels límits inferiors d'explosió, i cal treballant, sempre que sigui possible, almenys de 15 a 20 ºC per sota del punt d'inflamabilitat, i assegurar una ventilació adequada de manera que els vapors estiguin diluïts a un nivell per sota del 25% del LEL. La ventilació és especialment important quan no es pot evitar treballar per damunt del punt d'inflamabilitat. Alhora, cal aplicar Bones Pràctiques ambientals[92].

D.3.4. *Temperatura d'autoignició*

La temperatura d'autoignició és la temperatura més baixa a la qual un material s'encén espontàniament en contacte amb l'aire, i a la qual la combustió continua sense necessitat d'una font exterior d'ignició. Els dissolvents amb una baixa temperatura d'autoignició no s'han d'emmagatzemar prop de fonts de calor. També s'han de controlar especialment els possibles vessaments o fuites.

Com que es necessiten nivells d'energia molt petits per provocar la ignició, cal evitar fonts d'energia properes als dissolvents, incloent-hi flames, superfícies calentes, i guspires provinents d'impactes, fregaments, equips elèctrics o descàrregues electrostàtiques. Fins i tot una calculadora o un telèfon mòbil poden ser origen d'ignició.

Tenint en compte que les canonades de vapor d'aigua solen estar a temperatures d'entre 160 i 200 ºC, i les canonades d'olis tèrmics poden arribar a 300 ºC, es necessiten atencions especials en les operacions amb alguns dissolvents que tenen punts d'autoignició inferiors a aquestes temperatures. També és important tenir en compte la temperatura d'autoignició en la selecció de l'aparellatge elèctric que s'ha d'utilitzar en àrees on es poden donar mescles de vapor/aire dins l'interval d'explosivitat.

Entre els dissolvents més comuns, solament el disulfur de carboni s'ha de considerar particularment inestable. A causa del seu baix punt d'ignició, de 90 ºC, pot cremar espontàniament en l'aire per simple contacte amb un punt calent. A més, és especialment explosiu barrejat amb aire dins d'un rang molt ample, que va de LEL = 1,25% a UEL = 50%. Per aquest motiu, les instal·lacions en què s'utilitza disulfur de carboni requereixen un disseny especial.

D.3.5. *Poder calorífic/Calor de combustió*

Els dissolvents orgànics tenen un poder calorífic important, que permet la seva valorització energètica quan el nivell de complexitat de la contaminació no permet fer una recuperació raonable. Aquest és el cas, pel nivell de complexitat de la contaminació en general, dels fons de columna de destil·lació. L'interès de la recuperació energètica disminueix amb el nivell d'oxidació del compost, i seria mínim en el cas dels hidrocarburs altament halogenats.

---

[92] ESIG. *Save Working with Industrial Solvents: Flammability. A Safety Guide for Users*. Best Practice Guidelines núm. 4, 2003.

Taula D.3. Poder calorífic d'alguns dissolvents

Dissolvent	Poder calorífic superior MJ/kg
Hexà	–44,6
Toluè	–42,6
Metanol	–22,5
Etanol	–29,7
Acetat d'etil	–25
Acetona	–30,8
Metil etil cetona	–33,8
Diclorometà	–7,1
Tetracloroetilè	–4,9

D.3.6. *Calor latent d'evaporació*

Són necessaris en els càlculs de processos d'assecatge i de destil·lació d'assecatge tèrmic i de destil·lació.

D.3.7. *Velocitat d'evaporació*

El temps d'evaporació d'un dissolvent és una de les propietats més característiques dels dissolvents, encara que no té un valor fix. És evident que el temps d'evaporació depèn molt de les condicions en què es realitza, però es pot fer la comparació amb un dissolvent estàndard situat en les mateixes condicions. Hi ha dos dissolvents estàndard de comparació, extensament emprats: el dietil èter i l'acetat de butil.

D.3.8. *Conductivitat elèctrica*[93]

Es genera electricitat estàtica quan un dissolvent es mou en contacte amb una altra fase; particularment, quan els dissolvents són transvasats entre dos recipients. El risc d'explosió

[93] ESIG. *Save Working with Industrial Solvents: Flammability. A Safety Guide for Users*. Best Practice Guidelines núm. 4, 2003.

per l'electricitat estàtica està molt relacionat amb la seva conductivitat elèctrica. Una alta conductivitat, per damunt de 10^{-10} S/cm, o la seva inversa, una baixa resistivitat, facilita el desplaçament de la càrrega elèctrica. En general, hidrocarburs i èters tenen conductivitats baixes i són propensos a generar càrregues electrostàtiques. El disulfur de carboni té una conductivitat molt baixa combinada amb un ampli rang d'explosivitat, i representa un risc excepcional.

D.3.9. *Constant dielèctrica*

La constant dielèctrica és un indicador de la polaritat del dissolvent i, per tant, un indicador de la solubilitat d'una sal inorgànica en un dissolvent. La constant dielèctrica està relacionada amb la simetria de la molècula i el seu moment dipolar. El temps de relaxació, producte de la constant dielèctrica i la resistivitat (inversa de la conductivitat), és una mesura de la velocitat de degradació de la càrrega electrostàtica. Per tant, també s'ha de considerar un factor de risc.

D.4. Riscos associats a la reactivitat. Formació de peròxids

Algunes substàncies mostren una reactivitat alta en presència d'oxigen per formar altres compostos químics amb propietats diferents. Els dissolvents clorats poden hidrolitzar-se en presència d'aigua i formar clorur d'hidrogen corrosiu. Més important per evitar situacions de risc és tenir en compte que alguns dissolvents, especialment els èters, poden reaccionar amb l'oxigen de l'aire per formar peròxids inestables, els quals poden conduir a l'explosió violenta dels dissolvents durant operacions d'evaporació o destil·lació. Per a aquesta possibilitat la frase de risc corresponent és:

R19 Pot formar peròxids explosius

Quan s'obren contenidors d'èter cal posar-hi la data. Si no són emprats a curt termini, abans d'utilitzar-los cal realitzar un test de peròxids. Si el resultat és positiu, els peròxids es poden eliminar, ja sigui per tractament amb una solució aquosa acidulada de sulfat ferrós, per l'acció d'hidrur de liti i alumini, o bé fent passar el líquid a través d'una columna d'alúmina activada. Després de la seva purificació, el dissolvent lliure de peròxid s'ha d'emmagatzemar fora de la llum i sota atmosfera inerta. En petites quantitats es pot preservar amb trocets de sodi o, encara millor, amb tamisos moleculars.

La llista de dissolvents fàcilment peroxidables inclou el dietil èter, el diisopropil èter, el tetrahidrofurà, la tetralina, la decalina, el cumè, el dioxà, la metil isobutil cetona, i l'isobutil alcohol.

D.5. Riscos per a la salut

D.5.1. *Agents tòxics, cancerígens i mutàgens: Frases de risc*

La volatilitat dels dissolvents en facilita la ràpida evaporació, amb el risc d'originar concentracions importants del dissolvent en l'aire ambiental si no hi ha una ventilació apropiada. L'exposició, principalment per inhalació, condueix a una acumulació del dissolvent en diferents òrgans. Els dissolvents no polars, liposolubles, tenen afinitat pels teixits grassos i amb el temps poden acumular-se fins a concentracions perilloses. Altres actuen directament sobre els òrgans amb efectes que poden arribar a ser extrems.

L'article 5 del Decret 117/2003 fa una referència específica als COV classificats com a carcinògens, mutàgens o tòxics per a la reproducció i aplica límits d'emissions per aquells que tinguin assignades les frases de risc següents:

R40 Possibles efectes cancerígens
R45 Pot causar càncer
R46 Pot causar alteracions genètiques hereditàries
R49 Pot causar càncer per inhalació
R60 Pot perjudicar la fertilitat
R61 Risc durant l'embaràs d'efectes adversos per al fetus

Els riscos per a la salut no es limiten als anteriors. Per a les altres frases de risc R, a les quals es fa referència en les Fitxes de Seguretat, però que no s'esmenten en aquest Decret, cal adreçar-se al Reial decret 365/1995, de 10 de març, i les modificacions posteriors, sobre la notificació de substàncies noves i la classificació, l'envasament i l'etiquetatge de substàncies perilloses; i al Reial decret 255/2003, sobre preparats (barreges) derivats de les corresponents directives de la UE. En les Fitxes de Seguretat rellevants es poden trobar les frases de risc següents:

R20 Nociu per inhalació
R21 Nociu per contacte amb la pell
R22 Nociu per ingestió
R24 Tòxic per contacte amb la pell
R25 Tòxic per ingestió
R34 Provoca cremades
R35 Provoca cremades greus
R36 Irrita els ulls
R37 Irrita les vies respiratòries
R38 Irrita la pell
R39 Perill d'efectes irreversibles molt greus
R41 Risc de lesions oculars greus
R42 Possibilitat de sensibilització per inhalació
R43 Possibilitat de sensibilització per contacte amb la pell

R48 Risc d'efectes greus per a la salut en cas d'exposició prolongada
R62 Possible risc per la fertilitat
R63 Possible risc durant l'embaràs d'efectes adversos per al fetus
R65 Nociu; si s'ingereix pot causar danys pulmonars
R66 L'exposició repetida pot provocar sequedat i fragmentació de la pell
R67 La inhalació de vapors pot provocar somnolència i vertigen.

Addicionalment, es poden trobar en les Fitxes de Seguretat referències a les combinacions de frases de risc, R, i frases de prudència, S.

D.6. Riscos humans associats amb les propietats tòxiques dels dissolvents[94]

D.6.1. *Toxicitat*

Els efectes tòxics són el resultat d'una interacció adversa entre una substància xenobiòtica i un organisme viu o un ecosistema. La toxicitat d'una substància depèn de:

- la dosi, o quantitat introduïda en l'organisme;
- el caràcter acumulatiu de les dosis o dels seus efectes;
- la via de penetració;
- l'estat de salut general;
- la capacitat metabòlica de l'individu;
- la condició present del subjecte exposat (cansament, estrès, etc.);
- el temps d'exposició;
- la presència d'altres substàncies potenciadores dels efectes en l'organisme.

D.6.2. *Vies d'entrada de les substàncies tòxiques*

Les substàncies tòxiques poden entrar dins d'un organisme per tres vies principals: per inhalació, per via oral i per via cutània. S'hi pot afegir una via percutània, per ferides, com les fetes per talls amb vidres o punxades. Encara que aquest darrer tipus de via d'entrada d'intoxicació no és l'habitual, cal tenir present la seva possibilitat perquè necessiten un tractament immediat.

D.6.3. *Inhalació per via pulmonar*

El sistema respiratori permet la filtració d'uns milers de litres d'aire al dia, que per una jornada laboral de 8 hores poden anar des de 2.000 L, en el cas d'un treball sedentari, fins a 8.000 -

[94] Picot, A.; Grenouillet, P. *Safety in the Chemistry and Biochemistry Laboratory.* Nova York: VCH, 1995.

12.000 L en el cas d'un treball manual enèrgic. Quan es treballa amb dissolvents, el lloc de treball acostuma ser el principal indret d'exposició, i la inhalació és la via regular de penetració de substàncies tòxiques dins l'organisme.

En cas d'intoxicació, es pot avaluar amb certa facilitat el nivell d'exposició a què hom ha estat sotmès, però la quantitat total inhalada també depèn dels paràmetres respiratoris, les propietats fisicoquímiques de la substància inhalada, i en el cas d'aerosols i partícules, de les seves dimensions. Alguns dissolvents es poden difondre directament als òrgans receptors sense passar pel filtre del fetge, cosa que té com a conseqüència una toxicitat aguda incrementada.

D.6.4. *Via oral*

La intoxicació per via oral en l'activitat professional no és freqüent, a diferència del que passa en les activitats vitals, particularment en l'alimentació. Quan té lloc una intoxicació per via oral en el lloc de treball, pot ser a causa de problemes d'higiene dels treballadors, com ara menjar sense una neteja preliminar de les mans. L'acció de pipetejar o sifonar productes amb l'ajut de la succió bucal està suficientment reglamentada com perquè no es produeixi involuntàriament. Una possibilitat secundària és la regurgitació i l'empassada de substàncies inhalades. La via interna d'acció del tòxic és principalment el fetge, precisament perquè la seva funció és la inactivació i transformació del tòxic.

D.6.5. *Via transcutània*

La via transcutània és la segona forma més freqüent de penetració de substàncies tòxiques associada a l'activitat professional. L'absorció cutània és funció de les propietats fisicoquímiques de la substància i de la integritat de la pell. Els efectes poden ser locals (al·lèrgies, necrosis) o generals. Les substàncies poden ser absorbides ràpidament, actuar com a sensibilitzadores d'altres substàncies, o ser el vehicle d'altres substàncies que per si soles normalment no penetrarien la pell.

