

© A. GIUFFRÈ EDITORE - *Juris data online* - Legislazione

DM 01/10/2008 n. 36823 (testo vigente)

DECRETO DEL MINISTERO DELL'AMBIENTE E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO 1 ottobre 2008 (in Gazz. Uff., 3 marzo, n. 51). - Linee guida per l'individuazione e l'utilizzazione delle migliori tecniche disponibili in materia di trattamento di superficie di metalli, per le attività elencate nell'allegato I del decreto legislativo 18 febbraio 2005, n. 59.

Preambolo

IL MINISTRO DELL'AMBIENTE E DELLA TUTELA
DEL TERRITORIO E DEL MARE

di concerto con

IL MINISTRO DELLO SVILUPPO ECONOMICO

e

IL MINISTRO DEL LAVORO, DELLA SALUTE

E DELLE POLITICHE SOCIALI

Visto il decreto legislativo 18 febbraio 2005, n. 59, recante «Attuazione integrale della direttiva 96/61/CE relativa alla prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento» e in particolare l'art. 4, comma 1, che prevede l'emanazione di linee guida per l'individuazione e l'utilizzazione delle migliori tecniche disponibili, nonché che l'autorizzazione integrata ambientale sia rilasciata, tra l'altro, nel rispetto delle linee guida medesime e l'art. 4, comma 2, che prevede che, fino all'istituzione di una nuova commissione integrata secondo le disposizioni dello stesso comma, operi la commissione istituita con decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio del 19 novembre 2002 (pubblicato nella Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana n. 302 del 27 dicembre 2002) ai sensi dell'art. 3, comma 2 del decreto legislativo n. 372/1999;

Acquisiti gli elaborati tecnici riportati in allegato al presente decreto, predisposti dalla commissione istituita con decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio del 19 novembre 2002 (pubblicato nella Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana n. 302 del 27 dicembre 2002) ai sensi dell'art. 3, comma 2 del decreto legislativo n. 372/1999;

Sentita la Conferenza unificata istituita ai sensi del decreto legislativo 25 agosto 1997, n. 281, nella seduta del 20 marzo 2008;

Decreta:

Articolo 1

Emanazione delle linee guida per l'individuazione e l'utilizzazione delle migliori tecniche disponibili

Art. 1.

1. Ai sensi dell'art. 4, comma 1 e 2 del decreto legislativo 18 febbraio 2005, n. 59, sono emanate linee guida recanti i criteri specifici per l'individuazione e l'utilizzazione delle migliori tecniche disponibili, per gli impianti esistenti che esercitano le attività rientranti nelle categorie descritte ai seguenti punti dell'allegato I del medesimo decreto:

2.6. Impianti per il trattamento di superficie di metalli e materie plastiche mediante processi elettrolitici o chimici qualora le vasche destinate al trattamento utilizzate abbiano un volume superiore a 30m³.

Tali linee guida, che costituiscono parte integrante del presente decreto, sono riportate in allegato.

2. Per criteri di tipo generale e per la definizione dei sistemi di monitoraggio, relativamente alle categorie di attività citate al comma 1, linee guida riportate in allegato sono da considerarsi unitamente alle linee guida generali e alle linee guida in materia di sistemi di monitoraggio già emanate per le attività rientranti nelle categorie descritte ai punti 1.3, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5 e 6.1 nell'allegato I del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 372 con decreto del 31 gennaio 2005, pubblicato nel S.O. n. 107 alla Gazzetta Ufficiale del 13 giugno 2005.

Articolo 2*Entrata in vigore***Art. 2.**

1. Il presente decreto entra in vigore il giorno successivo alla pubblicazione nella Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana.

Il presente decreto sarà trasmesso agli organi di controllo per la registrazione e pubblicato nella Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana.

Allegato 1**Allegato**

Linee guida per la individuazione ed utilizzazione delle migliori tecniche disponibili, in materia di trattamento di superficie di metalli, per le attività rientranti nei punti 2.6 dell'allegato I del decreto legislativo 59/05.

1. INTRODUZIONE

Con decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio, di concerto con il Ministro delle attività produttive e con il Ministro della Salute, in data 15 aprile 2003, è stata istituita la Commissione Nazionale ex art. 3, comma 2, del decreto legislativo 372/99 (recepimento della

direttiva 96/61/CE nota come IPPC), per la redazione delle linee guida per l'individuazione delle Migliori Tecniche Disponibili (MTD), ai fini del rilascio, da parte delle autorità competenti nazionale e regionali, dell'autorizzazione integrata ambientale (AIA).

La Commissione suddetta ha istituito, a sua volta, tredici gruppi tecnici ristretti (GTR), composti da rappresentanti dei ministeri interessati e delle Associazioni di Categoria dell'industria, con l'incarico di predisporre una proposta di linee guida in ciascuno dei tredici settori ritenuti al momento prioritari.

Il documento prodotto dal GTR «produzione e trasformazione dei metalli ferrosi» ha lo scopo di approfondire le MTD disponibili per il settore dei trattamenti di superficie, con lo scopo di aiutare sia l'azienda che deve presentare la domanda di autorizzazione, sia l'autorità competente che dovrà istruire il procedimento e rilasciare l'autorizzazione stessa.

In particolare il GTR ha deciso di trattare separatamente l'industria dei trattamenti superficiali dell'alluminio rispetto a quella dei trattamenti su altri metalli, sia per la specificità dei processi coinvolti che per le caratteristiche stesse della struttura industriale italiana.

Il documento prodotto, quindi, contiene un elenco delle principali tecniche disponibili applicabili nell'industria delle finiture superficiali, sia dal punto di vista delle prestazioni ambientali che dell'accettabilità economica; poiché questo documento rappresenta un approfondimento delle tecnologie utilizzate nel settore, esso non contiene indicazioni sui valori limiti di emissione da adottare, poiché si ritiene che questi ultimi siano definibili soltanto all'interno del processo autorizzativo, tenendo conto sia degli aspetti impiantistici dello stabilimento che si autorizza, sia delle caratteristiche del sito su cui opera.

Nel seguito del testo, infine, si farà ripetutamente cenno al documento comunitario noto come «BRef». Si tratta del documento di riferimento per l'identificazione delle migliori tecniche, edito dall'ufficio IPPC della UE sito in Siviglia.

L'Unione Europea, infatti, si è attrezzata per favorire l'attuazione della direttiva IPPC creando un apposito ufficio, operante presso il Centro comunitario di ricerca di Siviglia. L'ufficio «IPPC» coordina una serie di gruppi tecnici che sono incaricati della redazione di documenti di riferimento per l'individuazione delle migliori tecnologie, i cosiddetti Best Available Techniques Reference documents (BRefs). L'Italia ha attivamente contribuito ai lavori dei gruppi tecnici, con il coordinamento del Ministero dell'Ambiente.

Per il settore dei trattamenti di finitura superficiale dei metalli è oggi disponibile il documento «Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics - BRef August 2006» disponibile sul sito dell'ufficio IPPC di Siviglia all'indirizzo <http://eippcb.jrc.es>.

Nei riferimenti al BRef, nel seguito di questo documento, si farà uso dell'acronimo inglese BAT, che in lingua inglese è utilizzato per indicare le Best Available Techniques; nel resto del testo si utilizzerà altresì l'acronimo italiano MTD ad indicare la migliore tecnica disponibile (al singolare) o le migliori tecniche disponibili (al plurale).

Il documento BRef «Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatments of Metals and Plastics - Final Draft May 2005» non si occupa di trattamenti di superficie che utilizzano solventi e neppure della verniciatura per elettroforesi (anforetica o cataforetica) in quanto non sono attività pertinenti al settore di trattamento dei metalli e plastica. Si rimanda, se ne ricorrono i presupposti, al BRef «The second draft BRef on Surface Treatment using solvents».

2. RICOGNIZIONE DELLA SITUAZIONE DEL SETTORE

2.1. Industrie galvaniche

Il settore si sostanzia in un insieme di imprese (o di reparti interni) che effettuano servizi produttivi destinati a trattare componenti o prodotti di altre imprese (o dell'impresa integrata in cui il reparto è incorporato) mediante l'applicazione di una serie di processi chimici od elettrochimici meglio specificati in seguito.

Rientrano tra i processi i trattamenti comunemente noti nel mercato come:

- Zincatura
- Nichelatura
- Cromatura
- Ottonatura
- Ramatura
- Fosfatazione
- Bronzatura
- Stagnatura
- Cadmiatura
- Brunitura
- Rodiatura
- Altri trattamenti

Il settore si presenta in modo estremamente variegato e complesso, tanto che risulta oltremodo difficile la sua stessa definizione. Un metodo per descriverlo, comunque approssimativo, è quello di basarsi sui dati ISTAT derivanti dai censimenti delle imprese industriali relativamente alla categoria economica «28510 Trattamento e Rivestimento dei Metalli»; si deve comunque aver riguardo a tali dati considerando che sono escluse dal computo aziendale che effettuano gli stessi procedimenti su materiali plastici e che probabilmente sfuggono imprese che operano nel campo dei circuiti stampati. Inoltre si deve considerare che possono essere escluse imprese che si qualificano in altre categorie economiche e che svolgono al loro interno, in propri reparti, trattamenti e rivestimenti superficiali su beni di propria produzione.

Secondo i dati Istat risultano oltre 6000 le imprese della categoria economica citata con un dato relativamente stabile negli ultimi tre censimenti: nel 1991 n° 6014, nel 1996 n° 6064, mentre nel 2001 gli operatori risultano essere 6062.

=====		
Classe Addetti	Numero	Imprese Anno 2001
=====		
1		1315
2		819
Da 3 a 5		1244
Da 6 a 9		966
Da 10 a 15		821
Da 16 a 19		271

Da 20 a 49	489
Da 50 a 99	105
Da 100 a 199	29
Da 200 a 249	1
Da 250 a 499	2

Tabella 1 - Dati ISTAT 2001

Non vi è modo di verificare oggettivamente in maniera diretta quante di queste imprese ricadano nell'ambito di applicazione della direttiva IPPC, in altre parole ci si deve basare su alcuni assunti del tutto ipotetici imperniati sui dati a disposizione che possano aiutare in una stima dimensionale; si assume quindi vi sia una certa relazione tra numero di addetti e dimensioni degli impianti.