Els dissolvents orgànics són particularment tòxics potencials per la seva afinitat amb els greixos. Durant la seva manipulació, la primera prevenció per evitar l'entrada per via transcutània és utilitzar guants adequats.

D.7. Impactes de l'exposició a dissolvents tòxics

D.7.1. *Intoxicació aguda*

La intoxicació aguda està relacionada amb l'alta afinitat de certs dissolvents lipòfils amb els òrgans rics en lípids; afecta especialment el fetge, els ronyons i altres òrgans; i actua directament sense necessitat d'una biotransformació preliminar, amb els efectes principals següents:

- Neurotoxicitat, experimentada davant de molts dissolvents amb una fase excitatòria seguida d'una fase depressiva. En general, separar la persona intoxicada de la font en permet una reanimació ràpida.
- Cardiotoxicitat, més accentuada en persones amb problemes cardiovasculars i fumadors intensius.
- Efectes en la pell i les mucoses.

D.7.2. *Intoxicació a llarg termini*

El problema principal de l'exposició a llarg termini és que inicialment els efectes són molt difícils de detectar fins que necessiten atenció mèdica. L'exposició prolongada, fins i tot a concentracions baixes de dissolvents liposolubles, pot conduir a efectes irreversibles en nombrosos òrgans. El temps de manifestació dependrà de la capacitat de l'òrgan per transformar les substàncies xenobiòtiques.

D.7.3. *Efectes principals sobre l'organisme*

Els efectes dels dissolvents es fan particularment evidents sobre els òrgans següents:

- El sistema nerviós central, afectat per la majoria de dissolvents, encara que amb intensitats variables, entre els quals es troben el toluè, el tricloroetilè i el sulfur de carboni. Els efectes van des de síndromes psicoorgànics a desordres neurovegetatius i, fins i tot, a l'atrofia cerebral.
- El sistema nerviós perifèric, afectat principalment per l'acció de l'hexà, la metil etil cetona i el tricloroetilè. El metanol actua preferentment sobre el nervi òptic i pot arribar a produir ceguesa total.
- El fetge, que té cura de metabolitzar dissolvents liposolubles, i els ronyons, que tenen cura d'eliminar-los. Els dissolvents polihalogenats (tetraclorur de carboni, cloroform, etc.), el 2-nitropropà i la N,N-dimetilformamida produeixen serioses necrosis del fetge i nefritis.
- La pell i les mucoses, per contacte repetit de la pell i els ulls amb dissolvents halogenats, amines, amides, piridina, etc., que produeixen dermatitis, i èczemes en el cas d'algunes substàncies, com la trementina.
- La sang. Molts dissolvents nitrogenats (nitroalcans, nitrobenzè, anilina, N,N-dimetilanilina, etc.) són particularment riscosos perquè penetren fàcilment la pell, i transformen l'hemoglobina en metahemoglobina, que és incapaç de transportar l'oxigen.

També s'han observat mutacions cromosòmiques en els limfòcits de treballadors en contacte amb benzè, toluè, tricloroetilè, etc., encara que no s'ha determinat una correlació clara.

Cal dedicar una atenció especial al benzè, reconegut com a carcinogen en humans, el qual requereix, mai que sigui emprat, un control seriós. L'exposició repetida a dosis mínimes de benzè pot comportar danys irreversibles, començant per anèmia i fins i tot leucèmia.

Molts altres dissolvents s'han mostrat carcinogènics en animals, i, per tant, es consideren potencialment carcinogènics per als humans.

Alguns dissolvents, com ara el cloroform, s'han mostrat embriotòxics en animals, i s'ha observat que molts altres (toluè, xilens, benzè, etc.) retarden el creixement fetal. La metil etil cetona, la formamida i la N-metilformamida, i els metil i etil èters de l'etilenglicol són teratogènics en animals.

Taula D.4. Toxicitat dels principals dissolvents clorats[95]

Dissolvent	Organotoxicitat					Toxicitat general
	Sistema nerviós	Fetge	Ronyó	Cor	Pell i ulls	
Clorur de metilè CH_2Cl_2	++	—	—	+	+	Moderada
Cloroform $CHCl_3$	+++	++	+	+++	+	Alta
Tetraclorur de carboni CCl_4	+	+++	+++	++	+	Alta
1,2-Dicloroetà Cl CH_2CH_2Cl	++	++	+	—	+	Alta
1,1,1-Tricloroetà Cl_3CCH_3	+++	+	—	—	+	Baixa
1,1,2,2-Tetracloroetà Cl_2 $CHCHCl_2$	+++	+++	++	+	+	Alta
Pentacloroetà Cl_3CCHCl_2	+++	++	+	—	—	Alta
1,2-Dicloropropà $CH_3CHClCH_2Cl$	++	++	+	—	—	Moderada
1,2-Dicloroetilè Cl CH = CHCl	+++	+ —	+ —	+++	+	Alta
Tricloroetilè Cl_2C = CHCl	+++	+	+	+++	+	Moderada
Tetracloroetilè Cl_2C = CCl_2	+++	+	—	+	+	Moderada
Clorobenzè C_6H_5Cl	+++	+	+	—	+	Moderada

Organotoxicitat: + baixa; ++ moderada; +++ alta.

[95] PICOT, A.; GRENOUILLET, P. *Safety in the Chemistry and Biochemistry Laboratory.* Nova York: VCH Publishers, 1995.

D.8. Valors límit ambientals

D.8.1. *Exposició als dissolvents en el lloc de treball*

Molts treballadors arriben a respirar quantitats relativament importants en el decurs de la seva vida professional. Per això, la Unió Europea ha acordat algunes directives per imposar normes en les condicions mínimes d'higiene i seguretat dels treballadors, basant-se en l'article 118 A de l'Acta d'unificació de 1987. La Directiva 80/1107/CEE, de 27 de novembre de 1980, modificada per la Directiva de 16 de desembre de 1988, va establir els principis generals de reglamentació de la higiene i seguretat en l'ús dels agents físics, químics i biològics, que inclouen:

—l'obligació de respectar uns valors límit ambientals (VLA = TLVs, *Treshold Limit Values*) en el lloc de treball;

—fer mesures regulars de les àrees de treball seguint procediments estàndards;

—la vigilància de l'estat de salut dels treballadors exposats.

L'avaluació de l'exposició màxima permissible necessita una consideració tant de les propietats físiques dels dissolvents com de les activitats fisiològiques. Sovint l'exposició no és a un dissolvent aïllat sinó que cal tenir en compte l'exposició a diferents tòxics amb efectes sinèrgics. Per exemple, la neurotoxicitat de l'hexà està potenciada per la presència de la metil etil cetona.

Actualment, en el cas dels operaris que poden estar exposats als dissolvents, el marc legal es troba en el Reial decret 374/2001, transposició de la Directiva 98/24/CE, el qual remet als límits d'exposició de l'Institut Nacional de Seguretat i Higiene en el Treball (INSHT)[96]. Els empresaris han de complir aquests límits o demostrar que en fan servir uns altres que també protegeixen la salut dels treballadors.

D.8.2. *Valors límit ambientals (VLA=TLV)*

Els VLA (corresponents als *TLV Treshold Limit Values* en la terminologia de l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH) són valors de referència per a les concentracions de substàncies químiques en l'aire ambiental. Segons els coneixements actuals, es creu que a aquestes concentracions gairebé tots els treballadors poden estar-hi exposats repetidament, dia rere dia, al llarg de la seva vida laboral, sense patir efectes adversos per a la salut.

Són valors guia o valors recomanats que empren els higienistes professionals exclusivament per facilitar l'avaluació i el control en una indústria de risc potencial per a la salut en el lloc de treball. Se suposa que la via d'exposició és per inhalació. En certs casos hi pot haver una exposició cutània i aleshores s'assenyala específicament la via dèrmica.

[96] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT): http://www.mtas.es/insht/.

Substàncies químiques amb valors equivalents de VLA, és a dir, amb el mateix valor numèric, no tenen per què tenir efectes biològics o una potència biològica similars. També pot ser considerablement diferent el nivell de resposta biològica d'individus diferents a una mateixa concentració d'una determinada substància química. Hi ha molts factors de sensibilitat diferencial, com ara l'edat, l'ètnia, el sexe, els hàbits, l'alimentació, etc.

Per a l'exposició diària (ED) de 8 hores i 40 hores setmanals s'estableix un valor límit ambiental - exposició diària (VLA-ED), corresponent a les *TLV-TWA Time -Weighted Average*. També hi ha un valor límit ambiental - exposició de curta durada (VLA-EC), corresponent a les *TLV-C* sostre, que no s'ha de superar en cap moment, i que es comprova mesurant o prenent mostres durant els períodes de 15 minuts de màxima exposició. Durant les 8 hores del dia, també hi ha un valor *TLV-C Ceiling* que no s'ha de superar en cap moment.

D.8.3. *Valors límit biològics (VLB=BEI)*

Els VLB són valors de referència que representen els nivells més probables per als indicadors biològics (IB) (corresponents als *BEI*, *Biological Exposure Indices*, de la ACGIHT) associats a l'exposició global a les substàncies que actuen com a agents químics per inhalació sobre treballadors sans, sotmesos a una exposició professional d'una dosi de l'ordre de la VLA-ED, és a dir, de 8 hores diàries durant 5 dies a la setmana.

El control biològic s'ha de considerar complementari del control ambiental. Els indicadors biològics més comuns són els realitzats en mostres puntuals d'orina, referits a la concentració de creatinina, però també n'hi ha d'aire exhalat i de sang. Quan se supera el VLB corresponent no se'n dedueix directament una exposició excessiva, sinó que cal posar en marxa una investigació per trobar-ne una explicació i actuar en conseqüència.

D.8.4. *Agents químics cancerígens i mutàgens*

S'han assignat valors límit d'exposició a algunes substàncies classificades com a carcinogèniques de categoria 1 i 2, i com a mutagèniques de categoria 1 i 2, en l'annex I del Reial decret 363/1995, de 10 de març, i les modificacions posteriors. Aquest Decret també dóna informació sobre la toxicitat per a la reproducció de certes substàncies (TR1 i TR2). Els límits adoptats no garanteixen la protecció de la salut, sinó que són unes referències per adoptar mesures de protecció i control de l'ambient del lloc de treball.

A totes les substàncies classificades com a cancerígenes o mutàgenes, tinguin o no tinguin valors límit assignats, els és d'aplicació el Reial decret 665/1997, de 12 de maig, sobre la protecció dels treballadors contra els riscos relacionats amb l'exposició a agents cancerígens durant el treball; i el Reial decret 1124/2000, de 16 de juny, i 349/2003, de 21 de març, que el modifiquen.

D.8.5. *Agents químics sensibilitzants*

Són substàncies i preparats que per inhalació o penetració cutània poden ocasionar una reacció d'hipersensibilitat, produïda en la major part de casos mitjançant un mecanisme immunològic amb reacció al·lèrgica. La capacitat de produir sensibilització es contempla en la normativa amb les frases de risc següents:

R42 Possibilitat de sensibilització per inhalació
R43 Possibilitat de sensibilització per contacte amb la pell.

D.9. Substitucions preventives per motius toxicològics

Els dissolvents més perillosos han de ser eliminats i substituïts de forma general per altres de menys tòxics amb propietats similars.

Dels hidrocarburs saturats, solament l'hexà, després d'una exposició prolongada, afecta el sistema nerviós perifèric i provoca polineuritis a un nivell de gravetat que està en funció del temps d'exposició. En la majoria de les aplicacions l'hexà es pot substituir per altres hidrocarburs alcans alifàtics (pentà, heptà) o cíclics (ciclohexà, metilciclopentà). L'isooctà i la decalina han mostrat propietats nefrotòxiques en rates mascles.

El benzè, que té efectes selectius i acumulatius, sovint irreversibles, i és l'únic reconegut com a carcinogen, hauria de ser fàcilment substituïble per toluè o xilè, encara amb propietats neurotòxiques, especialment en exposicions de llarga durada; o per ciclohexà, que no sembla tenir propietats marcadament immunotòxiques. A més, el benzè, el toluè i el xilè són teratogènics, mentre que el ciclohexà no té els inconvenients dels aromàtics. També pot ser útil l'ús de mescles de dissolvents, com ara de ciclohexà i metil ciclohexà, amb les quals s'aconsegueixen propietats similars.

Tots els dissolvents clorats són neurotòxics i alguns afecten el cor o són hepatotòxics o nefrotòxics. L'estudi de la carcinogenicitat dels dissolvents clorats en humans no s'ha completat. En tot cas, es poden considerar carcinògens dèbils, de difícil substitució en moltes indústries, i que convé emprar amb precaucions higièniques.