Da 6.062 operatori si sottraggono le micro-imprese, ovvero le imprese monoaddetto pari a 1.315 unità.

Tale gruppo di imprese si assume sia costituito da aziende che:

- operano con un solo addetto al servizio di altre imprese del settore (ad es. con operazioni di pre-lavorazione quali pulitura metalli, sabbiatura, pallinatura, levigatura etc..)
- operano nel settore con microimpianti di dimensioni inferiori alla soglia di 30 metricubi.
- non operino più, ovvero siano nella fase di uscita dal mercato ed esistano solo formalmente in attesa della definitiva cessazione dell'attività.

In tal modo si riducono da 6.062 a 4.747 le imprese con questa prima ipotesi.

Similmente, operando per assunzioni, si ritiene che non possano essere più del 10% le aziende con 2 addetti che rientrino nel campo di applicazione della IPPC; approssimando ad 81 (su 819) le azienda da considerare nella IPPC con 2 addetti, si sottraggono 738 operatori dalle 4747 unità; con questa seconda scrematura si ha una ulteriore riduzione a 4.009 operatori.

Procedendo con la scrematura e considerando le 1.244 aziende da 3 a 5 addetti si stima nel 20% le imprese che superino i 30 metricubi di soglia prevista che assoggetta l'impresa alla Direttiva 96/61/CE; si devono quindi considerare circa 249 operatori soggetti e sottrarne 995. Si arriva quindi a 3014 unità residue.

Ugualmente per le 966 imprese da 6 a 9 addetti si stima il 30% di imprese soggette alla IPPC quindi 289 unità, in questo modo si riducono le aziende a 2337 residue.

Nella categoria da 10 a 15 addetti, si ipotizza che siano il 40% le imprese in IPPC, in questo gruppo sono censite 821 unità; si considerano 328 in IPPC e si sottraggono le restanti portando a 1.844 imprese nel settore.

Nelle restanti classi si suppone che tutte le imprese siano soggette alla direttiva.

Ne consegue che si stimano in 1844 le imprese della categoria economica 28.510 soggette ad IPPC, così suddivise per classi di addetti:

```

=====
Classe Addetti | Numero Imprese IPPC
                | nella categoria 28510 stimate
=====
1               | 0
    
```

2		81
Da 3 a 5		249
Da 6 a 9		289
Da 10 a 15		328
Da 16 a 19		271
Da 20 a 49		489
Da 50 a 99		105
Da 100 a 199		29
Da 200 a 249		1
Da 250 a 499		2

Tabella 2-Stima delle imprese ricadenti in IPPC

A queste andranno aggiunte aziende operanti su materiali plastici ed aziende che per qualsiasi motivo siano uscite dal campo di rilevazione Istat.

L'ipotesi che 1.844 imprese superino la soglia dei 30 m³ di vasche si basa sul fatto che venga effettuata ai fini del calcolo della soglia la sommatoria delle cubature delle vasche contenenti soluzioni chimiche od elettrochimiche che portino ad alterazioni della superficie (vasche di trattamento e finissaggio come più oltre individuate).

Una notazione è importante: si è dovuto riguardo al numero imprese per esigenze di semplificazione e perché in questo paragrafo si dà uno sguardo introduttivo al profilo economico del settore. In realtà nel concreto si dovrà esaminare l'insieme delle unità locali che sono analizzate nel § 3.1.2.

2.2. Dati sulla produzione

Data la trasversalità del comparto risulta pressochè impossibile fornire dati univoci sulla produzione:

- nel caso di trattamenti su minuterie di massa, l'unità di misura è in generale il peso;
- per i trattamenti a telaio l'unità di misura è il numero di pezzi trattati; all'interno di questa sottocategoria già si comprende come risulta difficile comparare dati produttivi che possono riguardare volta a volta e solo a titolo d'esempio: occhiali, componenti per lampadari, sedie e tavoli, parti di motore a scoppio, bigiotteria, componenti per cicli e motocicli, attrezzature medicali, componenti per elettrodomestici, tubi e profilati... etc.;
- nel caso di trattamenti in continuo si parlerà di superficie trattata in metri quadri o se trattasi di fili/cavi metri lineari trattati;
- nel caso dei circuiti stampati in generale si potranno avere dati sulla produzione espressi in opportune misure di superficie.

Non risulta possibile né conveniente determinare esattamente dei dati sulla produzione dei particolareggiati. Si possono quindi effettuare delle stime basate sempre sui dati Istat ufficiali, cercando un rapporto tra numero di addetti e fatturato dell'impresa ed assumendo quindi che il fatturato sia l'unico dato omogeneo per paragonare le attività accomunate unicamente dalla tecnologia applicata e dalla direttiva IPPC, e non tanto dai mercati di sbocco, che sono i più diversi tra loro; del resto le stesse difficoltà hanno condotto il legislatore comunitario ad individuare una soglia basata sulla cubatura delle vasche come soglia per l'applicazione della direttiva in questo particolare settore, scontrandosi anche esso con le stesse difficoltà statistiche di rilevazione di dati univoci sulla produzione.

Nel 2001 sono state censite 6.062 imprese con un numero di addetti rilevato di 56.006 unità;

nell'ipotesi di stimare un fatturato per addetto di 90.000 euro si ha un fatturato globale nazionale di circa 5.000.000.000 euro. L'ipotesi deriva dal fatto che il settore manifesta una certa crisi che negli ultimi anni ha portato il fatturato a decrescere per unità di addetto, e i dati possono quindi essere considerati solo come verosimili. In ogni caso è pensabile che anche microaziende non possano reggersi a lungo se l'unico addetto lavorante non raggiunge un reddito lordo marginale minimo (si suppone 1.500 euro mese netti con lordi di circa 3.000 euro mese, ovvero circa 40.000 euro annui + costi vari di produzione (energia, materie prime impiegate, spese di trasporto, affitto, telefono, spese generali, ecc..) tali da pervenire almeno ai 90.000 euro annui di fatturato.

Di fatto 6.062 imprese con 56.006 addetti totali portano ad una media aritmetica di addetti di poco superiore a 9 unità, il che porterebbe a concludere secondo l'assunto che mediamente l'impresa con nove addetti dovrebbe fatturare circa 810.000 euro anno.

A riprova, si ha un dato su un campione di 900 imprese (vedi § 3.4.1.1) riferito al biennio 1999/2000 esposto dalla SEAT (il campione viene descritto in tale paragrafo); dal fatturato complessivo di 1400 miliardi di lire, si ricava per ciascuna impresa il fatturato di circa 803.000 euro.

L'avvertenza è d'obbligo vista l'estrema varietà del settore: la varianza intorno alla media aritmetica è elevatissima e non può essere trasferita sic et simpliciter alla singola unità produttiva: infatti risulta evidentemente diversa una azienda che effettua ad esempio trattamenti preziosi (oro, argento, platino..) da una azienda che effettua sempre ad esempio zincatura poiché la struttura dei costi è diversissima non fosse altro che, nell'esempio, per il costo diversissimo della materia prima.

Alcuni esempi successivamente indicati evidenziano come sia estremamente variabile il dato in base alle diverse lavorazioni eseguite.

2.3. Distribuzione territoriale degli impianti

Utilizzando i dati ufficiali più recenti forniti dall'Istat si è raggiunta la seguente ripartizione per Regione dalle 6.062 imprese. Data l'estrema frammentazione del settore e la piccola dimensione media prevalente non si è ritenuto opportuno guardare inizialmente alle Unità Locali delle imprese (che in totale risultano essere 6.604) cosa che ora si è considerata dato che l'obiettivo è la definizione della distribuzione territoriale degli impianti. In ogni caso la ripartizione ottenuta resta indicativa in quanto comprende tutte le imprese della categoria economica «28510» ed esclude imprese non appartenenti alla categoria ma soggette alla IPPC o che sono estranee al campo di rilevazione Istat.

Andrà quindi verificata in ciascuna Regione quante siano in concreto le unità produttive che superino il valore di soglia di 30 metricubi di vasche utilizzate per trattamenti chimici od elettrochimici che portino ad alterazione della superficie. A titolo indicativo si riporta la media dipendenti per le unità locali di ciascuna Regione.

Fig. 1 - Media dipendenti per le unità locali (anno 2001): omissis.

La distribuzione delle imprese, delle unità locali e degli addetti per regione è riportata nella tabella successiva

Regione	Categoria economica 28510	UNITA' LOCALI Istat 2001	ADDETTI Istat 2001	Media Addetti per Unità locale 2001
	NUMERO IMPRESE			
	Istat 2001			

Piemonte	969	1058	7956	7.5
Valle d'Aosta	4	4	23	5.7
Lombardia	2198	2371	18786	7.9
Trentino A. Adige	29	30	330	11
Veneto	777	858	8540	9.9
Friuli V. Giulia	89	102	1165	11.4
Liguria	65	72	452	6.2
Emilia-Romagna	720	773	6600	8.5
Toscana	393	417	2864	6.8
Umbria	29	32	358	11.1
Marche	152	165	1714	10.38
Lazio	124	137	1194	8.7
Abruzzo	52	58	990	17
Molise	5	6	178	29.6 Max
Campania	174	201	2127	10.5
Puglia	109	125	1498	11.9
Basilicata	18	21	201	9.5
Calabria	48	51	308	6
Sicilia	75	82	523	6.3
Sardegna	32	41	199	4.8 min
Totale Italia	6062	6604	56006	8.48

Tab. 3 - Distribuzione delle imprese, delle unità locali e degli addetti per regione

Come si vede il massimo di dimensione media si ottiene in Molise con 29.6 addetti per unità locale, il minimo in Sardegna con 4.8 addetti per unità locali. La media nazionale per U.L. è di 8.48 addetti.

2.4. Personale impiegato

Il personale impiegato da dati ufficiali Istat 2001 si sostanzia in 56.006 addetti suddivisi nelle 6.062 imprese o se si vuole su 6.604 unità locali. Dal 1991 al 2001 l'incremento occupazionale si avvicina alla 10.000 unità (da 46521 a 56.006 addetti). La crescita occupazionale sarebbe quindi di circa 1000 addetti per anno. Vedi tabella 3 per le dimensioni delle medie imprese e la distribuzione territoriale degli occupati.

L'occupazionale femminile pesa per 12.775 addetti rispetto alla predominante maschile.

Le donne si qualificano come dipendenti per 10.789 unità; usualmente fanno parte dello staff contabile-amministrativo o dello staff tecnico-scientifico delle aziende; inoltre vengono

maggiormente impiegate in lavori dove è necessaria una grande abilità manuale, velocità di aggancio/sgancio di piccoli particolari trattati a telaio, laddove sia richiesta una maggior precisione nella fase di aggancio/sgancio imballo e controllo del prodotto trattato (occhialeria, minuteria per lampadari, particolari per l'elettronica, minuteria di precisione..). Minore l'impiego femminile in settori produttivi più «pesanti».

Sono infine 1.986 le donne non dipendenti, addette quindi con ruolo di titolare o contitolari o coadiuvanti familiari, a riprova delle caratteristiche delle imprese del settore.

L'occupazione maschile si sostanzia in 43.231 addetti di cui 35.244 dipendenti, 7.987 indipendenti.

Per quanto riguarda l'occupazione flessibile, sempre nel 2001 nel settore sono stati rilevati numero 1.320 Co.Co.Co, e numero 1.186 addetti interinali. Mentre si ritiene che i Co.Co.Co. siano l'espedito per trattenere al lavoro professionalità sempre più rare che vanno scomparendo (es. pulitori manuali di metalli che vanno in quiescenza), l'esiguo percentuale (2%) di interinali sembra dovuta all'utilizzo dello strumento della flessibilità a scopi di prova e selezione di nuovo personale da assumersi direttamente in seguito, dapprima con contratti a tempo determinato e per una buona parte trasformati a tempo indeterminato.

Fig. 2 - Numero addetti per regione: omissis.

2.5. Dati macroeconomici

Fornire dati effettivamente macroeconomici è oltremodo difficile per questo settore di attività.

Si può innanzitutto dire che le 6.062 imprese finora considerate sono imprese di «servizi produttivi» che portano a completare il ciclo produttivo rifinendo componenti metalliche prodotte dalle 25998 imprese censite dall'Istat nella categoria di lavori di meccanica generale per conto terzi in ambito nazionale.

Le tipologie di prodotti trattati in generale comprendono:

- Beni di consumo durevole
- Mezzi di trasporto (parti di motori a scoppio e parti strutturali e componenti)
- Beni di investimento (macchinari, componenti elettronici)
- Semilavorati metallici (coils, wire processing, bullonerie)
- Prodotti per l'edilizia
- Prodotti medicali
- Prodotti aerospaziali
- Preziosi
- Altro

I servizi produttivi si estendono poi ad altri settori di attività, aumentando la quantità di imprese servite in modo difficilmente misurabile, specie quando le lavorazioni riguardano altri supporti non metallici come:

- Plastica
- Vetro
- Materiali ceramici

Altro campo notevole è quello relativo alla produzione di circuiti stampati, di stampi mediante elettroformatura e di campi connessi alla produzione artistica.

La localizzazione delle imprese, o meglio degli impianti, è funzione della localizzazione delle aziende clienti. Questo spiega la ripartizione territoriale che segue pedissequamente la distribuzione delle decine di migliaia di imprese servite, con gli squilibri tra nord e sud ben noti. Sembra inoltre acclarato che esiste una «utilità di luogo» che spinge alla specializzazione produttiva; questo provoca un inserimento del settore nelle «economie di distretto». Per fare un esempio il distretto dell'occhialeria del Cadore fruirà dei servizi specializzati di imprese di trattamenti sulle montature degli occhiali, dei relativi astucci metallici e dei loro componenti.

Le dimensioni degli impianti saranno come sempre funzione delle dimensioni delle componenti da trattare. Intorno al 2001 erano oltre una trentina le imprese di trattamenti specializzate nell'occhialeria e si sono progressivamente ridotte di una decina nell'ultimo triennio risentendo della crisi indotta dai mercati produttivi dei paesi dell'Est Europa e dell'Estrema Asia.

Questa tendenza dell'ultimo triennio deve essere tenuta in considerazione in termini più generali per tutto il settore.

Oltre alle difficoltà concorrenziali, derivanti dall'ingresso recente in tutti i comparti dei produttori Asiatici tra cui spicca la Cina, si deve considerare un ulteriore aspetto che incrementa le difficoltà delle imprese di trattamenti dal lato dell'input. Per essere più precisi le materie prime impiegate sono essenzialmente metalli raffinati la cui domanda è cresciuta con i tassi di crescita del Pil dei nuovi paesi produttori. L'eccesso di domanda si è scontrato con la rigidità dell'offerta che non può attivare impianti produttivi nuovi se non nel lungo periodo. L'incremento dei costi di materie prime ha raggiunto in taluni casi il 120%. La stagnazione ha impedito alle imprese del settore di riversare tali aumenti di costo sui prezzi di vendita. L'elevata quotazione dell'euro rispetto al dollaro non è riuscita a calmierare i prezzi di acquisto delle materie prime mentre ha impedito una consistente ripresa nei settori esportatori serviti dalle imprese di trattamenti.

2.6. Sottosettori

Le aziende del settore eseguono lavorazioni che debbono in generale fornire al prodotto trattato una o più caratteristiche tra le seguenti:

- Il miglioramento dell'aspetto estetico
- La resistenza alla corrosione, allo sfregamento, all'attrito, all'usura agli agenti chimici
- La conducibilità elettrica
- L'isolamento termico
- La conducibilità termica
- Il miglioramento dello scorrimento o lubrificazione
- La saldabilità

- La modificazione delle proprietà ottiche o di rifrazione
- L'isolamento dall'irraggiamento
- L'inossidabilità alle alte temperature
- L'igienicità

Questa estrema diversità di funzioni d'uso dei trattamenti si sostanzia in lavorazioni accomunate sì dalla tecnologia applicata ma diversissime per tipologia.

A livello nazionale si è cercato di ottenere dei dati che discriminino per tipologia specifica di attività. Utilizzando i dati derivati da SEAT relativi al 1999/2000 si ritrova:

- 900 imprese nazionali indicate dalla SEAT nel comparto generale «Galvanotecnica» delle quali:
 - 55.5% «Cromatura e Nichelatura»
 - 20.5% «Ossidazione anodica»
 - 5% «Argentatura e Doratura»
 - 19% «Altre lavorazioni»

Per queste aziende analizzate (non si sa in base a quali criteri) si stimano 1.400 miliardi delle vecchie Lire di fatturato ovvero quasi 700 milioni di euro (circa 803.000 euro per imprese).

Sempre in base agli annuari SEAT della meccanica si trovano degli elenchi nominativi a fini pubblicitari:

- b) 477 imprese nazionali si riconoscono nel comparto «Cromatura e Nichelatura» (comprendenti quindi nichelature, cromature decorative e cromature a spessore) con una media di fatturato indicata intorno ad 1 Miliardo di vecchie Lire per azienda.
- c) 207 imprese italiane si pubblicizzano come zincature elettrolitiche
- d) 353 imprese si riconoscono nella categoria «Trattamenti e finiture superficiali metalli»
- e) 444 si pubblicizzano in un comparto generico «Galvanotecnica»
- f) 20 imprese nella lavorazione «stagnatura e piombatura»
- g) 13 imprese come «Ramatura, Ottonatura e Bronzatura»
- h) 174 imprese come «Argentatura, Doratura, Platinatura e Rodiatura»

Si tralasciano attività di Fosfatazione e Fosfatizzazione, Ossidazione Anodica, Lucidatura Metalli, o genericamente di Metallizzazione anch'esse comunque citate in altre categorie della SEAT.

Si noti che 1.688 sono il totale delle imprese che si pubblicizzano negli annuari SEAT nelle categorie indicate dal punto b al punto h, mentre nell'analisi settoriale (punto a) si citano 900 imprese, compreso il 20% di Ossidazioni Anodiche, cioè altri 180 operatori circa esclusi dalla pubblicazione nominativa nei punti successivi.

Il totale delle imprese così ottenibile (1688 nominative + 180 ossidazioni anodiche) è un numero molto vicino agli operatori che sono stati stimati ricadere nell'ambito d'applicazione della direttiva 96/61/CE (§ 3.1).

2.7. Impatto ambientale del settore

Gli elementi che concorrono a definire l'impatto ambientale del settore sono:

- Consumo delle seguenti risorse primarie (Input):
 - acqua
 - energia
 - metalli
 - prodotti chimici
- Produzione: dai fattori della produzione indicati come input trae origine un processo che produce determinati risultati o benefici ambientali connessi alla missione produttiva.
- Emissioni (Output):
 - acque reflue
 - rifiuti

Saranno trattate dapprima brevemente i benefici ambientali connessi all'attività per poi concentrarsi sui costi, ovvero sugli input e sulle emissioni od «output».

2.8. Benefici ambientali

Nel bilancio dell'impatto ambientale non si può non tener conto dei risultati produttivi del settore in termini sia di effetti diretti sul risparmio di risorse sia di impatto dei prodotti a fine Ciclo di Vita (CVP).

1. Efficiente utilizzo di risorse naturali

La ragion d'essere delle lavorazioni del settore è normalmente il rivestimento mediante film sottili di un materiale meno nobile con un materiale più raro, in modo che le caratteristiche tecnico funzionali del secondo siano sfruttate al massimo a vantaggio di risorse naturali meno rare.