De tots els alcohols, el metanol és el més perillós, i actua com a toxina acumulativa sobre el nervi òptic. Se'n desaconsella l'ús i, si pot ser, cal substituir-lo per l'etanol, molt menys neurotòxic, preferiblement diluït amb aigua per fer-lo no inflamable.

L'1,4-dioxà, a part de ser un irritant de la pell, els ulls i el tracte respiratori, té propietats hepatotòxiques i nefrotòxiques, i activitat carcinogènica potencial. Per tant, convé substituir-lo en molts dels seus múltiples usos. En síntesi orgànica pot ser substituït per altres èters, com ara el tetrahidrofurà, que no sembla tòxic.

Els èters de glicol i els seus acetats tenen característiques tòxiques variables en funció de la llargada de la cadena alquídica. L'etilenglicol i el dietilenglicol són particularment tòxics per ingestió i en alguns usos poden substituir-se pel propilenglicol menys tòxic. El monometil èter i

el monoetil èter de l'etilenglicol i del dietilenglicol tenen propietats tòxiques similars per a la sang, el sistema nerviós central i el sistema reproductiu, i poden ser substituïts pels propil i butil èters, que no presenten aquestes toxicitats. Els èters del propilenglicol són relativament no tòxics, i també es poden emprar en lloc dels èters corresponents de l'etilenglicol i del dietilenglicol. Els responsables dels efectes tòxics estan relacionats amb els principals metabòlits dels glicolèters: els àcids metoxiacètic i etoxiacètic.

Alguns dissolvents nitrogenats (nitroalcans, nitrobenzè, anilina, etc.) són tòxics per a la sang, mentre que altres (2-nitropropà, o-toluïdina) són carcinògens en animals. El 2-nitropropà es pot substituir per nitroalcans no tòxics (nitrometà, nitroetà, 1-nitropropà).

Les amides, com ara la formamida i l'acetamida, així com els seus derivats metilats, en general són hepatotòxics, i en el cas de les formamides, teratogènics en rates. La dimetilformamida també és un irritant que penetra fàcilment la pell, és hepatotòxica i potencialment carcinogènica. El millor substitut és la N-metil-2-pirrolidona, molt menys tòxica.

La triamida de l'àcid hexametilfosfòric (HMPT), un dissolvent excel·lent, és carcinogen potencial per inhalació en les rates a molt baixa concentració, però per les seves propietats solvolítiques específiques és de difícil substitució per altres dissolvents menys tòxics. Aquest també és el problema quan es busquen substituts al dioxà, les formamides o l'acetonitril.

D.10. Avaluació global dels dissolvents

D.10.1. *Metodologia del Grup Europeu de la Indústria dels Dissolvents (ESIG)*[97]

Aquesta metodologia no permet una quantificació completa del risc associat als dissolvents que permeti comparar el conjunt de característiques entre opcions de dissolvents. L'ESIG només dóna guies per a la gestió dels dissolvents, basades en l'exposició per inhalació[98] i la inflamabilitat[99], però no en dóna una valoració completa.

La metodologia per a l'exposició per inhalació es basa en els *COSHH Essentials (1999) UK Health and Safety Executive*, on s'han introduït alguns canvis per adaptar-la específicament als dissolvents.

La guia de seguretat davant de la inflamabilitat dóna una sèrie de recomanacions de disseny i ús, i facilita dades relacionades amb la gestió de dissolvents inflamables.

---

[97] European Solvents Industry (ESIG): http://www.esig.info/aboutus.php.

[98] ESIG. *Guide to Managing Solvent Exposure*. Best Practice Guidelines núm. 2.

[99] ESIG. *Safe Working with Industrial Solvents: Flammability. A safety guide for users*. Best Practice Guidelines núm. 4, 2003.

D.10.2. *Metodologia IRCHS (Indiana Relative Chemical Hazard Score)*[100]

L'objectiu de la metodologia IRCHS és desenvolupar un mètode fiable per quantificar el risc en l'ús dels productes químics. Aplicat als dissolvents, el mètode permet puntuar i comparar el risc total associat a l'ús dels dissolvents. El càlcul es basa en les següents equacions (normalitzades i ponderades), que s'apliquen individualment a cada substància:

Valor total de risc = ½ (Valor del risc per als treballadors + Valor del risc ambiental)

- Valor del risc per als treballadors = 1,15 (HVsalut x HVexposició) + 2 (HVseguretat)
  HVsalut = HVcrònica (que és la més gran de HVtòxica (TLV) o HVcàncer (ACGIH)) + HVaguda
  HVexposició = funció de la pressió de vapor a 25 ºC
  HVseguretat = (HVinflamabilitat + HVreactivitat + HVcorrossivitat)
- Valor del risc ambiental = (HVaigua + HVaire + HVsòl + HVglobal)/3,5

La metodologia està detallada al web de la Universitat Purdue (Indiana, EUA). Els valors corresponents s'han tabulat en l'annex E.

[100] Purdue University: http://www.ecn.purdue.edu/CMTI/IRCHS/.

Annex E

L'annex conté una selecció de propietats, extretes en la major part de les Fitxes Internacionals de Seguretat Química de l'Institut Nacional de Seguretat i Higiene en el Treball (INSHT), que es poden consultar al seu web: http://www.mtas.es/insht/ per a una informació més extensa. Les marcades amb asterisc (*) corresponen a fonts diverses.També en són una excepció els valors de risc (IRCHS) de la Universitat Purdue: http://www.ecn.purdue.edu/CMTI/IRCHS/.

Hidrocarburs

Dissolvent	Núm. CAS	Núm. ICSC	Altres noms	PROPIETATS FÍSIQUES						FRASES DE RISC (Unió Europea)					
				Punt d'ebullició (ºC)	Punt de fusió (ºC)	Densitat relativa (aigua=1)	Solubilitat en aigua (g/100ml a 20 ºC)	Pressió de vapor (kPa a 20 ºC)	Número M	R40	R45	R46	R49	R60	R61
n-Pentà	109-66-0	0534	Hidrur d'amil $C_5H_{12}/CH_3(CH_2)_3CH_3$	36	–129	0,63	No	56,8							
n+i-Pentà (excl, cicloP)	—			24-35	—	—	—	—	—						
Hexà	110-54-3	0279	n-Hexà C_6H_{14}	69	–95	0,66	No	16	29						
*i-Hexà	—		$CH_3(CH_3)CH(CH_2)_2CH_3$	55-63	–153	0,67	—	—	—						
*Hexà tècnic (2-metilpentà)	107-83-5	1262	Dimetil propil metà Isohexà $C_6H_{14}/CH_3CH(CH_3)\ (CH_2)_2CH_3$	60	–153	0,65	—	23	29						
Heptà	142-82-5	0657	n-Heptà $CH_3–(CH_2)_5–CH_3$	98	–90	0,68	No	4,8	29						
Octà	111-65-9	0933	n-Octà $C_8H_{18}/CH_3–(CH_2)_6–CH_3$	126	–56,8	0,70	No	1,47	29						
Decà	124-18-5	0428	n-Decà $C_{10}H_{22}/CH_3(CH_2)_8CH_3$	174	–29,7	0,70	No	0,17	29						
2,2,4-Trimetil pentà	540-84-1	0496	Isooctà Isobutil trimetil metà $CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)_2/C_8H_{18}$	99	–107	0,69	No	5,1	29						
Ciclopentà	287-92-3	0353	Pentametilè C_5H_{10}	49	–94	0,8	No	45	—						
Ciclohexà	110-82-7	0242	Hexahidrobenzè Hexametilè C_6H_{12}	81	7	0,8	No	12,7	28						
Benzè	71-43-2	0015	Ciclohexatriè Benzol C_6H_6	80	6	0,88	0,18	10	21		X				
Toluè	108-88-3	0078	Metilbenzè Fenilmetà, toluol $C_6H_5CH_3/C_7H_8$	111	–95	0,87	No	2,9	23						
*Dissolvent xilè	130-20-7	—	Dimetilbenzens	136-142	—	0,87	0,02	0,9	23						

Dissolvent	Núm. CAS	Núm. ICSC	Altres noms	PROPIETATS FÍSIQUES						FRASES DE RISC (Unió Europea)					
				Punt d'ebullició (ºC)	Punt de fusió (ºC)	Densitat relativa (aigua=1)	Solubilitat en aigua (g/100ml a 20 ºC)	Pressió de vapor (kPa a 20 ºC)	Número M	R40	R45	R46	R49	R60	R61
Cumè	98-82-8	0170	Isopropilbenzè Cumene 2-Fenilpropà Cumol $C_9H_{12}/C_6H_5CH(CH_3)_2$	152	–96	0,90	No	0,427	25						
*Pinè	2437-95-8	—	—	155-156	–55	0,88	—	0,5	—						
Limonè	5989-27-5	0918	(R)-p-Menta-1,8-diè (R)-4-Isopropenil-1-metilciclohexè $C_{10}H_{16}$	178	–75	0,84	No	0,4 a 14,4 ºC	—						
*Tetralina	119-64-2	—	1,2,3,4-Tetrahidronaftalè $C_{10}H_{12}$	187-208	–31	0,97	No	—	24						
*Decalina	91-17-8	—	Decahidronaftalè $C_{10}H_{18}$	182-190	–40	0,87-0,90	No	—	29						
			Isoparafínics	150-190											
			Isoparafínics	180-220											
			Alifàtics 60-95 baix n-hexà Èter de petroli	60-95											
			Fracció heptà desaromatitzat	94-100											
			Alifàtic desaromatitzat	80-110											
			Alifàtic desaromatitzat	100-140											
			Alifàtic desaromatitzat	135-165											
			Mineral Spirit desaromatitzat	150-200											
			Mineral Spirit desaromatitzat	175-220											
			Alifàtic desaromatitzat	200-250											
			Dissolvent aromàtic	160-185											
			Dissolvent aromàtic	180-215											
			White spirit, Mineral Spirit	150-200											
			White spirit, Mineral Spirit	175-220											
			Mineral Spirit pesant	200-260											

Dissolvent	Núm. CAS	TIPUS DE PERILL		PROPIETATS D'INFLAMABILITAT					LÍMIT D'EXPOSICIÓ		CODI NFPA			VALOR DE RISC IRCHS
		Inflamable	Explosió (mescla vapor/aire)	Densitat relativa del vapor (aire=1)	Densitat relativa de la mescla vapor/aire a 20 °C	Punt d'inflamabilitat °C	Límits d'explosivitat, % de volum en l'aire	Temperatura d'autoignició °C	TLV-TWA ppm (mg/m³)	TLV-STEL ppm (mg/m³)	H	F	R	
n-Pentà	109-66-0	Altament	Sí	2,5	1,8	–49	1,5-7,8	309	600 (1770)	750 (2210)	1	4	0	
n+i-Pentà (excl, cicloP)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16.3
Hexà	110-54-3	Altament	Sí	3,0	1,3	–22	1,1-7,5	240	50 (176)	—	1	3	0	—
*i-Hexà	—	—	—	—	—	–32	1-7	264	—	—	—	—	—	31
*Hexà tècnic (2-metilpentà)	107-83-5	Altament	Sí	3,0	—	–32	1-7	264	500	1000	1	3	0	—
Heptà	142-82-5	Altament	Sí	3,46	—	–1	1,1-6,7	215	400 (1640)	—	1	3	0	—
Octà	111-65-9	Altament	Sí	3,94	—	13	1,0-6,5	206	300 (1400)	375 (1750)	0	3	0	14.7
Decà	124-18-5	Inflamable	Per sobre de 46 °C	4,9	1,02	46	0,8-5,4	210	No establert	No establert	0	2	0	—
2,2,4-Trimetil pentà	540-84-1	Altament	Sí	3,9	—	–12	1,1-6	417	No establert	No establert	0	3	0	—
Ciclopentà	287-92-3	Altament	Sí	2,4	1,6	–37	1,1-8,7	361	600 (1720)	—	1	3	0	20.1
Ciclohexà	110-82-7	Altament	Sí	2,9	1,2	–18	1,3-8,4	260	300 (1030)	—	1	3	0	—
Benzè	71-43-2	Altament	Sí	2,7	1,2	–11	1,2-8	498	0,5	2,5	2	3	0	23.5
Toluè	108-88-3	Altament	Sí	3,2	1,06	4	1,1-7,1	480	50 (188)	—	2	3	0	48
Cumè	98-82-8	Inflamable	Per sobre de 31 °C	4,2	1,01	31	0,9-6,5	420	50 (246)	—	2	3	0	31.7
*Pinè	2437-95-8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Limonè	5989-27-5	Inflamable	Per sobre de 48 °C	4,7	—	48	0,7-6,1	237	No establert	No establert	—	—	—	7.8
*Tetralina	119-64-2	—	—	—	—	80	0,8-5	—	—	—	—	—	—	—
*Decalina	91-17-8	—	—	—	—	57	—	250	—	—	2	2	0	—