Esempi di efficiente utilizzo di risorse naturali con le tecnologie di tipo elettro-chimico:

- 1 g d'oro ricopre e dà funzionalità a migliaia di contatti elettrici;
- un set di posate «silver plated» da 12 pezzi richiede da 70 a 90 g. di argento invece di qualche Kg. richiesto da posate in argento massiccio.

Studi recenti sono stati effettuati su due lavorazioni prevalenti Nichelatura e Zincatura:

- Lavorazioni a base di NICHEL: nell'Unione Europea solo il 4% del nichel richiesto sul mercato viene utilizzato nel settore dei trattamenti metallici; il dato assoluto è di 18000 tonnellate di nichel destinate all'impiego per trattamenti di nichelatura. Queste 18000 tonnellate di nichel

sviluppano secondo una stima fondata sui risultati della ricerca commissionata da Assogalvanica all'Istituto Nazionale Fisica della Materia un massa di prodotti metallici trattati in UE non inferiore a 2.570.000 tonnellate.

- Lavorazioni a base di ZINCO: nel triennio 2000-2002 la produzione mondiale annua di Zinco è stata di circa 9.1 milioni di tonnellate; si stima che il 50% del metallo sia utilizzato per rivestimenti anticorrosivi, l'altra metà è destinata alla produzione di leghe. Nell'Unione Europea 1,4 milioni di tonnellate sono destinate a rivestimenti anticorrosivi; la maggior parte di questa quantità viene utilizzata in procedimenti di zincatura a caldo, mentre la zincatura elettrolitica, depositando da 3 a 40 μ di metallo max, realizza molto più efficientemente l'utilizzo di una risorsa comunque rara (la concentrazione o clarke inferiore a 0.1% classifica un elemento raro e lo Zn viene stimato a 0.007% ovvero 70ppm o mg/Kg).

2. Salvaguardia di risorse esistenti

I danni da corrosione sono stimati in un valore intorno al 7% del PIL mondiale.

Uno studio effettuato nel Regno Unito stima in 17 miliardi di sterline le perdite connesse alla corrosione nel paese. Lo stesso studio stima sempre in questo paese perdite per frizione ed abrasione di oltre 4 miliardi di sterline.

Le funzionalità anticorrosive e di aumentata resistenza fornite dai trattamenti salvaguardano risorse ed energie ingentissime.

3. Salvaguardia della salute e di vite umane

Non sono stimabili gli effetti positivi indotti dalla funzione antibatterica dei rivestimenti metallici, non solo per strumentazioni chirurgiche o medicali ma pure per suppellettili di uso più comune, dalle posate ai corrimano di una scala.

A tal proposito il Consorzio per lo sviluppo sostenibile Ecometal ha commissionato a fine 2005 una ricerca sulle proprietà igieniche dei rivestimenti galvanici all'Università di Modena e Reggio Emilia. Maggiori informazioni saranno reperibili nel sito del consorzio www.ecometal.org.

Non sono stimabili pure gli effetti positivi dei trattamenti in termini di sicurezza, attiva e passiva, fornita ad una miriade di prodotti dal cui funzionamento dipendono vite umane; l'esempio più immediato è il circuito stampato od un rivestimento anticorrosivo applicato a componenti aeronautiche.

4. Impatto ambientale nullo a fine ciclo di vita del prodotto

Il prodotto metallico con rivestimento metallico è non solo pienamente riciclabile ma viene effettivamente pienamente riciclato. Il tasso di riciclo dell'acciaio è il più elevato in assoluto, si stima che la percentuale di riciclo attuale assorba l'intera produzione di acciaio di 30 anni fa (durata media dei prodotti metallici). Il rottame metallico del resto non è mai stato così valorizzato come nell'ultimo biennio.

Studi effettuati dall'Istituto Nazionale Fisica della Materia, su commissione di Assogalvanica, hanno definito le caratteristiche di riciclabilità del prodotto in acciaio al carbonio rivestito con nichel, croma e zinco, dando luogo a leghe derivanti dal procedimento di riciclo migliori di quelle di partenza.

I procedimenti galvanici così testati possono fruire di un marchio di riciclabilità denominato «Infinitely Recyclable» in quanto:

A: il procedimento di riciclo può essere ripetuto infinite volte

B: il procedimento dà luogo non solo ad un risparmio di energie e risorse naturali, ma anche ad un prodotto migliore.

2.9. Consumo di risorse primarie (Input)

Acqua

L'utilizzo di acqua è fondamentale per i trattamenti superficiali sia per costituire le soluzioni operative che per l'effettuazione delle operazioni di lavaggio.

Si stimano necessari per ciascuna fase di lavaggio da 3 a 20 litri di acqua per m² di superficie immersa (costituita da superficie effettivamente preparata, trattata o finita + superficie del pezzo che viene comunque immersa+superficie del telaio di aggancio o roto-barile).

Per fase di lavaggio si intende l'insieme dei lavaggi che seguono una data fase di preparazione o trattamento o finitura. Così ad esempio dopo una fase di elettrodeposizione costituiscono la fase di lavaggio il primo lavaggio chiuso, detto «recupero» (che non darà luogo ad utilizzo di acqua corrente se non episodicamente allorchè parte di tale recupero andrà a rimpiazzare la soluzione precedente di trattamento persa per evaporazione) e altri 2 lavaggi successivi.

L'intervallo di consumo d'acqua per m² è sufficientemente ampio per considerare una serie di variabili che incidono sul consumo stesso:

- dimensioni del pezzo da trattare (pezzi di piccola, media o grande dimensione e relativa incidenza sui telai utilizzati);
- Forma del pezzo da trattare intesa come geometria;
- Attitudine allo scodellamento dei pezzi da trattare (pezzi cavi, fenomeni di capillarità);
- Tipologia della superficie
- da trattare (ruvidità, asperità della superficie da trattare)
- già trattata (trattamenti lucidi e trattamenti satinati od opachi richiedono diverse quantità di acqua per il lavaggio).

In generale piccoli impianti non ricadenti all'interno dell'applicazione della direttiva saranno posti verso la parte inferiore dell'intervallo di consumo, gli impianti più grandi verso l'alto. Le eccezioni sono sempre possibili in quanto anche un piccolo impianto che tratti, solo ad esempio, flessibili per doccia, potrà sviluppare una richiesta elevata d'acqua date le caratteristiche di capillarità e di trattenimento d'acqua del pezzo. Dai dati riportati, nella stesura del BRef, dal rappresentante francese, si è osservato che il settore dei circuiti stampati si posiziona sopra i 15 litri di acqua per mq, per fase di lavaggio; si deve quindi considerare anche il livello qualitativo richiesto di «pulizia» della superficie sia per motivi di funzionalità di impiego del prodotto sia per necessità espresse da ulteriori trattamenti/finiture da effettuarsi a valle.

Energia elettrica

L'energia elettrica utilizzata nel settore viene classificata come:

- Materia prima allorchè venga utilizzata in procedimenti elettrochimici. In tal senso fruisce di vantaggi ed agevolazioni fiscali e viene spesso contabilizzata a parte grazie ad appositi

misuratori dedicati.

- Forza motrice o energia per fini di tipo generale, come in qualsiasi altra attività per gli utilizzi consueti: motori elettrici asserviti ad impianti di produzione o ad impianti di aspirazione, motori per pulitrici metalli, impianti di illuminazione etc. Talora vengono utilizzate resistenze elettriche per portare alla temperatura operativa determinate soluzioni galvaniche; normalmente questo avviene laddove non è possibile/conveniente utilizzare serpentine di riscaldamento e per bagni di ridotte dimensioni.

Nei procedimenti elettrochimici l'utilizzo di energia elettrica come materia prima avviene sotto forma di corrente continua a basso voltaggio ottenuta mediante raddrizzatori. In una tipica azienda galvanica questo utilizzo può stimarsi in una percentuale tra l'80% ed il 90% del totale dell'energia elettrica utilizzata. L'impiego di energia in procedimenti galvanici può vedere in generale l'applicazione di un voltaggio compreso tra i 2 e gli 8 Volts con una densità di corrente compresa tra i 0.5 ed i 10 Ampere per decimetroquadrato a seconda delle lavorazioni e delle specifiche condizioni di trattamento. Per le lavorazioni rotobarile l'intervallo di voltaggio è in generale definito da un minimo di 6 ad un massimo di 15 Volts per ottenere una densità di corrente compresa tra 0.5 e 2 A/dm².

Energia termica

Questo tipo di energia è utilizzato poiché risulta necessario mantenere le soluzioni operative a determinate temperature perché si effettui correttamente l'operazione di preparazione, trattamento e finitura specifica.

La temperatura più elevata (>80°C) è raggiunta in una fase di pre-sgrassatura a base di acquosa, soluzione che consente di eliminare unti, olii, grassi e paste di pulitura metalli, evitando in genere il ricorso ai solventi. Al di là di questa fase particolare le temperature massime saranno comprese in genere da i 30°C ed i 65°C, mentre frequenti sono le soluzioni che lavorano a temperatura ambiente o che non hanno bisogno di riscaldamento supplementare.

Esistono inoltre casi in cui può essere necessario il raffreddamento della soluzione, ad esempio in alcuni bagni al cromo.

Metalli

Si possono distinguere i metalli utilizzati in forma massiva (Nichel, Zinco, Rame etc..) da metalli utilizzati in forma di sali e/o composti.

- Metalli in forma massiva: in generale si debbono sempre utilizzare prodotti estremamente raffinati e di elevata qualità, come ad esempio il Nichel elettrolitico High Grade min. 99.97%. Le pezzature sono espresse in pollici o in centimetri e possono variare a seconda delle necessità.

Vengono normalmente utilizzate piastre di nichel da 10 X 10 cm o da 2 X 2 cm.

Lo zinco viene fornito in sfere rendendo possibile nei più moderni impianti la ricarica automatica dei cestelli.

Altri metalli in forma massiva utilizzati sono quelli che vanno a costituire gli anodi insolubili o poco solubili in certi trattamenti. Ad esempio gli anodi di ottone per i bagni di ottonatura o quelli in piombo per i bagni di cromatura.

- Metalli in forma complessata: la tendenza attuale è quella di utilizzare sempre meno metalli in forma complessa con sali cianurati. Si sono sviluppati via via ad esempio cicli di zincatura acida o di zincatura alcalina senza cianuri allo scopo di eliminare una sostanza indesiderata dagli stessi

produttori. Talora per ragioni tecniche non risulta possibile comunque operare con le soluzioni alternative.

- Altri composti metallici: sotto forma di solfati o cloruri metallici possono essere utilizzati o una tantum, al momento della formazione del bagno iniziale, o con aggiunte più o meno frequenti in funzione del consumo.

Prodotti chimici

- Prodotti chimici di base: sono normalmente utilizzati prodotti acidi e basici (soda caustica, acido solforico, acido cloridrico, acido borico...) a seconda delle lavorazioni eseguite. Gli stessi prodotti, con altri, saranno acquisiti come reagenti necessari al processo depurativo degli effluenti (soda caustica, acido solforico e/o cloridrico, sodio bisolfito, ipoclorito di sodio, acqua ossigenata, sodio idrosolfito, carboni attivi,...)

- Specialità chimiche: il mercato nazionale delle cosiddette specialità chimiche destinate al settore consta di un valore di circa 100 miliardi delle vecchie lire. Si possono stimare in una ventina le imprese fornitrici più significative del settore, di norma multinazionali o aziende italiane consociate con aziende estere. In massima parte si tratta di additivi chimici ad azione livellante, splendogena, brillante o che tendono a favorire il processo di elettrodeposizione dando certe caratteristiche (es. duttilità), che sono di norma dosati con sistemi automatici ed in percentuali estremamente ridotte nella soluzione operativa. Altri additivi sono forniti allo scopo di ridurre la tensione superficiale dei liquidi e favorire lo sgocciolamento prima dei lavaggi in modo da contribuire a ridurre il drag-out. Alcuni prodotti specialistici schiumogeni od in gel sono utilizzati per ridurre le emissioni aeriformi dalla superficie della soluzione e sono denominati antifumo.

2.9.0.1. Emissioni (Output)

Acque reflue

Il settore ambientale più rilevante per le attività di trattamento delle superfici metalliche (e plastica) è quello relativo al trattamento delle acque reflue.

Dal lato dell'input è stata indicata la necessità della risorsa in funzione delle operazioni principali e specifiche che ne originano l'utilizzo. Dal lato dell'output potranno verificarsi 2 tipi di problematiche, una di tipo qualitativo ed una di tipo quantitativo.

Qualitativamente le acque reflue dovranno essere depurate secondo le tabelle vigenti nel territorio, ovvero:

- in generale secondo quanto stabilito dal Decreto Legislativo 11 maggio 1999, n. 152;

- in particolare per il bacino scolante in Laguna di Venezia da quanto stabilito dalle norme particolari.

Gli scarichi di acque reflue dovranno quindi rispettare i parametri stabiliti in relazione alle specifiche tabelle previste per scarichi sul suolo, in acque superficiali, in fognatura.

In relazione alle Migliori Tecniche Disponibili, come espresse nei lavori svolti dalle commissioni comunitarie competenti, si dovrà in generale tener conto delle diversità legislative e nei limiti espressi, in mg/litro nei diversi paesi, per contestualizzare in Italia l'estensione o meno di determinate tecnologie. In altre parole le limitazioni molto più restrittive nei parametri di concentrazione ammessi allo scarico nel nostro Paese potranno avere risvolti quantitativi oltreché qualitativi.

Quantitativamente le limitazioni proprie del nostro Paese su parametri quali solfati, cloruri, fosfati, boro rendono difficilmente praticabile oltre certi limiti il riutilizzo della risorsa idrica più volte negli stessi processi. In altre parole limitazioni su parametri non «governabili» impediscono più ricircoli della stessa acqua per ridurne quantitativamente l'impiego.

Nell'ottica delle MTD, vanno tenute presenti le due considerazioni:

1. «Scarico zero» o «zero discharge» viene definito come «non effettuazione dello scarico a livello locale» e non ha rilevanza per come viene intesa la direttiva 96/61 CE. In altre parole la prassi per cui una autorità locale pur non vietando l'attività d'impresa ne impedisca di fatto l'output idrico non concedendo l'autorizzazione allo scarico locale, conduce al trasporto delle acque reflue stesse presso altro operatore che le depurerà trattandole come rifiuto. In linea teorica potrebbe darsi il caso che le acque depurate in loco vengano cedute a terzi per effettuare uno scarico altrove, e di fatto l'operatore per ragioni di economia di costi sarà portato a concentrare maggiormente i reflui e quindi a cederli a terzi autorizzati al trattamento ed allo scarico che avverrà in località diversa dal sito di origine. In realtà quindi lo scarico zero individua solo uno spostamento delle emissioni da un luogo/operatore ad un altro.

2. La nozione di «ciclo chiuso» non può essere considerata assoluta, assumendo che non può sussistere un ciclo completamente chiuso. Il concetto è stato espresso nel cambiamento della definizione inglese dal «closed loop» a «closing the loop», ovvero esprimendo un concetto che in italiano potrebbe essere reso con la frase «cercando di chiudere il ciclo». In altre parole qualsiasi tecnologia che conduca ad un recupero di materiali dai lavaggi non potrà mai evitare dei reflui residui o dei rifiuti liquidi concentrati (o al limite solidi). Anche nell'ipotesi di cicli chiusi parziali, relativamente a dati trattamenti, non potrà in genere evitarsi l'innalzamento della soluzione operativa oltre i limiti consentiti dalla tecnica e quindi il dover procedere a dei «tagli» della soluzione operativa per ridurne la concentrazione. Il ciclo chiuso viene altresì raccomandato per la lavorazione di cadmiatura, viene inoltre riconosciuto come applicabile in misura maggiore laddove il ritmo di immersione/estrazione dei pezzi sia molto lento come ad esempio la cromatura a spessore.

Rifiuti

E' il secondo settore ambientale che merita particolare attenzione per le attività di cui si tratta.

Potranno esservi rifiuti

- di tipo solido (es. fangoso palabile) derivanti da un processo di depurazione chimico fisico con successive operazioni di disidratazione mediante dispositivi o macchinari adatti a tale scopo (filtropressa, sacchi filtranti, centrifughe,...);
- di tipo fluido (es. fangosi pompabili) qualora non si proceda in loco alla disidratazione;
- di tipo liquido, per effetto di tecniche che tendano a chiudere il ciclo (eluati da rigenerazione resine, concentratori sottovuoto, evaporatori); per effetti indotti dalle stesse tecnologie allorchè bagni concentrati debbano essere parzialmente tagliati sottraendone una parte da avviare a smaltimento per sostituire tale parte con acqua nella soluzione operativa.

Bisogna inoltre considerare le operazioni di manutenzione ordinaria e straordinaria di pulizia, sia dell'interno delle vasche che dell'ambiente di lavoro in generale, come fonti di rifiuti da trattarsi in maniera analoga ai precedenti. Alcune tecniche che consentono il prolungamento della vita del bagno galvanico potranno anche esse dar luogo a dei residui (es. procedimenti di decarbonatazione effettuati per certi processi di zincatura elettrolitica).

Minimizzazione della produzione dei rifiuti

I procedimenti di recupero sono di estrema importanza in questo settore ambientale. Possiamo distinguere essenzialmente tre tipologie di recupero:

- Recupero interno con riciclo interno, ovvero applicazione di tecniche tali da minimizzare la produzione di rifiuti attraverso l'aumento di efficienza nell'utilizzo di risorse nei processi (prevenzione) o attraverso tecniche da applicarsi «ex post» tendenti a rendere gli scarti riutilizzabili. Gli scarti potranno essere riutilizzabili «in situ».
- Recupero interno con riciclo esterno quando gli scarti non possono essere riutilizzati nello stesso impianto che li ha prodotti ma solo presso altri operatori appartenenti al settore o esterni al settore.

Ad esempio il recupero di un dato metallo da un liquido concentrato potrà essere attuato mediante una cella elettrolitica. Se il metallo ottenuto sarà di caratteristiche idonee al riutilizzo nell'impianto del produttore avremo recupero con riciclo interno, se il metallo sarà recuperabile da una fonderia si avrà recupero con riciclo esterno.

- Recupero esterno quando la tecnologia per il recupero non è di possibile o conveniente applicazione presso il singolo operatore ma solo presso impianti esterni centralizzati (impianti ad economia di scala). Per esempio il recupero di metallo da fanghi di depurazione galvanici può convenientemente essere attuato presso strutture centralizzate che fruiscono di «know-how» specifici sia in termini di processo che in termini di mercato di sbocco.

Nella stesura del BRef si è tenuto conto delle diverse opzioni di recupero possibili e pur considerando importante il recupero esterno si è ritenuto di privilegiare tecniche di recupero interno poiché più in generale si ritiene che:

- 1/ non tutti gli Stati Membri abbiano a disposizione nel proprio territorio impianti centralizzati di recupero
- 2/ il recupero esterno sia influenzato dalle variazioni di prezzo delle materie prime corrispondenti alle materie prime recuperate.

Altri output

Dal punto di vista ambientale non risultano normalmente rilevanti, per gli impianti di trattamento superfici su metallo e plastica, le emissioni aeriformi, le emissioni di odori, le emissioni di rumori.

E' evidente che si dovrà verificare che la specifica installazione ricada nell'ambito della normalità.

Per le emissioni aeriformi, la raccomandazione è di non accentuarle in quanto la normale evaporazione non provoca problematiche ambientalmente rilevanti; una aspirazione troppo potente, invece, estrae meccanicamente gocce di liquido, che tenderebbero, in fase di uscita dei pezzi, a ricadere nella soluzione operativa; saranno le norme a tutela della salute dei lavoratori a dettare le regole per il livello minimo di aspirazione necessario per l'ambiente di lavoro interno.