Hidrocarburs halogenats

Dissolvent	Núm. CAS	Núm. ICSC	Altres noms	PROPIETATS FÍSIQUES						FRASES DE RISC (Unió Europea)					
				Punt d'ebullició (ºC)	Punt de fusió (ºC)	Densitat relativa (aigua=1)	Solubilitat en aigua (g/100ml a 20 ºC)	Pressió de vapor (kPa a 20 ºC)	Número M	R40	R45	R46	R49	R60	R61
Diclorometà	75-09-2	0058	Clorur de metilè Diclorur de metilè DCM CH_2Cl_2	40	–95,1	1,3	1,3	47,4	20	X					
Cloroform	67-66-3	0027	Triclorometà Triclorur de metà $CHCl_3$	62	–64	1,48	0,8	21,2	19	X					
Tetraclorur de carboni	56-23-5	0024	Tetraclorometà Percloremetà CCl_4	76,5	–23	1,59	0,1	12,2	24	X					
1,2-Dicloroetà	107-06-2	0250	Diclorur d'etilè Clorur d'etilè Sim-dicloroetà $ClCH_2CH_2Cl/C_2H_4Cl_2$	83,5	–35,7	1,235	0,87	8,7	20		X				
1,1,1-Tricloroetà	71-55-6	0079	Metilcloroform a-Tricloroetà $C_2H_3Cl_3/CCl_3CH_3$	74	–30	1,34	No	13,3	22						
1,1,2,2-Tetracloroetà	79-34-5	0332	Tetraclorur d'acetilè Sim-tetracloroetà $CHCl_2CHCl_2$	146	–44	1,6	0,29	0,78 a 25 ºC	19						
1,2-Dicloropropà	78-87-5	0441	Diclorur de propilè $C_3H_6Cl_2$	96	–100	1,16	0,26	5,3	20						
Tricloroetilè	79-01-6	0081	1,1,2-Tricloroetilè Tricloroetè Triclorur d'etilè $C_2HCl_3/ClCH=CCl_2$	87	–73	1,5	0,1	7,8	20	X					
Tetracloroetilè	127-18-4	0076	Percloroetilè Tetracloroetè 1,1,2,2-Tetracloroetilè $C_2Cl_4/Cl_2C=CCl_2$	121	–22	1,6	0,015	1,9	25	X					
Clorobenzè	108-90-7	0642	Monoclorobenzè MCB C_6H_5Cl	132	–45	1,11	0,05	1,17	21						

1,2-Dibromoetà	106-93-4	0045	Dibromur d'etilè $Br(CH_2)_2Br/C_2H_4Br_2$	131	10	2,2	Escassa	1,5	20		X				
1,2-Dibromo-3-cloropropà	96-12-8	0002	Dibromocloropropà $C_3H_5Br_2Cl/BrCH_2BrCHCH_2Cl$	196	196	6,7	2,1	0,1	—		X	X		X	
1-Cloro-2,3-epoxipropà	106-89-8	0043	Epiclorhidrina C_3H_5ClO	116	–48	1,2	6	1,6	14-19		X				
1-Clorobutà	109-69-3	0703	Clorur d'n-butil $C_4H_9Cl/CH_3(CH_2)_3Cl$	77-79	–123	0,89	0,066 a 12 °C	10,7	23						
1,2-Diclorobenzè	95-50-1	1066	o-Diclorobenzè $C_6H_4Cl_2$	180-183	–17	1,3	Molt escassa	0,16	21						
1,2,4-Triclorobenzè	120-82-1	1049	$C_6H_3Cl_3$	213	17	1,5	34,6 mg/l	0,04 a 25 °C	24						
*Àcid trifluoroacètic	76-05-1		CF_3COOH	72	–15	1,5		14 a 25 °C	—						
Hidrofluorèter			Metoxi nonafluoro butà, i,n $C_4F_9OCH_3$												

Dissolvent	Núm. CAS	TIPUS DE PERILL		PROPIETATS D'INFLAMABILITAT					LÍMIT D'EXPOSICIÓ		CODI NFPA			VALOR DE RISC IRCHS
		Inflamable	Explosió (mescla vapor/aire)	Densitat relativa del vapor (aire=1)	Densitat relativa de la mescla vapor/aire a 20 °C	Punt d'inflamabilitat °C	Límits d'explosivitat, % de volum en l'aire	Temperatura d'autoignició °C	TLV-TWA ppm (mg/m³)	TLV-STEL ppm (mg/m³)	H	F	R	
Diclorometà	75-09-2	Combustible	—	2,9	1,9	—	14-25	640	50 (174)	—	2	1	0	30.1
Cloroform	67-66-3	No combustible	Sí	4,12	1,7	—	—	—	10 (49)	—	2	0	0	36.1
Tetraclorur de carboni	56-23-5	No combustible	Sí	5,3	1,5	—	—	—	5 (31)	10 (63)	3	0	0	41.6
1,2-Dicloroetà	107-06-2	Altament	Sí	3,42	1,2	13	6,2-16	413	10 (40)	—	2	3	0	39.3
1,1,1-Tricloroetà	71-55-6	Combustible	—	4,6	—	—	8-16	537	350	450	2	1	0	36.6
1,1,2,2-Tetracloroetà	79-34-5	No inflamable	—	5,8	1,031	—	—	—	1	—	3	0	1	30.4
1,2-Dicloropropà	78-87-5	Altament	Sí	3,9	1,15	16	3,4-14,5	557	75 (347)	110 (508)	2	3	0	28.9
Tricloroetilè	79-01-6	Combustible	Sí	4,5	1,3	—	8-10,5	410	50 (269)	100 (537)	2	1	0	41.3
Tetracloroetilè	127-18-4	No combustible	—	5,8	1,09	—	—	—	50 (339)	200 (1357)	2	0	0	37.5
Clorobenzè	108-90-7	Inflamable	Per sobre de 27 °C	3,88	1,03	27	1,3-11	590	10 (46)	—	2	3	0	32.1
1,2-Dibromoetà	106-93-4	No combustible	Sí, amb pols metàl·lica	6,5	1,08	—	—	—	—	—	3	0	0	39.4
1,2-Dibromo-3-cloropropà	96-12-8	Combustible	Per sobre de 77 °C	8,2	1,01	77	—	—	No establert	No establert	2	1	1	35.9
1-Cloro-2,3-epoxipropà	106-89-8	Inflamable	Per sobre de 31 °C	3,2	1,05	31	3,8-2,1	385	2 (7,6)	—	3	3	2	46.8
1-Clorobutà	109-69-3	Altament	Sí	3,2	1,2	–12	1,8-10,1	240	No establert	No establert	2	3	0	—
1,2-Diclorobenzè	95-50-1	Combustible	Per sobre de 66 °C	5,1	1,006	66	2,2-9,2	648	25	50	2	2	0	23.1
1,2,4-Triclorobenzè	120-82-1	Combustible	—	6,26	1,002	105	2,5-6,6	571	5 (37)	—	2	1	0	28.5
*Àcid trifluoroacètic	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Alcohols

Dissolvent	Núm. CAS	Núm. ICSC	Altres noms	PROPIETATS FÍSIQUES						FRASES DE RISC (Unió Europea)					
				Punt d'ebullició (ºC)	Punt de fusió (ºC)	Densitat relativa (aigua=1)	Solubilitat en aigua (g/100ml a 20 ºC)	Pressió de vapor (kPa a 20 ºC)	Número M	R40	R45	R46	R49	R60	R61
Metanol	67-56-1	0057	Alcohol metílic Carbinol Monohidroximetà CH_3OH	65	–94	0,79	Miscible	12,3	12						
Etanol	64-17-5	0044	Alcohol etílic CH_3CH_2OH/C_2H_5OH	79	–117	0,8	Miscible	5,8	14						
*Etanol desnat./ industrial IMS	64-17-5	0044	Alcohol etílic CH_3CH_2OH/C_2H_5OH	79	–117	0,8	Miscible	5,8	14						
Propan-1-ol	71-23-8	0553	n-Propanol Alcohol n-propílic $C_3H_8O/CH_3CH_2CH_2OH$	97	–127	0,79	Miscible	4,4	15						
Propan-2-ol	67-63-0	0554	2-Propanol Alcohol isopropílic Isopropanol $C_3H_8O/(CH_3)_2CHOH$	83	–90	0,79	Miscible	4,4	15						
Butan-1-ol	71-36-3	0111	Alcohol n-butílic Alcohol butíric $C_4H_{10}O/CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	117	–90	0,8	7,7	0,6	15						
2-Metilpropan-1-ol	78-83-1	0113	Alcohol isobutílic Isopropilcarbinol $C_4H_{10}O/(CH_3)_2CHCH_2OH$	108	–108	0,8	8,7	1,2	—						
Butan-2-ol	78-92-2	0112	2-butanol Alcohol sec-butílic Metil etil carbinol $C_4H_{10}O/CH_3CHOHCH_2CH_3$	100	–115	0,8	12,5	1,7	16						
*Ter-Butanol	75-65-0	—	—	83	24	0,77	—	4,1	—						
*Hexanol	11-27-3	—	—	157	–57	0,82	—	0,09	17						
Ciclohexanol	108-93-0	—	—	161	23	0,96	4	0,13	16						
Pentan-1-ol	71-41-0	0535	1-Pentanol Alcohol n-amil $CH_3(CH_2)_3CH_2OH/C_5H_{12}O$	138	–79	0,8	Parcial-ment miscible	0,13	17						
*Alcohol diacetona tècnic	123-42-2	—	4-Hidroxi-4metil-2-pentanona $C_6H_{12}O_2$	168	–50	0,94	Miscible	0,1	14						
1,2-Etanodiol	107-21-1	0270	Etilenglicol 1,2-Dihidroxietà $HOCH_2CH_2OH$	198	–13	1,1	Miscible	0,007	2						
1,2-Propanodiol	57-55-6	0321	1,2-Propilenglicol 1,2-Dihidroxipropà $C_3H_8O_2$	187	–59	1,04	Miscible	0,1066	4						
Fenol	108-95-2	0070	Hidròxid benzè C_6H_6O/C_6H_5OH	182	43	1,06	7	0,047	—						

Dissolvent	Núm. CAS	TIPUS DE PERILL		PROPIETATS D'INFLAMABILITAT					LÍMIT D'EXPOSICIÓ		CODI NFPA			VALOR DE RISC IRCHS
		Inflamable	Explosió (mescla vapor/aire)	Densitat relativa del vapor (aire=1)	Densitat relativa de la mescla vapor/aire a 20 °C	Punt d'inflamabilitat °C	Límits d'explosivitat, % de volum en l'aire	Temperatura d'autoignició °C	TLV-TWA ppm (mg/m³)	TLV-STEL ppm (mg/m³)	H	F	R	
Metanol	67-56-1	Altament	Sí	1,1	1,01	12	6-35,6	385	200 (262)	250 (328)	1	3	0	24.7
Etanol	64-17-5	Altament	Sí	1,6	1,03	13	3,3-19	363	1000 (1880)	—	0	3	0	13.2
*Etanol desnat./ industrial IMS	64-17-5	Altament	Sí	1,6	1,03	13	3,3-19	363	1000 (1880)	—	0	3	0	13.2
Propan-1-ol	71-23-8	Altament	Sí	2,1	1,04	15	2-12	350	200 (492)	250 (614)	1	3	0	14
Propan-2-ol	67-63-0	Altament	Sí	2,1	1,05	11,7	2-12	455	400 (983)	500 (1230)	1	3	0	14.2
Butan-1-ol	71-36-3	Inflamable	Per sobre de 29 °C	2,6	1,01	29	1,4-11,3	345	50 (152)	—	1	3	0	19.4
2-Metilpropan-1-ol	78-83-1	Inflamable	Per sobre de 28 °C	2,6	1,02	28	1,7-109	415	50	—	1	3	0	22.9
Butan-2-ol	78-92-2	Inflamable	Per sobre de 24 °C	2,6	1,03	24	1,7-9,8	406	100 (303)	—	1	3	0	12.4
*Ter-Butanol	75-65-0	—	—	—	—	14	—	—	—	—	—	—	—	13.1
*Hexanol	11-27-3	—	—	—	—	74	—	—	—	—	—	—	—	—
Ciclohexanol	108-93-0	Combustible	Per sobre de 68 °C	3,5	1	68	2,4-12	300	50	—	1	2	0	11.6
Pentan-1-ol	71-41-0	Inflamable	Per sobre de 33 °C	0,8	—	33	1,2-10,5	300	No establert	No establert	2	2	1	—
*Alcohol diacetona tècnic	123-42-2	—	—	—	—	60	1,8-6,9	—	—	—	—	—	—	17.8
1,2-Etanodiol	107-21-1	Combustible	—	2,1	1	111	3,2-15,3	398	50 (127)	—	1	1	0	16
1,2-Propanodiol	57-55-6	Combustible	Per sobre de 99 °C	2,6	—	99	2,6-12,5	371	No establert	No establert	0	1	0	14.2
Fenol	108-95-2	Combustible	Per sobre de 79 °C	3,2	1,001	79	1,36-10	715	5 (19)	—	3	2	0	30.6

Èters

Dissolvent	Núm. CAS	Núm. ICSC	Altres noms	PROPIETATS FÍSIQUES						FRASES DE RISC (Unió Europea)					
				Punt d'ebullició (°C)	Punt de fusió (°C)	Densitat relativa (aigua=1)	Solubilitat en aigua (g/100ml a 20 °C)	Pressió de vapor (kPa a 20 °C)	Número M	R40	R45	R46	R49	R60	R61
Dietil èter	60-29-7	0355	Èter dietílic Èter etílic $C_4H_{10}O$	35	–116	0,7	6,9	58,6	23						
Diisopropil èter	108-20-3	0906	Èter isopropílic $C_6H_{14}O/(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	69	–60	0,7	0,2	15,9	26						
Dibutil èter	142-96-1	1150	Èter di-n-butil Òxid de dibutil $C_8H_{18}O/(CH_3(CH_2)_3)O$	142	–95	0,8	No	0,64	26						
terc-Butil metil èter	1634-04-4	1164	2-Metoxi-2-metilpropà Èter terc-butil metil $(CH_3)_3COCH_3$	55	–109	0,7	4,8	32,7 a 25 °C	—						
Tetrahidrofurà	109-99-9	0578	Òxid de dietilè Òxid de tetrametil THF OC_4H_8	66	–108	0,9	Miscible	19,3	17						
1,4-Dioxà	123-91-1	0041	1,4-Diòxid de dietilè Èter de dietilè $C_4H_8O_2$	101	12	1,03	Miscible	4,1	17	X					

Dissolvent	Núm. CAS	TIPUS DE PERILL		PROPIETATS D'INFLAMABILITAT					LÍMIT D'EXPOSICIÓ		CODI NFPA			VALOR DE RISC IRCHS
		Inflamable	Explosió (mescla vapor/aire)	Densitat relativa del vapor (aire=1)	Densitat relativa de la mescla vapor/aire a 20 °C	Punt d'inflamabilitat °C	Límits d'explosivitat, % de volum en l'aire	Temperatura d'autoignició °C	TLV-TWA ppm (mg/m^3)	TLV-STEL ppm (mg/m^3)	H	F	R	
Dietil èter	60-29-7	Extrem.	Sí	2,6	1,9	–45	1,7-49	180	400 (1210)	—	2	4	1	35.1
Diisopropil èter	108-20-3	Altament	Sí	3,5	1,5	–17	1,4-7,9	443	250 (1040)	310 (1300)	2	3	1	—
Dibutil èter	142-96-1	Inflamable	Per sobre de 25 °C	4,5	1	25	1,5-7,6	194	No establert	No establert	2	3	0	—
terc-Butil metil èter	1634-04-4	Altament	Sí	3	1,7	–28	1,6-15,1	224	No establert	No establert	—	—	—	28.7
Tetrahidrofurà	109-99-9	Altament	Sí	2,5	—	–14,5	2-11,8	321	200 (590)	250 (737)	2	3	1	31.3
1,4-Dioxà	123-91-1	Altament	Sí	3	1,08	12	2-22,5	180	25 (90)	—	2	3	1	33.8

Aldehids i cetones

Dissolvent	Núm. CAS	Núm. ICSC	Altres noms	PROPIETATS FÍSIQUES						FRASES DE RISC (Unió Europea)					
				Punt d'ebullició (ºC)	Punt de fusió (ºC)	Densitat relativa (aigua=1)	Solubilitat en aigua (g/100ml a 20 ºC)	Pressió de vapor (kPa a 20 ºC)	Número M	R40	R45	R46	R49	R60	R61
2-Furaldehid	98-01-1	0276	Furfural 2-Furancarboxialdehid C_4H_3OCHO	162	–36,5	1,16	8,3	0,144	11-17	X					
Acetona	67-64-1	0087	Propanona Propan-2-ona Dimetil cetona C_3H_6O/CH_3-CO-CH_3	56	–95	0,8	Miscible	24	15-17						
Butanona	78-93-3	0179	Metil etil cetona 2-Butanona MEK $CH_3COC_2H_5$	80	–86	0,8	29	10,5	17						
4-Metilpentan-2-ona	108-10-1	0511	4-Metil-2-pentanona Metil isobutil cetona Isobutil metil cetona $C_6H_{12}O$	118	–84,7	—	1,91	2,13	19						
Hexan-2-ona	591-78-6	0489	Metil n-butil cetona n-Butil metil cetona Propilacetona $C_6H_{12}O$	126-128	–57	0,8	1,75-2	0,36	—						
Heptan-2-ona	110-43-0	0920	2-Heptanona Amil metil cetona Metil pentil cetona $C_7H_{14}O/CH_3(CH_2)_4COCH_3$	151	–35,5	0,8	Escassa 0,43 a 25 ºC	0,2 a 25 ºC	—						
5-Metilhexan-2-ona	110-12-3	0815	5-Metil-2-hexanona Isoamil metil cetona $C_7H_{14}O/CH_3CO(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	144	–74	0,89	Pobre 0,5	0,6	19						
Ciclohexanona	108-94-1	0425	Pimelin cetona C_6OH_{10}	156	–32,1	0,947	5	0,267	17						
Acetofenona	98-86-2	1156	Fenil metil cetona Acetil benzè $C_8H_8O/C_6H_5COCH_3$	202	20	1,03	Escassa	0,113 a 15 ºC	15-18						
1-Metil-2-pirrolidona	872-50-4	0513	n-Metil-2-pirrolidona NMP C_5H_9NO	202	–24	1,027	Molt elevada	0,066 a 25 ºC	13						
3,5,5-Trimetilciclohex-2-enona	78-59-1	0169	3,5,5-Trimetil-2-ciclohexen-1-ona Isoforona $C_9H_{14}O$	215	–8	0,92	1,2 a 25 ºC	0,04	18	X					

Dissolvent	Núm. CAS	TIPUS DE PERILL		PROPIETATS D'INFLAMABILITAT					LÍMIT D'EXPOSICIÓ		CODI NFPA			VALOR DE RISC IRCHS
		Inflamable	Explosió (mescla vapor/aire)	Densitat relativa del vapor (aire=1)	Densitat relativa de la mescla vapor/aire a 20 °C	Punt d'inflamabilitat °C	Límits d'explosivitat, % de volum en l'aire	Temperatura d'autoignició °C	TLV-TWA ppm (mg/m³)	TLV-STEL ppm (mg/m³)	H	F	R	
2-Furaldehid	98-01-1	Combustible	Per sobre de 60 °C	3,31	—	60	2,1-19,3	315	2 (7,9)	—	2	2	0	37.4
Acetona	67-64-1	Altament	Sí	2	1,2	–18	2,2-13	465	750 (1780)	—	1	3	0	15.9
Butanona	78-93-3	Altament	Sí	2,41	—	–9	1,8-11,5	505	200 (590)	300 (885)	1	3	0	27.9
4-Metilpentan-2-ona	108-10-1	Altament	Sí	3,45	—	18	1,4-7,6	449	50 (205)	75 (307)	2	3	0	31.3
Hexan-2-ona	591-78-6	Inflamable	Per sobre de 23 °C	3,4-3,5	1,01	23	1,2-8	423-533	5 (20)	—	2	3	0	—
Heptan-2-ona	110-43-0	Inflamable	Per sobre de 48 °C	3,9	1,01	48	1-5,5	532	50 (233)	—	1	2	0	12.9
5-Metilhexan-2-ona	110-12-3	Inflamable	Per sobre de 36 °C	3,9	1,02	36	1,0-8,2 a 93 °C	191	50 (234)	—	1	2	0	—
Ciclohexanona	108-94-1	Inflamable	Per sobre de 44 °C	3,4	—	44	1,1	420	25 (100)	—	—	—	—	32.2
Acetofenona	98-86-2	Combustible	Per sobre de 82 °C	4,1	1	82	—	571	10 (49)	—	1	2	0	28.5
1-Metil-2-pirrolidona	872-50-4	Combustible	Per sobre de 91 °C	3,42	—	91	0,99-3,9	270	No establert	No establert	—	—	—	7.1
3,5,5-Trimetilciclohex-2-enona	78-59-1	Combustible	Per sobre de 84 °C	4,8	—	84	0,8-3,8	460	5 (28)	—	2	2	0	29.9

Èsters

Dissolvent	Núm. CAS	Núm. ICSC	Altres noms	PROPIETATS FÍSIQUES						FRASES DE RISC (Unió Europea)					
				Punt d'ebullició (ºC)	Punt de fusió (ºC)	Densitat relativa (aigua=1)	Solubilitat en aigua (g/100ml a 20 ºC)	Pressió de vapor (kPa a 20 ºC)	Número M	R40	R45	R46	R49	R60	R61
Acetat de metil	79-20-9	0507	Èster metílic CH_3COOCH_3	57	–98	0,93	24,4	21,7	15-17						
Acetat d'etil	141-78-6	0367	Èster etílic $C_4H_8O_2/CH_3COOC_2H_5$	77	–84	0,9	Molt bona	10	19						
Acetat de propil	109-60-4	0940	1-Acetoxipropà Acetat d'1-propil Èster n-propílic $C_5H_{10}O_2/CH_3COOCH_2CH_2CH_3$	102	–92	0,9	Moderada 2 g/ 100 ml	3,3	19						
Acetat d'isopropil	108-21-4	0907	Èster metiletílic Èster isopropílic 2-Acetoxipropè $(CH_3)_2CHCOOCH_3$	89	–73	0,88	Moderada 4,3 g/ 100 ml a 27 ºC	5,3 a 17 ºC	19						
Acetat d'n-butil	123-86-4	0399	Èster n-butílic Butil etanat $C_6H_{12}O_2/(CH_3COO(CH_2)_3CH_3$	126	–78	0,88	0,7	1,2	22						
Acetat d'isobutil	110-19-0	0494	Acetat de 2-metilpropil $C_6H_{12}O_2/CH_3COOCH_2CH(CH_3)_2$	118	–99	0,87	0,67	1,73	21						
Acetat de pentil	628-63-7	0218	Acetat d'n-amil Èster amilacètic $C_7H_{14}O_2/CH_3COO(CH_2)_4CH_3$	149	–71	0,88	Escassa	0,65 a 25 ºC	23						
Acetat d'isopentil	123-92-2	0356	Acetat d'isoamil Acetat de 3-metilbutil $C_7H_{14}O_2$	142	–79	0,87	0,2	0,53	—						
*Carbonat de propilè	108-32-7		1,3-Dioxolan-2-ona $C_4H_6O_3$	242	–54	1,2	—	0,004	9-17						
*Àcid metoxiacètic	625-45-6	—	—	203-204	—	—	—	—	8						
*Àcid etoxiacètic	627-03-2	—	Àcid 2-etoxiacètic Etil èster de l'àcid glicòlic $C_4H_8O_3$	206-207	—	—	Miscible	—	—						

Dissolvent	Núm. CAS	TIPUS DE PERILL		PROPIETATS D'INFLAMABILITAT					LÍMIT D'EXPOSICIÓ		CODI NFPA			VALOR DE RISC IRCHS
		Inflamable	Explosió (mescla vapor/aire)	Densitat relativa del vapor (aire=1)	Densitat relativa de la mescla vapor/aire a 20 °C	Punt d'inflamabilitat °C	Límits d'explosivitat, % de volum en l'aire	Temperatura d'autoignició °C	TLV-TWA ppm (mg/m³)	TLV-STEL ppm (mg/m³)	H	F	R	
Acetat de metil	79-20-9	Altament	Sí	2,6	1,3	–13	3,1-16	455	200 (610)	—	—	—	—	—
Acetat d'etil	141-78-6	Altament	Sí	3	—	7	22,-11,5	427	400 (1400)	—	1	3	0	30.7
Acetat de propil	109-60-4	Altament	Sí	3,5	1,08	14	2-8	450	200 (840)	250	1	3	0	—
Acetat d'isopropil	108-21-4	Altament	Sí	3,5	1,15	2	1,8-7,8	460	250 (1040)	310 (1290)	1	3	0	12.5
Acetat d'n-butil	123-86-4	Inflamable	Per sobre de 22 °C	4	1,04	22	1,2-7,6	420	150	200	1	3	0	18.4
Acetat d'isobutil	110-19-0	Altament	Sí	4	1,05	18	1,3-10,5	421	150	—	1	3	0	16.8
Acetat de pentil	628-63-7	Inflamable	Per sobre de 25 °C	4,5	1,02	25	1,1-7,5	375	100 (532)	—	1	3	0	16.5
Acetat d'isopentil	123-92-2	Inflamable	Per sobre de 25 °C	4,5	1,018	25	1,0-7,5	379	100 (532)	—	1	3	0	17.1
*Carbonat de propilè	108-32-7	—	—	—	—	108-132	1,7-32,5	455	—	—	—	—	—	—
*Àcid metoxiacètic	625-45-6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*Àcid etoxiacètic	627-03-2	—	—	—	—	97	—	—	—	—	—	—	—	—