Per le emissioni sonore non vi sono problematiche specifiche per l'impatto esterno, ma potranno comunque esservi macchinari (centrifughe, ribaltatori, movimentatori) che dovranno sottostare alle norme relative all'ambiente di lavoro e che solo in rari casi potranno avere impatto all'esterno.

2.9.1. Industrie che effettuano il trattamento superficiale dell'alluminio

L'alluminio è un metallo che si distingue dagli altri materiali per alcune sue peculiari caratteristiche metallurgiche e tecnologiche.

Le sue principali caratteristiche sono notoriamente la leggerezza, la buona conduttività termica ed elettrica, una discreta resistenza meccanica, una buona plasticità e formabilità e un'ottima resistenza agli agenti atmosferici.

Limitandosi ad un'analisi di quest'ultima caratteristica si può sicuramente affermare che l'alluminio, e la maggior parte delle sue leghe, offre ottime caratteristiche anticorrosive anche in ambienti particolarmente aggressivi.

Il motivo di tale resistenza alla corrosione deriva dal fatto che il metallo si ricopre naturalmente di uno strato uniforme di ossido superficiale in grado di costituire una barriera agli agenti aggressivi esterni.

Oltre a tali sue proprietà intrinseche, l'alluminio può essere reso ancor più resistente alla corrosione mediante opportuni trattamenti di finitura superficiale, che talvolta contribuiscono anche a migliorarne l'aspetto estetico.

Il trattamento superficiale per eccellenza è rappresentato dall'ossidazione anodica che è stata per lunghi anni la finitura più utilizzata nelle varie applicazioni delle leghe leggere di alluminio. Tale trattamento trova le sue principali applicazioni in edilizia e nei trasporti che ne sfruttano sia le caratteristiche di resistenza alla corrosione, sia l'aspetto estetico. In certi casi è possibile migliorare la durezza superficiale e la resistenza all'abrasione mediante un particolare trattamento di ossidazione cosiddetta «dura» o «a spessore» che può raggiungere spessori di 150 μm .

Negli ultimi due decenni vi è stata una forte crescita, soprattutto in architettura, delle finiture verniciate.

Grazie alla verniciatura l'alluminio oggi è in grado di abbinare le sue elevate caratteristiche di resistenza alla corrosione a soluzioni architettoniche di alto contenuto estetico per via dell'ampia gamma di colori utilizzabili. Negli ultimi anni tale finitura si è arricchita ulteriormente con nuove interessanti soluzioni che vanno dagli effetti metallizzati, ai goffrati e alle decorazioni ad effetto legno, marmo, ecc..

La tematica del colore rappresenta un aspetto essenziale nel continuo sviluppo che caratterizza l'impiego dell'alluminio in edilizia. Una conferma di ciò nasce dal continuo sviluppo che in questi ultimi anni ha avuto la verniciatura in tutte le nazioni Europee.

Negli anni '60, la rapida ascesa del consumo di alluminio anodizzato nell'edilizia sia in Italia che nel resto d'Europa fece nascere l'esigenza, per gli utilizzatori europei, di poter individuare anodizzatori affidabili su cui contare per l'approvvigionamento di alluminio anodizzato di qualità ottimale.

A quel tempo non esisteva ancora un'Associazione europea di anodizzatori, perciò si occupò del problema l'associazione europea dei produttori di semilavorati EWAA (European Wrought Aluminum Association) i cui soci disponevano di laboratori specializzati nel campo dei trattamenti superficiali.

Nacque così il marchio EWAA, che selezionava gli ossidatori in base alle caratteristiche del loro impianto che venivano confrontate con quelle ottimali stabilite in base a studi teorici ed esperienze dei predetti laboratori. Venivano effettuati successivamente controlli che prevedevano ispezioni periodiche sui prodotti.

Tale Marchio veniva gestito, in Italia, dal CENTROAL - Centro Italiano dei Trasformatori Plastici dell'Alluminio e sue Leghe - costituito presso l'Associazione Nazionale Industrie Metalli non ferrosi - ASSOMET - e socio italiano della stessa EWAA. Nel frattempo prendeva corpo l'idea di un'associazione europea degli anodizzatori, basata sulla partecipazione delle Associazioni nazionali, fra le quali una delle prime era stata quella italiana, fondata nel 1958 e denominata CIOA (*), Centro Italiano Ossidatori Anodici. Il CIOA ebbe parte attiva nella fondazione, nel 1971, della associazione europea EURAS. Uno dei primi impegni dell'EURAS, sorta con l'intento di promuovere ricerche ed esperienze tecniche comuni e di svolgere indagini di carattere tecnico ed economico, fu l'accordo con l'EWAA per la gestione del marchio di qualità, raggiunto nel 1973.

Nel 1974 venne fondata l'Associazione paritetica EURAS-EWAA proprietaria/titolare dell'omonimo marchio di qualità EURAS-EWAA, successivamente denominato QUALANOD. Nei vari Paesi furono poi fondati Enti (in Italia il QUALITAL) fra le Associazioni Nazionali degli anodizzatori (in Italia il CIOA) e quelle dei produttori di semilavorati (in Italia in CENTROAL) che gestiscono localmente la concessione ed in controllo del marchio QUALANOD.

A tal fine è stata elaborata una direttiva tecnica alla quale si devono attenere tutti gli anodizzatori che hanno il marchio di qualità. Essa prevede non solo che i prodotti finiti possiedano determinate caratteristiche, ma anche che i processi di anodizzazione vengano gestiti nella maniera ottimale per la qualità del prodotto. Il QUALANOD ha definito, per ciascun metodo, dei limiti di accettabilità per tali caratteristiche, oggi universalmente riconosciuti. L'azienda che richiede il marchio deve essere in grado di poter controllare il processo per mantenere le condizioni operative entro i limiti richiesti per una produzione di qualità. Per verificare questo modo di operare l'organismo di gestione del marchio controlla statisticamente spessore e fissaggio dell'ossido sulle partite anodizzate disponibili in occasione delle proprie visite per la concessione del marchio.

La qualità del fissaggio deve rientrare nei limiti stabiliti dal Regolamento, lo spessore deve essere conforme alle richieste del cliente. I risultati delle visite vengono ufficializzati con rapporti tecnici che l'organismo di gestione trasmette alla Segreteria del QUALANOD, a Zurigo, che in base ad essi dà parere favorevole o contrario alla concessione del Marchio.

L'azienda da questo momento subisce annualmente almeno due ispezioni senza preavviso, per il controllo dei prodotti e la verifica delle attrezzature di misura e analisi. Se una delle due visite per la concessione del marchio (o una delle successive visite per la tutela del marchio) dà esito negativo, viene effettuata una revisione critica dell'impianto (seguendo le indicazioni del Qualanod) per stabilire se esso è conforme alle direttive esposte nel Regolamento del Marchio per quanto concerne le varie sezioni dell'impianto e le relative procedure.

Si cerca cioè di individuare eventuali anomalie che possano aver provocato una produzione non ottimale. Se l'impianto non rispetta quanto previsto dalle direttive, il Marchio viene ritirato.

In maniera analoga all'ossidazione, esiste anche il marchio di qualità dell'alluminio verniciato denominato QUALICOAT.

Il primo passo in questo senso è stato la costituzione di un'Associazione europea di verniciatori nella quale convergono le associazioni nazionali. Successivamente, nel 1986, su iniziativa di alcune nazioni, si è proceduto alla costituzione del marchio QUALICOAT.

In Italia l'associazione nazionale che lo gestisce è il QUALITAL.

La struttura organizzativa è analoga a quella precedentemente citata per il QUALANOD. Ovviamente sono state cambiate le direttive tecniche, per quel che riguarda il prodotto,

specifiche per l'alluminio verniciato. In questo caso il controllo è stato esteso anche ai fornitori di prodotti vernicianti.

2.9.1.1. Dati sulla produzione

Il totale del verniciato, considerando tutti i settori di applicazione, nel 2002 ha fatto registrare in Italia una produzione di circa 227.000 tonn., mentre in Germania si sono raggiunte 215.000 tonn., in Spagna 194.000 tonn., in Grecia 94.000 tonn e in Francia 81.000 tonn

Sicuramente questo successo deriva dalle enormi possibilità cromatiche offerte dai prodotti vernicianti.

Si è in grado, infatti, di accontentare anche l'utilizzatore dai gusti più difficili e di formulare nuovi colori adattandoli a particolari ambienti; anche se questo ha creato dei grossi problemi ai verniciatori ed ai fornitori per via delle numerose tinte che devono avere disponibili e creando nel contempo delle difficoltà ad abbinare colori della stessa tinta RAL.

L'anodizzazione non è in grado di competere con questa concorrenza cromatica e rispetto alla verniciatura offre una gamma ridottissima. Occorre comunque dire che la finitura anodizzata si differenzia notevolmente dal verniciato per il suo caratteristico aspetto metallico; il fatto che si tenti di imitarlo con delle vernici sta a dimostrare una sua apprezzata richiesta.

Il colore più resistente e più stabile è l'elettrocolore (con le tonalità dallo champagne al nero) e può trovare applicazione sia in centri storici, sia abbinato con finiture verniciate.

Per l'anodizzazione esistono solo pochi altri colori a base di pigmenti organici, utilizzabili in esterno, che in Italia trovano scarso impiego per ragioni di prezzo come, per esempio, il rosso, il turchese ed il blu. Nell'ultimo periodo sono state sviluppate interessanti tecniche che dovrebbero consentire di ottenere nuovi colori (grigi, blu, rossi) mediante modifica dello strato barriera dell'ossido anodico, sfruttandone le diverse situazioni di interferenza ottica.

E' risaputo che le finiture superficiali seguono l'andamento del mercato dei semilavorati, in particolare di quelli estrusi per cui risulta opportuno presentare un quadro della situazione di tale settore negli ultimi anni.

La produzione Europea di semilavorati nel 2002 è cresciuta rispetto al 2001 del 2,6% ed ha raggiunto 6,7 milioni di tonnellate. In particolare i laminati sono cresciuti del 3,4% mentre gli estrusi hanno fatto registrare un aumento dell'1,2%.