Èters/Èsters del glicol

Dissolvent	Núm. CAS	Núm. ICSC	Altres noms	PROPIETATS FÍSIQUES						FRASES DE RISC (Unió Europea)					
				Punt d'ebullició (ºC)	Punt de fusió (ºC)	Densitat relativa (aigua=1)	Solubilitat en aigua (g/100ml a 20 ºC)	Pressió de vapor (kPa a 20 ºC)	Número M	R40	R45	R46	R49	R60	R61
2-Metoxietanol	109-86-4	0061	Monometil glicol èter Metilglicol Metil cellosolve $CH_3OCH_2CH_2OH$	25	–85	0,96	Miscible	0,83	13					X	2-Metoxietanol
Acetat de 2-metoxietil	110-49-6	0476	Acetat de metilglicol Acetat de 2-metoxietanol $CH_3COOCH_2CH_2OCH_3$	145	–65	1,01	Miscible	0,27	—					X	X
2-Etoxietanol	110-80-5	0060	Monoetil glicol èter Etilglicol Etil cellosolve $CH_3CH_2OCH_2CH_2OH$	135	–70	0,93	Miscible	0,5	14					X	X
Acetat de 2-etoxietil	111-15-9	0364	Acetat d'etilglicol Ac. monoetil èter de l'etilenglicol $CH_3COOCH_2CH_2OCH_2CH_3$	156	–62	0,97	23	0,27	15-19					X	X
*Butilglicol	111-76-2	0059	2-Butoxietanol Butil cellosolve Èter monobutil de l'etilenglicol $C_6H_{14}O_2/CH_3(CH_2)_2CH_2OCH_2CH_2OH$	171	–75	0,90	Miscible	0,10	16						
Acetat de 2-butoxietil	112-07-2	0839	Acetat d'etilenglicol monobutil èter $C_8H_{16}O_3/C_4H_9OCH_2CH_2OOCCH_3$	192	–64	0,94	1,7	0,031	—						
2,2-Oxidietanol	111-46-6	0619	Diglicol Èter 2,2'-Dihidroxidietílic $C_4H_{10}O_3$	244-247	–10	1,12	Soluble	0,005	—						
2-(2-Metoxietoxi)etanol	111-77-3	0040	Èter monometílic de dietilenglicol Metil diglicol $C_5H_{12}O_3/CH_3O(CH_2)O(CH_2)_2OH$	193	—	1,04	Miscible	0,03	12						
2-(2-Etoxietoxi) etanol	111-90-0	0039	Dietilenglicol monoetil èter Etil diglicol $C_6H_{14}O_3/CH_3CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$	196-202	—	0,99	Miscible	0,019 a 25 ºC	13						
*Id, Acetat	112-15-2	—	—	214	—	—	—	—	14-18						

2-(2-Butoxietoxi) etanol	112-34-5	0788	Èter monobutílic de dietilenglicol Butil diglicol Èter monobutílic de diglicol $C_8H_{18}O_3/HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OC_4H_9$	230	–68,1	0,95	Miscible	0,0029	15						
Acetat de 2-(2-butoxietoxi)etil	124-17-4	0789	Acetat de dietilenglicol monobutil èter Butil acetat carbitol $C_{10}H_{20}O_4$	245-247	–32	0,98	6,5	0,0053	—						
1-Metoxipropan-2-ol	107-98-2	0551	1-Metoxi-2-propanol Èter monometil de propilenglicol $C_4H_{10}O_2$	120	–95	0,92	Molt elevada	1,6 a 25 °C	15						
Acetat de 1-metil-2-metoxietil	108-65-6	0800	Acetat de monometil èter de propilenglicol 2-Metoxi-1-metil etil èster $C_6H_{12}O_3/CH_3COOCH(CH_3)CH_2OCH_3$	146	—	0,96	18,5	0,5 a 25 °C	—						
*Propilen G monoetil èter	1569-02-4	—	—	133	—	—	—	—	—						
*Id, Acetat	54839-24-6	—	—	159	—	—	—	—	—						
(Metil-2-metoxietoxi) propanol	34590-94-8	0884	Monometil èter del dipropilenglicol $C_7H_{16}O_3/H_3COC_3H_6OC_3H_6OH$	190	–80	0,95	Molt elevada	0,0532 a 26 °C	—						
*Diropilen G monoetil èter	30025-38-8	—	—	188-201	—	—	—	—	—						

Dissolvent	Núm. CAS	TIPUS DE PERILL		PROPIETATS D'INFLAMABILITAT					LÍMIT D'EXPOSICIÓ		CODI NFPA			VALOR DE RISC IRCHS
		Inflamable	Explosió (mescla vapor/aire)	Densitat relativa del vapor (aire=1)	Densitat relativa de la mescla vapor/aire a 20 °C	Punt d'inflamabilitat °C	Límits d'explosivitat, % de volum en l'aire	Temperatura d'autoignició °C	TLV-TWA ppm (mg/m³)	TLV-STEL ppm (mg/m³)	H	F	R	
2-Metoxietanol	109-86-4	Inflamable	Per sobre de 39 °C	2,6	1,01	39	2,3-24,5	285	5	—	2	2	0	26
Acetat de 2-metoxietil	110-49-6	Inflamable	Per sobre de 45 °C	4,1	1,01	45	1,5-12,3 a 93 °C	380	5	—	1	2	—	17.6
2-Etoxietanol	110-80-5	Inflamable	Per sobre de 44 °C	3,1	1	44	1,7-15,6 a 93°C	235	5	—	2	2	0	33.6
Acetat de 2-etoxietil	111-15-9	Inflamable	Per sobre de 51,1 °C	4,7	1,01	51,1	1,3-14	379	5 (27)	—	1	2	—	—
*Butilenglicol	111-76-2	Combustible	Per sobre de 61 °C	4,1	1	61	1,1-12,7	238	25 (121)	—	2	2	0	20.5
Acetat de 2-butoxietil	112-07-2	Combustible	Per sobre de 71 °C	5,5	1	71	0,9-93 °C 8,5-135 °C	340	20	—	1	2	0	15.1
2,2'-Oxidietanol	111-46-6	Combustible	—	3,66	—	143	1-12,2	400	No establert	No establert	2	1	0	14.7
2-(2-Metoxietoxi) etanol	111-77-3	Combustible	Per sobre de 93 °C	4,1	1,001	93	1,6-18,1	215	No establert	No establert	—	—	—	17.5
2-(2-Etoxietoxi) etanol	111-90-0	Combustible	Per sobre de 96 °C	4,6	1	96	—	204	No establert	No establert	1	1	0	9.2
*Id, Acetat	112-15-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2-(2-Butoxietoxi) etanol	112-34-5	Combustible	Per sobre de 78 °C	5,6	—	78	—	225	No establert	No establert	—	—	—	15.5
Acetat de 2-(2-butoxietoxi)etil	124-17-4	Combustible	—	7	1	105	0,6-10,7	290	No establert	No establert	1	1	0	—
1-Metoxipropan-2-ol	107-98-2	Inflamable	Per sobre de 36 °C	3,11	1,02	35	1,6-13,8	—	100 (369)	150 (553)	—	—	—	18.5
Acetat de 1-metil-2-metoxietil	108-65-6	Inflamable	Per sobre de 48 °C	4,6	1,08	47-48	1,5-7 a 200 °C	—	No establert	No establert	—	—	—	10.7
*Propilen G monoetil èter	1569-02-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*Id, Acetat	54839-24-6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(Metil-2-metoxietoxi) propanol	34590-94-8	Combustible	Per sobre de 74 °C	5,1	1	74	1,3-10,4	270	100 (606)	—	—	—	—	13.4
*Dropilen G monoetil èter	30025-38-8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Compostos nitrogenats

Dissolvent	Núm. CAS	Núm. ICSC	Altres noms	PROPIETATS FÍSIQUES						FRASES DE RISC (Unió Europea)					
				Punt d'ebullició (ºC)	Punt de fusió (ºC)	Densitat relativa (aigua=1)	Solubilitat en aigua (g/100ml a 20 ºC)	Pressió de vapor (kPa a 20 ºC)	Número M	R40	R45	R46	R49	R60	R61
Formamida	75-12-7	0891	Amida de l'àcid fòrmic $CH_3NO/HCONH_2$	210	2,5	1,13	Molt bona	0,002	3						
Acetonitril	75-05-8	0088	Cianur de metil Cianometà Etanitril C_2H_3N/CH_3CN	81,6	–45	0,8	Miscible	9,6	11-17						
2-Nitropropà	79-46-9	0187	Isonitropropà Nitroparafina $C_3H_7NO_2$ / $CH_3CHNO_2CH_3$	120	–93	0,99	1,7 ml/ 100ml a 25 ºC	1,7	15-20		X				
N-Metil formamida	123-39-7	1087	Metilformamida Monometil formamida	182,5	–3	1,003	Bona	—	—						X
N,N-Dimetil formamida	68-12-2	0457	Dimetilamida de l'àcid fòrmic DMF C_3H_7NO	153	–61	0,95	Miscible	0,356	—						
N,N-Dimetil acetamida	127-19-5	0259	Acetat de dimetilamida $CH_3CON(CH_3)_2$	165	–20	0,94	Miscible	0,33	13						
Nitrobenzè	98-95-3	0065	Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$	211	6	1,2	0,2	0,02	14-20	X					
Piridina	110-86-1	0323	Azabenzè Azina C_5H_5N	115	–42	0,98	Miscible	2	16						
Hexametil triamida fosfòric	680-31-9	0162-	Hexametilfosfamida $C_6H_{18}N_3OP$	232	5-7	1,03	Molt elevada	0,004	15		X	X			
1-Metil-2-pirrolidona	872-50-4	0513	N-Metil-2-pirrolidona NMP C_5H_9NO	202	–24	1,027	Molt elevada	0,066	13						
Trietil amina	121-44-8	0203	N,N-Dietiletanamina $C_6H_{15}N/(C_2H_5)_3N$	89	–115	0,7	17	7,2	26						

Dissolvent	Núm. CAS	TIPUS DE PERILL		PROPIETATS D'INFLAMABILITAT					LÍMIT D'EXPOSICIÓ		CODI NFPA			VALOR DE RISC IRCHS
		Inflamable	Explosió (mescla vapor/aire)	Densitat relativa del vapor (aire=1)	Densitat relativa de la mescla vapor/aire a 20 °C	Punt d'inflamabilitat °C	Límits d'explosivitat, % de volum en l'aire	Temperatura d'autoignició °C	TLV-TWA ppm (mg/m³)	TLV-STEL ppm (mg/m³)	H	F	R	
Formamida	75-12-7	Combustible	—	1,6	—	154	—	>500	10 (18)	—	—	—	—	—
Acetonitril	75-05-8	Inflamable	Per sobre de 12,8 °C	1,4	1,04	12,8	3-16	524	40 (67)	60 (101)	2	3	0	27.8
2-Nitropropà	79-46-9	Inflamable	Per sobre de 24 °C	3,1	1,04	24	2,6-11	428	10 (36)	—	2	3	1	41.7
N-metil formamida	123-39-7	Combustible	—	2,01	—	98	—	—	No establert	No establert	—	—	—	—
N,N-Dimetil formamida	68-12-2	Combustible	Per sobre de 58 °C	2,51	1	58	2,2-15,2	—	10 (30)	—	—	—	—	25.4
N,N-Dimetil acetamida	127-19-5	Combustible	Per sobre de 70 °C	3,01	1,01	70	1,8 (a 100 °C) i 11,5 (a 160 °C)	490	10 (36)	—	2	2	0	—
Nitrobenzè	98-95-3	Combustible	Per sobre de 88 °C	4,2	1	88	1,8-40	480	1 (5)	—	3	2	0	31.8
Piridina	110-86-1	Altament	Sí	2,73	1,03	17	1,7-10,6	480	5 (16)	—	2	3	0	27.2
Hexametil triamida fosfòric	680-31-9	Combustible	—	6,18	1	105	—	—	—	—	—	—	—	—
1-Metil-2-pirrolidona	872-50-4	Combustible	Per sobre de 91 °C	3,42	—	91	0,99-3,9	270	No establert	No establert	—	—	—	7.1
Trietil amina	121-44-8	Altament	Sí	3,5	1,2	–17	1,2-8	230	1 (4,1)	3 (12)	2	3	0	37

Altres dissolvents

Dissolvent	Núm. CAS	Núm. ICSC	Altres noms	PROPIETATS FÍSIQUES						FRASES DE RISC (Unió Europea)					
				Punt d'ebullició (ºC)	Punt de fusió (ºC)	Densitat relativa (aigua=1)	Solubilitat en aigua (g/100ml a 20 ºC)	Pressió de vapor (kPa a 20 ºC)	Número M	R40	R45	R46	R49	R60	R61
Disulfur de carboni	75-15-0	0022	CS_2	46,3	–110,8	1,26	0,2	48 a 25 ºC	26						
Dimetil sulfòxid	67-68-5	0459	DMSO C_2H_6O-S	189	18,5	1,1014	Miscible	0,0594	9						
*Sulfolan	126-33-0	—	—	285	—	—	—	—	9-17						

Dissolvent	Núm. CAS	TIPUS DE PERILL		PROPIETATS D'INFLAMABILITAT					LÍMIT D'EXPOSICIÓ		CODI NFPA			VALOR DE RISC IRCHS
		Inflamable	Explosió (mescla vapor/aire)	Densitat relativa del vapor (aire=1)	Densitat relativa de la mescla vapor/aire a 20 ºC	Punt d'inflamabilitat ºC	Límits d'explosivitat, % de volum en l'aire	Temperatura d'autoignició ºC	TLV-TWA ppm (mg/m^3)	TLV-STEL ppm (mg/m^3)	H	F	R	
Disulfur de carboni	75-15-0	Altament	Sí	2,63	—	–30	1-50	90	10 (31)	—	2	3	0	38.7
Dimetil sulfòxid	67-68-5	Combustible	Per sobre de 89 ºC	2,7	—	89	2,6-42	215	No establert	No establert	1	1	0	—
*Sulfolan	126-33-0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Bibliografia

ABRAHAM, M. A.; MOENS, L. (ed.) *Clean Solvents. Alternative Media for Chemical Reactions and Processing.* ACS Symposium Series 819, 2002.

ABRAHAM, M. A.; SUNOL, A. K. (ed.) *Supercritical fluids. Extraction and Pollution Prevention*. ACS Symposium Series 670, 1997.

ADAMS, D. J.; DYSON, P. J.; TAVENER, S. J. *Chemistry in Alternative Reaction Media*. Cichester (Regne Unit): John Wiley, 2004.

ADLER, S. F. *Biofiltration- A Primer*. CEP, abril de 2001; p. 33-41.

AGÈNCIA DE RESIDUS DE CATALUNYA. *Declaració de 2003*.

AGÈNCIA EUROPEA DEL MEDI AMBIENT. *Cleaner Production.* <http://service.eea.eu.int/envirowindows>.

AHMAD, B. S.; BARTON, P. I. *Solvent Recovery Targeting for Pollution Prevention in Pharmaceutical and Specialty Chemical Manufacturing*. AIChE Symposium Series núm. 303, vol. 90; p. 59-73.

AMERICAN NATIONAL STANDARD FOR HAZARDOUS INDUSTRIAL CHEMICALS (ANSI). *Material Safety Data Sheets - Preparation (ANSI Z400.1-1998).* Nova York: American National Standards Institute, Inc., 1998.

ANASTAS, P. T.; FARRIS, C.A. (ed.) *Benign by Design Alternative: Synthetic Design for Pollution Prevention.* Washington, DC: American Chemical Society, ACS Symposium Series 577, 1994.

ANASTAS, P. T. *Green Chemistry*. Oxford University Press, 1998.

BARTON, A. F. M. *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*. 2a ed. Boca Raton: CRC Press, 1991.

BAYER, E.; LENOIR, D. *Sustainable Chemistry: Environmentally Friendly and Resource Saving Syntheses and Processes.* Chemosphere 43 (2001); p. 1.

BEAUDET, M.; LAZURE, L.; MÉNARD, L. *Qualité de l'air en milieu industriel – Guide de ventilation*. Montreal: Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec, 1998.

BÉGIN, D.; GÉRIN, M. *Substitution des solvants – Études de cas d'implantation*. Montreal: Université de Montréal, Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (IRSST), Rapport R-269, 2001.

BÉGIN, D.; GÉRIN, M. *La substitution des solvants par la N-méthyl-2-pyrrolidone*. Montreal: Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec, Rapport B-058, 1999.

BÉGIN, D.; GÉRIN, M. *La substitution des solvants par le d-limonène*. Montreal: Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec, Rapport B-057, 1999.

BÉGIN D.; GÉRIN, M. *Rapport. Le 1-bromopropane et la substitution des solvants*. Montreal: Université de Montréal, 2001.

BÉGIN, D.; GÉRIN, M. *La substitution des solvants par les esters d'acides dicarboxyliques (DBE): Adipate diméthylique, glutarate diméthylique, succinate diméthylique*. Montreal: Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec, Rapport B-056, 1999.

BÉGIN, D.; GÉRIN, M. *Rapport. La substitution des solvants par la N-méthyl-2-Pyrrolidone.* Montreal: Université de Montreal, 1998.

BÉGIN, D.; Lavoué, J.; GÉRIN, M. *Rapport. La substitution des solvants par le diméthylsulfoxyde*. Montreal: Université de Montreal, 2001.

BRODEUR, J.; VYSKÖCIL, A.; VIAU, C. *Développement d'une approche basée sur l'analyse du risque toxicologique pour déterminer un niveau acceptable d'exposition aux solvants pour la travailleuse enceinte - Projet pilote portant sur le toluène*. Montreal: Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec, Rapport R-142, 1996.

CALLAHAN, M. S.; GREEN, B. *Hazardous Solvent Source Reduction*. Nova York: McGraw-Hill, 1995.

CARLSON, E. C. *Don't gamble with physical properties for simulations*. Chem. Eng. Progress (octubre de 1996); p. 35-47.

CASALS, P. *Soluciones a las emisiones de VOCs. Las tecnologías más utilizadas*. Ingeniería Química (gener de 2000); p. 137-142.

CEPE. [en línia] *Directrices tecnológicas para el repintado de vehículos.* <http://www.cepe.org/>.

CETIM. *Guide des technologies propres et des filières de traitement des déchets. Industries mécanique*. 1995.

COMISSIÓ EUROPEA. *Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector*. 2003.

COMISSIÓ EUROPEA. *Draft BAT for the Manufacture of Organic Fine Chemicals*. 2004.

COMISSIÓ EUROPEA. *Draft BAT on Surface Treatment Using Organic Solvents*. 2004.

CORINAIR. Emission Inventory Guidebook. Setembre de 1999.

CSST; Information en santé et sécurité du travail (ISST). [en línia] Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec, Centre de documentation, Montréal, QC.

DAVIS, R. J.; ZEISS, R. F. *Cryogenic Condensation: A Cost-Effective Technology For Controlling VOC Emissions*. Miami Beach (Florida): AIChE Annual Meeting, 1998.

DEPARTAMENT DE MEDI AMBIENT. GENERALITAT DE CATALUNYA. [en línia] *Prevenció de la contaminació al sector de tractament de superfícies*. 2002. <http://www.cema-sa.org/files/fitxa/tsu_ca.pdf>.

DEPARTAMENT DE MEDI AMBIENT. GENERALITAT DE CATALUNYA. *DAOM: Diagnosi ambiental d'oportunitats de minimització*. Manual d'ecogestió núm. 1, 1999.

DEPARTAMENT DE MEDI AMBIENT. GENERALITAT DE CATALUNYA. *Guia per a la implantació d'un sistema de gestió ambiental.* Manual d'ecogestió núm. 2, 2000.

DEPARTAMENT DE MEDI AMBIENT. GENERALITAT DE CATALUNYA. *Disseny i aplicació d'un Programa de Bones Pràctiques ambientals a la indústria.* Manual d'ecogestió núm. 3, 2000.

DEPARTAMENT DE MEDI AMBIENT. GENERALITAT DE CATALUNYA. *Prevenció de la contaminació al sector d'arts gràfiques.* Manual d'ecogestió núm. 12, 2003.

DÉPARTEMENT DE SANTÉ ENVIRONNEMENTALE ET SANTÉ AU TRAVAIL. *Substitution des solvants – Études de cas d'implantation*. Facultat de Medicina, Universitat de Montreal, Bibliographie 31 (febrer de 2001).

DERWENT, R. G.; JENKIN, M. E.; SAUNDERS, S. M. *Atmospheric Environment*, 30(2) (1996); p. 181-199.

DEVITO, S. C.; GARRETT, R. L. (ed.) *Designing Safer Chemicals: Green Chemistry for Pollution Prevention.* Washington, DC: American Chemical Society, ACS Symposium Series 640, 1996.

DRAGAN, A. *La biofiltración de gases contaminados*. Ingeniería Química (gener de 1994); p. 161-167.

DYER, J. A.; MULHOLLAND, K. L. *Prevent Pollution via Better Reaction Design and Operation*. CEP, febrer de 1998; p. 61-66.

EERC. [en línia] *The Alternative Adhesives Project. Alternative Adhesives technologies: Foam furniture and Bedding Industries.* <http://eerc.ra.utk.edu/ccpct/aap1.html>.

ENVIROWISE. *GG120 Cost-Effective Vessel Washing*. 1998.

ENVIROWISE. *GG12 Solvent Capture for Recovery and Re-use from Solvent Laden Gas Streams*. 1996.

ENVIROWISE. *GG87 Solvent Consumption in Dry-cleaning*, 1997.

ENVIROWISE. *GG413 Reducing Solvent Use by Good Housekeeping.* 2003.

ENVIROWISE. *GG386 Cost-effective Paint and Powder Coating: Coating Materials*. 2003.

ENVIROWISE. *GG177 Reducing Solvent Use in the Furniture Industry*. 1999.

ENVIROWISE. *GG340 Savings Through Low Solvent Wood Coatings*. 1998.

ENVIROWISE. *GG354 Surface Cleaning and Preparation: Choosing the Best Option.* 2002.

ENVIROWISE. *GG231 Cost-effective Management of Cleaning Materials for Printers*. 2000.

ESIG. *Guide to Managing Solvent Exposure*. Best Practice Guidelines núm. 2.

ESIG. *Save Working with Industrial Solvents: Flammability. A Safety Guide for Users*. Best Practice Guidelines núm. 4, 2003.

EWELL, R. H.; HARRISON, J. M.; BERG, L. *Azeotropic Distillation*. Ind. Eng. Chem. 36 (1944); p. 871.

FILSKOV, P.; GOLDSCHMIDT, G.; HANSEN, M. K.; HÖGLUND, L.; JOHANSEN, T.; PEDERSEN, C. L.; WIBROE, L. *Substitutes for Hazardous Chemicals in the Workplace*. Boca Raton (Florida): CRC Press, Inc. - Lewis Publishers, 1996.

GLASS, J. E. *Technology for Waterborne Coatings*. ACS Symposium Series 663, 1997.

GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W. *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection.* Frankfurt: DECHEMA, 1977.

GMEHLING, J.; ONKEN, U. *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection.* Frankfurt: DECHEMA, 1977. Chemistry Data Ser., vol. 1, parts 1-10.

GMEHLING, J.; MENKE, J.; KRAFCZYK, J.; FISCHER, K. *A Data Bank for Azeotropic Data – Status and Applications.* Fluid Phase Equilibria 103, 1995; p. 51-76.

GODFREY, N. B. *Solvent selection via miscibility number*. Chemtech (juny de 1972); p. 359-363.

GOLDSCHMIDT, G. *An Analytical Approach for Reducing Workplace Health Hazards through Substitution*. American Industrial Hygiene Association Journal 54(1) (1993); p. 36-43.

GOPALAN, A. S.; WAI, C. M.; JACOBS, H. K. *Supercritical Carbon Dioxide. Separations and Processes*. ACS Symposium Series 860, 2003.

HAIRSTON, D. W. *Solvent Alternatives*. Chemical Engineering Feb., 1997; p. 55-58.

HANEK, M.; LÖW, N.; MÜHLBAUER, A. *Electronic Industry. CFC-free Alternatives for Cleaning Electronic Industry.* A: WYPYCH, G. I. *Handbook of Solvents*. Ontario: Chem. Tec. Pub., 2001.