La domanda di laminati (3,5 milioni di tonnellate nell'Europa occidentale), è aumentata in maniera significativa (4,1%) grazie soprattutto allo sviluppo di nuove applicazioni di questa tipologia di semilavorati.

Molto più limitata è stata invece la domanda di estrusi che si è attestata ad un +0,4%.

Per quanto riguarda l'Italia, la produzione di semilavorati ha fatto registrare un diverso andamento rispetto alla media Europea; infatti ad una discreta crescita degli estrusi, la cui produzione si è attestata a 438.100 tonnellate (+2,3%), i laminati hanno risposto con un calo del 3,8% rispetto al 2001 raggiungendo una produzione di 338.100 tonnellate. Fortunatamente, nel primo semestre del 2003, hanno fatto registrare un cambio di rotta facendo registrare discreti aumenti rispetto al 2002.

Il mercato Europeo delle finiture superficiali (cfr. fig. 3) ha fatto registrare interessanti crescite sia per l'anodizzato (passato da 635.000 a 672.000 tonnellate) che per il verniciato (passato da 1.086.000 a 1.147.000 tonnellate); in entrambi i casi non sono state considerate le finiture su

coils.

I principali produttori Europei (cfr. figg. 4 e 5) sono stati nell'ordine l'Italia, la Germania, la Spagna e la Francia, a cui si aggiunge, limitatamente alla verniciatura, la Grecia.

In Italia, nel 2002, sono state prodotte in totale 227.000 tonnellate di alluminio verniciato (199.000 in Architettura e 28.000 nell'Industria) e 200.000 tonnellate di anodizzato (60.000 in architettura e 140.000 nell'Industria).

Fig. 3 - Andamento della produzione totale europea di ossidato e verniciato dal '92 al 2002: omissis.

Fig. 4 - Verniciatura - principali produttori europei: omissis.

Fig. 5 - Anodizzazione - principali produttori europei: omissis.

2.9.1.2. Distribuzione territoriale degli impianti

Secondo stime dell'AITAL (Associazione Italiana Trattamenti superficiali Alluminio), operano in Italia circa 180 aziende di ossidazione anodica e circa 230 aziende di verniciatura dell'alluminio. Le ditte associate all'AITAL, per quanto rappresentino numericamente, rispettivamente, circa 1/3 (ossidazione anodica) e 1/4 (verniciatura) della totalità degli impianti, in gtermini di capacità produttiva rappresentano invece circa il 70% dell'intera produzione nazionale sia in ossidazione anodica che in verniciatura.

Nella tabella seguente è riportata, in termini percentuali, la dislocazione degli impianti di ossidazione anodica e di verniciatura nel territorio nazionale (stime AITAL).

REGIONE	OSSIDATORI	VERNICIATORI
LOMBARDIA	30%	18%
PIEMONTE	7%	3%
VENETO	11%	14%
FRIULI V. G.	2%	3%
TRENTINO A. A.	7%	4,5%
EM. ROMAGNA	15%	3%
TOSCANA	6,5%	6%
LIGURIA	0%	3%
ABRUZZO MOL.	7%	11%
MARCHE	6,5%	7,5%
LAZIO	2%	6%
PUGLIA	2%	4,5%
CAMPANIA	4%	6%
CALABRIA	0%	3%
SICILIA	0%	6%

SARDEGNA	0%	1,5%
----------	----	------

Tabella 4 - Dislocazione degli impianti di ossidazione anodica e di verniciatura

2.9.1.3. Numero personale impiegato

Sempre secondo stime AITAL il comparto finiture su alluminio occupa oggi in Italia circa 1700 persone in ossidazione anodica e circa 2500 persone in verniciatura.

2.9.1.4. Dati macroeconomici

In termini di fatturato il comparto Italiano di ossidazione anodica si attesta intorno ai 130.000.000 Euro, mentre la verniciatura è intorno ai 145.000.000 Euro (stime AITAL)

2.9.1.5. Impatto ambientale del settore

I problemi ecologici delle aziende che operano nel settore dell'ossidazione anodica e nella verniciatura dell'alluminio possono essere ricondotti ai seguenti;

2.9.1.5.1. Ossidazione anodica

- Elevati consumi di acqua e relative acque reflue
- Forte produzione di fanghi e loro smaltimento

Il consumo di acqua negli impianti di ossidazione anodica è dovuto a due fattori e precisamente:

- Raffreddamento
- Lavaggio

La riduzione dei consumi delle acque di lavaggio porta a impianti di depurazione più semplici, meno ingombranti e meno costosi. Entrando più nel dettaglio, le principali tecniche esistenti per ridurre i consumi delle acque di lavaggio sono:

- Lavaggio in cascata controcorrente
- Scambio ionico e recupero acque reflue
- Controllo dei lavaggi

Queste soluzioni non sempre sono perseguibili, in particolare nei vecchi impianti di anodizzazione, mentre i nuovi possono usufruire di questa tecnologia.

2.9.1.5.2. Verniciatura

In relazione alle singole fasi di attività i principali impatti sull'ambiente sono dovuti a:

- Scarichi di acque reflue
- Emissione di inquinanti in atmosfera
- Produzione di rifiuti

Gli impatti principali relativi al processo di verniciatura sono da ricercare nella fase di pretrattamento, e più precisamente:

- Scarichi idrici dovuti essenzialmente alle acque di lavaggio dei vari pre-trattamenti che possono contenere sostanze inquinanti come il cromo esavalente, che viene trattato prima del suo sversamento, e l'acido fluoridrico oltre a sostanze acide e basiche di varia natura
- Emissioni in atmosfera dovute all'aspirazione dei vapori prodotti nei pre-trattamenti, che lavorano a temperatura maggiore di quella ambiente, contenenti tracce più o meno consistenti delle sostanze presenti nei prodotti utilizzati.

3. DESCRIZIONE DEI PROCESSI PRODUTTIVI

3.1. Il processo produttivo nei trattamenti elettrolitici

Fig. 6 - Schema del processo produttivo: omissis.

Nella sua forma più generale, il processo è articolato in 3 macro fasi:

- Preparazione o pretrattamento: composto da fasi di preparazione che non alterano la superficie; non può neppure definirsi trattamento in senso stretto in quanto se si interrompesse il ciclo produttivo durante una delle fasi di preparazione la superficie si deteriorerebbe rapidamente. In altre parole non vi sarebbe alcun effetto da tale-lavorazione a vantaggio della superficie trattata. L'utilità della fase di preparazione o pretrattamento è finalizzata a render possibile il trattamento vero e proprio.
- Trattamento: con questo si intende il trattamento principale sia esso chimico od elettrolitico teso ad alterare la superficie conferendo caratteristiche e funzionalità diverse (più oltre descritte).

Il pezzo o la superficie trattate acquisiscono una nuova struttura superficiale ovvero subiscono una alterazione che può essere:

- Con apporto di materiale (deposizione od elettrodeposizione)
- Senza apporto di materiale (elettrolucidatura, elettroerosione, ossidazione anodica)

In virtù di trattamenti:

- Chimici (esempi: nichelatura chimica, ramatura chimica, fosfatazione al manganese o allo zinco etc..)
- Elettrochimici (esempi: ossidazione anodica, nichelatura elettrolitica, zincatura elettrolitica, ramatura elettrolitica.)

Si citano, inoltre, anche se non rilevanti in questa sede: trattamenti termici, meccanici, sottovuoto.

La fase generale di trattamento può essere singola ma anche composta da più elettrodeposizioni, ad esempio su un supporto in acciaio al carbonio potranno essere effettuati 2 trattamenti come ramatura e successiva nichelatura, oppure nichelatura opaca e successiva nichelatura lucida, etc.

- Finitura o finissaggio: con questo termine si intende un ulteriore trattamento, che completa il ciclo produttivo ed altera ancora la superficie con trattamenti:
 - Chimici (esempi: passivazione, fissaggio, sigillatura)

- Elettrochimici (esempi: cromatura decorativa, ottonatura, doratura, argentatura, stagno-cobalto).

In ogni caso, non si deve confondere la cromatura a spessore o cromatura dura, che è un trattamento, con la cromatura decorativa che si sostanzia in una finitura della nichelatura (elettrodeposizione di un flash di cromo normalmente inferiore al μ); come non si deve confondere la ottonatura a spessore, che è un trattamento, con l'ottonatura decorativa che è una finitura decorativa. Questo accade anche per altre finiture (doratura, argentatura,...)

Fanno parte del finissaggio ulteriori trattamenti, ad esempio di verniciatura, che si rendono talora necessari o per esigenze tecniche (verniciatura di particolari zincati) o per esigenze decorative (colorazione) o per esigenze di protezione di finiture deboli od ossidabili (esempi: ottonatura decorativa, nichelatura nera, nichelatura satinata, etc).

I trattamenti galvanici sono sempre più utilizzati per preparare il substrato metallico per successive fasi di finitura mediante applicazione di nanotecnologie come ad es. il PVD. In altre parole procedimenti di applicazione di film sottili in fase gas di nitrato di titanio, carbonitrato di titanio, alluminio, zirconio, etc. necessitano di superfici trattate con riporti galvanici.

A complicare le cose può subentrare una fase di pre-trattamento anche tra trattamento, come definito, e finissaggio. Anche in tal caso non si tratta di procedimenti di alterazione della superficie ma di pretrattamenti che tendono a modificare lo strato umido sovrapposto alla superficie dal trattamento ovvero sull'interfaccia liquida, sia per motivi di tensione superficiale che per motivi di pH (può essere necessario attutire od ampliare lo sbalzo tra pH della soluzione precedente con quello della soluzione successiva, ovvero limitare fenomeni di induzione di film passivi all'interfaccia).

3.1.1. Individuazione delle singole fasi del processo

Le singole fasi sono numerate mediante un numero progressivo che servirà ad individuarle univocamente nel seguito del documento

3.1.1.1. Fasi di preparazione o pretrattamento

Il pretrattamento viene esemplificato in 8 fasi tipiche che possono comunque variare a seconda delle lavorazioni e dei prodotti trattati.