HEIJUNGS, R. (ed.) *Environmental Life Cycle Assessment of Products*, *Guide*. Leiden: Centrum voor Milieukunde, 1992.

HILDEBRAND, J. H. *The Solubility of Non-Electrolytes.* Nova York: Reinhold, 1936.

HSE. *7 Steps to Successful Substitution of Hazardous Substances*. Sudbury (Regne Unit): United Kingdom Health and Safety Executive, HSE Books, 1994.

INSHT. [en línia] *NTP 56: Instalación de limpieza en seco. Prevención de riesgos higiénicos*. <http://www.mtas.es/insht/ntp/ntp_056.htm>.

INSHT. [en línia] *Daños para el medio ambiente y la salud humana.* <http://www.istas.net/fittema/att/di5.htm>.

Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST). [en línia] *Rapports*. <http://www.irsst.qc.ca/>. *La substitution des solvants en milieu de travail*. <http://www.usagers.umontreal.ca/>.

ISTAS. [en línia] *Buenas prácticas: En el empleo de pinturas.* <http://www.istas.net/fittema/att/di7.htm>.

ISTAS. [en línia] *Buenas prácticas: Limpieza de superficies y piezas metálicas*. <http://www.istas.net/fittema/att/di7.htm>.

KENNEDY, M. L. *Getting to the Bottom Line: How TCA Shows the Real Cost of Solvent Substitution*. Pollution Prevention Review 4(2) (1994); p. 155-164.

KONDOS, C. A.; KAHLE, C. F. Automotive Eng. 107, núm. 1 (1999); p. 99-102. Citat per WYPYCH, G. *Motor vehicle assembly*. A: WYPYCH, G. I. *Handbook of Solvents*. Ontario: Chem. Tec. Pub., 2001.

KYLE, B. G.; LENG, D. E. *Solvent Selection for Extractive Distillation.* Industrial and Engineering Chemistry 57 (febrer de 1967); p. 44-48.

MELLAN, I. *Industrial Solvents Handbook*. Nova Jersey: Noyes Data Corporation, 1977.

Montreal Protocol, setembre de 1987. United Nations Environment Programme/Handbook for the Montreal Protocol on Substances that Deplet the Ozone layer/Ozone Secretariat/ maig de 1991, Appendices A&B.

MORETTI, C. *Reduce VOC and HAP Emissions.* CEP (juny de 2002); p. 30-40.

MULHOLLAND, K. L.; DYER, J. A. *Pollution Prevention: Methodology, Technologies and Practices.* Nova York: AIChE, 1999.

MULHOLLAND, K. L.; DYER, J. A. *Prevent Pollution in Equipment and Parts Cleaning Operations*. Chemical Engineering Progress (maig de 1999); p. 30-34.

NORTH CAROLINA DIVISION OF POLLUTION PREVENTION AND ENVIRONMENTAL ASSISTANCE. [en línia] *Precision Cleaning Web & Solvents – The Alternatives*. <http://www.p2pays.org>.

OMS. *Air Quality Guidelines for Europe.* WHO Regional Publications, European Series, núm. 91 (2000).

PARKINSON, G. *Ionic Liquids Make an Environmental Splash.* Chemical Engineering Progress (setembre de 2004); p. 7-10.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. *Chemical Engineer's Handbook.* 7a ed. Nova York: McGraw Hill, 1999.

PICOT, A.; GRENOUILLET, P. *Safety in the Chemistry and Biochemistry Laboratory.* Nova York: VCH Publishers, 1995.

PNUMA (UNEP). *Cleaner Production - Key Elements.* 2001.

PISTIKOPOULOS, E. N. (ed.) *Special Issue: Design and Operation of Sustainable and Environmentally Benign Processes. Preface.* Computers and Chem. Eng. 23 (1999); p. 1363.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M. [et al.] *The Properties of Gases and Liquids,* 4a ed. Nova York: McGraw-Hill, 1987.

ROGERS, R. D.; SEDDON, K. R. *Ionic Liquids. Industrial Applications to Green Chemistry*. ACS Symposium Series 818, 2002.

ROGERS, R. D.; SEDDON, K. R. *Ionic Liquids as Green Solvents. Progress and Prospects*. ACS Symposium Series 856, 2003.

RTI/ SAGE. *Solvent Alternatives Guide*. <http://clean.rti.org/>: EnviroSense Fact Sheet: *New Cleaning Solvents for Industrial Cleaning.*

RUSU, A. O.; DUMITRIU, E. *Destruction of Volatile Organic Compounds by Catalyticoxidation.* Env. Eng. and Mngmnt Journal, vol. 2, núm. 4 (2003); p. 273-302.

SHAPIRO, K.; LITTLE, R.; WHITE, A. *To Switch or Not to Switch: A Decision Framework for Chemical Substitution*. Pollution Prevention Review 4(1) (1993-1994); p. 3-13.

SMALLWOOD, I. McN. *Solvent Recovery Handbook*. 2a ed. Oxford: Blackwell Science, CRC Press, 2002.

SØRENSEN, F.; STYHR PETERSEN, H. J. *A Process-Based Method for Substitution of Hazardous Chemicals and its Application to Metal Degreasing*. Hazardous Waste & Hazardous Materials 8(1) (1994); p. 69-84.

SØRENSEN, F.; STYHR PETERSEN, H. J. *Formulation and Recycling of Water-based Degreasing Agents: Effects on Occupational Health and Environmental Protection.* Hazardous Waste & Hazardous Materials, vol. 11, núm. 3 (1994); p. 361-370.

STOYE, D. *Solvents*. A: *ULLMAN's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 6a ed. Wiley-VCH, vol. 33; p. 509-581.

SUDNICK, J. J.; CORWIN, D. L. *VOC Control Techniques.* Hazardous Waste & Hazardous Materials, vol. 11, núm. 1 (1994); p. 129-143.

SCHWEITZER. (ed.) *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*. 2a ed. Nova York: McGraw- Hill, 1988.

TREYBAL. *Liquid Extraction.* 2a ed. Nova York: McGraw-Hill, 1963.

TURI, THE MASSACHUSSETTS TOXICS USE REDUCTION INSTITUTE. *Alternatives to Solvent Based-Coatings*.

TURI, THE MASSACHUSSETTS TOXICS USE REDUCTION INSTITUTE. *Alternatives to Petroleum and Solvent Based-Inks*.

ULLMANN's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 6a ed. Vol. 24: *Paints and coatings*. Vol. 33: *Solvents*. Wiley-VCH.

UNEP IE/PAC. *Protecting the Ozone Layer.* Vol. 2: *Solvents, coatings and adhesives*. París: United Nations Environment Programme, 1992.

UNIÓ EUROPEA. Joint Research Centre. MTD.

USAEC. [en línia] P2/Compliance Technology. *Ultrasonic Cleaning with Aqueous Based Detergents*. 2004. <http://aec.army.mil/usaec/technology/p2compliance10.html>.

USEPA. OFFICE OF SOLID WASTE. *EPA/530-SW-89-049 Waste Minimization in Metal Parts Cleaning*. 1989.

USEPA. *EPA/625/4-89/021 Seminar Publication Solvent Waste Reduction Alternatives*. 1989.

USEPA. *EPA/310-R-95-006 Profile of the Lumber and Wood Products*. 1995.

USEPA. *EPA/310-R95-003 Profile of the Wood Furniture and Fixtures Industry*. 1995.

USEPA. *EPA/310-R-97-005*. *Profile of the Pharmaceutical Manufacturing* Industry. 1997.

USEPA. *EPA/625-R-93-016 Guide to Cleaner Technologies: Alternatives to Chlorinated Solvents for Cleaning and Degreasing*. 1994.

USEPA. *EPA/310-R-95-003 Profile of the Wood Furniture and Fixtures Industry*. 1995.

USEPA. *EPA/310-R-95-001 Profile of the dry cleaning industry*. 1995.

USEPA. *EPA/310-R-97-005 Profile of the Pharmaceutical Manufacturing* Industry. 1997.

USEPA. *EPA/452/B-02-001 Air Pollution Control Cost Manual*. 2002.

USEPA. [en línia] *EnviroSense*. *Waste Reduction for the Commercial Printing Industry.* <http://es.epa. gov/techinfo/facts>.

USEPA. [en línia] *Envirosense*. *An industry overview of drycleaning and laundry facilities*. <http://es.epa. gov/techinfo/facts/dryclean.html>.

USEPA. *Joint Service P2 Opportunity Handbook. Ultrasonic cleaning processes as a solvent alternative*. 2003.

WBCSD. *Eco-efficiency. Creating More Value with Less Impact*. 2000.

WAKELIN, P. J.; WAN, P. J. *Food Industry. Solvents for Extracting Vegetable Oils.* A: WYPYCH, G. I. *Handbook of Solvents*. Ontario: Chem. Tec. Pub., 2001.

WOLF, K. *The Truths and Myths about Water-Based Cleaning- A Systems Approach to Choosing the Best Alternatives.* Pollution Prevention Review (primavera de 1994); p. 141-153.

WYPYCH, G. *Handbook of Solvents.* Toronto: Chem. Tec. Pub., 2001.

WYPYCH, G. *Adhesives and Sealants*. A: WYPYCH, G. I. *Handbook of Solvents*. Ontario: Chem. Tec. Pub., 2001.

ZEMAN, C. L.; HURBAN, L.; MEHTA, D.; WOLLIN, T.; DENNIS, E. A. *Requisites to Consider when Choosing Low Volatility Pressroom Solvents for Lithographic Printing Operations*. Journal of Cleaner Production, núm. 8 (2000); p. 35-47.

Organismes

- ADEME. http://www.ademe.fr.
- Agència Europea de Seguretat i Higiene en el Treball. http://europe.osha.eu.int/.
- Aspentech. AES Simulation & optimization - Applied physical properties. http://www.aspentech.com.
- European Environment Agency. *Cleaner Production.* http://service.eea.eu.int/envirowindows.
- European Solvents Industry (ESIG). http://www.esig.info/aboutus.php.
- CEMA. http://www.cema-sa.org/.
- Conseil Européen de l'Industrie des Peintures, des Encres d'Imprimerie et des Couleurs d'Art (CEPE). http://www.cepe.org/.
- Dortmund Data Bank Software Package. http.//www.ddbst.de.
- Euro Chlor. http://www.eurochlor.org/index.htm.
- Joint Research Centre. Institute for Prospective Technological Studies. http://eippcb.jrc.es.
- Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST). http://www.irsst.qc.ca/.
- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT). http://www.mtas.es/insht/.
- International Programme on Chemical Safety (IPCS). http://www.inchem.org/.
- ISTAS. http://www.istas.net/fittema/.
- National Institute for Occupational Safety and Health. http://www.cdc.gov/niosh/.
- North Carolina Division of Pollution Prevention and Environmental Assistance: Precision Cleaning Web & Solvents – The Alternatives. http://www.p2pays.org.
- Purdue University. http://www.ecn.purdue.edu/CMTI/IRCHS/.
- USAEC, P2/Compliance Technology. http://aec.army.mil/usaec/technology/.
- USEPA, Envirosense: Integrated Solvent Substitution Data System (ISSDS). http://es.epa.gov/ssds/hssds.html.
- USEPA, Sage (Solvent Alternatives Guide). http://es.epa.gov/ssds/sage.html.
- USEPA-SAGE. Solvent Alternatives Guide. http://clean.rti.org/.
- USEPA. Solvents – The Alternatives. http://www.p2pays.org/.
- USEPA. Green Chemistry. http://www.epa.gov/greenchemistry/tools.htm.

MEDI AMBIENT I HABITATGE

És voluntat del Departament de Medi Ambient i Habitatge i de les seves empreses adscrites impulsar les empreses a identificar opcions de millora dels mètodes i sistemes productius i de gestió que les ajudin a avançar cap a l'ecoeficiència. En aquest sentit, es presenta aquesta publicació, *Prevenció de la contaminació en l'ús de dissolvents*, dins la col·lecció de Manuals d'ecogestió.

Aquest llibre proposa una sèrie d'actuacions de caràcter general per aconseguir l'eliminació, la reducció i la correcta gestió dels corrents residuals originats pels dissolvents emprats en la indústria. Té un caràcter multisectorial, és a dir, va adreçat a diferents sectors industrials que poden tenir un impacte significatiu a Catalunya, ja sigui pel consum de dissolvent i/o per la generació de residus i emissions.

La col·laboració d'entitats i associacions en l'elaboració del manual ha estat cabdal per poder presentar un document proper a la realitat del nostre teixit industrial, amb informació útil per millorar la gestió empresarial i la integració dels conceptes ambientals, per conduir les empreses cap a la millora contínua i l'assoliment de l'excel·lència empresarial.

ISBN 84-393-6796-1

9 788439 367963