1 - carico (aggancio se impianti a telaio)

2 - pre-sgrassatura

3 - lavaggio

4 - decapaggio

5 - lavaggio

6 - sgrassatura

7 - lavaggio

8 - attivazione/neutralizzazione

3.1.1.2. Fasi di trattamento

9 - bagno di deposizione (elettrolitica o chimica)

10 - recupero

11 - lavaggio

3.1.1.3. Fasi di finitura o finissaggio

Il finissaggio è articolato in modo diverso a seconda del tipo; il seguente elenco non può e non vuole essere esaustivo, ma individua dei casi relativamente più frequenti.

La cromatazione della zincatura può essere di varie tipologie in base alla colorazione richiesta, essa è articolata nelle seguenti fasi:

A 12 - cromatazione

A 13 - lavaggio

A 14 - sigillatura (eventuale)

A 15 - asciugatura

La cromatura decorativa è articolata nelle seguenti fasi:

B 12 - attivazione

B 13 - lavaggio

B 14 - cromatura

B 15 - recupero

B 16 - lavaggio

L'ottonatura decorativa è articolata nelle seguenti fasi:

C 12 - ottonatura

C 13 - recupero

C 14 - lavaggio

C 15 - passivazione

C 16 - lavaggio

C 17 - asciugatura (eventuale)

C 18 - verniciatura (eventuale)

Doratura e argentatura sono articolate nelle seguenti fasi:

D 12 - doratura o argentatura

D 13 - recupero

D 14 - lavaggio

3.1.2.1. Preparazione

Carico (1)

Il carico degli articoli da sottoporre a trattamento può essere effettuato manualmente da singoli o da gruppi di operatori nel caso gli articoli debbano essere fissati su telaio oppure può essere automatizzato nel caso in cui gli articoli siano caricati entro i roto-barili oppure riguardino produzioni in continuo (esempio: wire processing).

Pre-sgrassatura (2)

La pre-sgrassatura è finalizzata a rimuovere olio, sporco, paste di pulitura metalli e quant'altro dalla superficie del metallo da trattare senza alterare la superficie stessa. Viene effettuato con processi fisici o mediante soluzioni acquose alcaline, sia elettrolitiche sia non elettrolitiche, riscaldate.

Lavaggio (3)

Il lavaggio è finalizzato a rimuovere dalla superficie del metallo da trattare i residui del bagno precedente. Viene effettuato mediante l'immersione dell'articolo in vasca di acqua corrente.

Decapaggio (4)

Il decapaggio è finalizzato a rimuovere dalla superficie dei supporti di acciaio al carbonio da trattare fasi ossidate eventualmente presenti senza alterare la superficie dei supporti stessi. Viene effettuato mediante soluzioni acquose acide a temperatura ambiente o leggermente riscaldate.

Lavaggio (5)

Il lavaggio è finalizzato a rimuovere dalla superficie del metallo da trattare i residui del bagno precedente. Viene effettuato mediante l'immersione dell'articolo in vasca di acqua corrente.

Sgrassatura (6)

La sgrassatura è finalizzata a rimuovere dalla superficie del metallo da trattare residue tracce di olio e grasso senza alterare la superficie stessa. Viene effettuata mediante soluzioni acquose alcaline leggermente riscaldate o a temperatura ambiente sfruttando il passaggio di corrente elettrica come accelerante del processo.

Lavaggio (7)

Il lavaggio è finalizzato a rimuovere dalla superficie del metallo da trattare i residui del bagno precedente. Viene effettuato mediante l'immersione dell'articolo in vasca di acqua corrente.

Attivazione o neutralizzazione (8)

Questo processo è finalizzato a rendere compatibile il pH della superficie dell'articolo da trattare con il trattamento di deposizione successivo. Viene effettuato mediante soluzioni acquose moderatamente acide o moderatamente alcaline a temperatura ambiente.

3.1.2.2. Trattamento

Bagno di elettrodeposizione (9)

Questo processo è finalizzato alla deposizione, per via elettrolitica o chimica, sulla superficie dell'articolo da trattare, di un rivestimento dei metalli caratteristici del trattamento (zinco, nichel, cromo, rame, stagno, cadmio, rodio, ...) o leghe (ottone, bronzo, ...); rivestimento che modifica le caratteristiche e le proprietà fisiche, chimiche e meccaniche della superficie stessa. Viene effettuato mediante soluzioni acquose acide o alcaline, a temperatura ambiente o riscaldate.

Recupero (10)

Il recupero è un lavaggio chiuso finalizzato a rimuovere dalla superficie del rivestimento i residui del bagno di deposizione. Viene effettuato mediante l'immersione dell'articolo in vasca chiusa. L'impiego della vasca chiusa consente di recuperare i residui del bagno di deposizione.

Lavaggio (11)

Il lavaggio è finalizzato a rimuovere dalla superficie del rivestimento i residui del bagno di recupero. Viene effettuato mediante l'immersione dell'articolo in vasca di acqua corrente.

3.1.2.3. Descrizione delle finiture o finissaggi

A - Cromatazione della zincatura

Cromatazione (A 12)

La cromatazione è finalizzata ad aumentare la resistenza alla corrosione e a conferire colorazione azzurra, gialla iridescente, verde o nera alla superficie zincata. Viene effettuata facendo reagire chimicamente la superficie del rivestimento di zinco con una soluzione acquosa acida, a temperatura ambiente, contenente sali di cromo.

Lavaggio (A 13)

Il lavaggio è finalizzato a rimuovere dalla superficie del rivestimento i residui del bagno precedente. Viene effettuato mediante l'immersione dell'articolo in vasca di acqua corrente.

Sigillatura (A 14)

La sigillatura è finalizzata ad aumentare ulteriormente la resistenza alla corrosione del trattamento. Consiste nell'applicare sulla superficie un sigillante a base organica (lacca) mediante immersione in soluzione acquosa o a spruzzo.

Asciugatura (A 15)

Viene effettuata mediante insufflaggio di aria calda in forno o mediante centrifuga.

B - Cromatura decorativa

Attivazione (B 12)

L'attivazione è a tutti gli effetti una fase di preparazione intermedia finalizzata a rendere compatibile il pH della superficie dell'articolo trattato con il processo di finissaggio successivo. Viene effettuato mediante soluzioni acquose normalmente alcaline a temperatura ambiente.

Lavaggio (B 13)

Il lavaggio è finalizzato a rimuovere dalla superficie del rivestimento i residui del bagno precedente. Viene effettuato mediante l'immersione dell'articolo in vasca di acqua corrente.

Cromatura (B 14)

La cromatura è finalizzata alla deposizione sulla superficie dell'articolo già nichelato di un rivestimento metallico di cromo. Viene effettuata in soluzione a temperatura ambiente controllata, solo per via elettrolitica.

Recupero (B 15)

Il recupero è finalizzato a rimuovere dalla superficie del rivestimento i residui del bagno di finissaggio. Viene effettuato mediante l'immersione dell'articolo in vasca chiusa. L'impiego della vasca chiusa consente di recuperare residui del bagno di cromatura.

Lavaggio (B 16)

Il lavaggio è finalizzato a rimuovere dalla superficie del rivestimento i residui del bagno di recupero. Viene effettuato mediante l'immersione dell'articolo in vasca di acqua corrente.

C - Ottonatura decorativa

Ottonatura (C 12)

L'ottonatura è finalizzata alla deposizione sulla superficie dell'articolo già nichelato di un rivestimento metallico di ottone. Viene effettuata in soluzione a temperatura moderatamente riscaldata, solo per via elettrolitica.

Recupero (C 13)

Il recupero è finalizzato a rimuovere dalla superficie del rivestimento i residui del bagno di finissaggio. Viene effettuato mediante l'immersione dell'articolo in vasca chiusa. L'impiego della vasca chiusa consente di recuperare residui del bagno di ottonatura.

Lavaggio (C 14)

Il lavaggio è finalizzato a rimuovere dalla superficie del rivestimento i residui del bagno di recupero. Viene effettuato mediante l'immersione dell'articolo in vasca di acqua corrente.

Passivazione (C 15)

La passivazione mediante cromatazione è finalizzata ad aumentare la resistenza alla corrosione della superficie ottonata. Viene effettuata facendo reagire la superficie del rivestimento di ottone con una soluzione acquosa normalmente acida, a temperatura ambiente, contenente sali di cromo.

Lavaggio (C 16)

Il lavaggio è finalizzato a rimuovere dalla superficie del rivestimento i residui del bagno precedente. Viene effettuato mediante l'immersione dell'articolo in vasca di acqua corrente.

Asciugatura (C 17)

Viene effettuata mediante insufflaggio di aria calda in forno o mediante centrifuga.

Verniciatura (C 18)

La verniciatura è finalizzata ad aumentare ulteriormente la resistenza alla corrosione del trattamento. Consiste nell'applicare sulla superficie un sigillante a base organica (lacca) mediante immersione in soluzione acquosa o a spruzzo.

D - Doratura e argentatura

Doratura e argentatura (D 12)

Doratura e argentatura sono finalizzate alla deposizione sulla superficie dell'articolo già nichelato di un rivestimento metallico di oro o argento. Vengono effettuate in soluzione a temperatura ambiente o riscaldata, solo per via elettrolitica.

Recupero (D 13)

Il recupero è finalizzato a rimuovere dalla superficie del rivestimento i residui del bagno di finissaggio. Viene effettuato mediante l'immersione dell'articolo in vasca chiusa. L'impiego della vasca chiusa consente di recuperare residui dei bagni di doratura e argentatura.

Lavaggio (D 14)

Il lavaggio è finalizzato a rimuovere dalla superficie del rivestimento i residui del bagno di recupero. Viene effettuato mediante l'immersione dell'articolo in vasca di acqua corrente.

3.1.3. Esempio di processo di trattamento chimico

La fosfatazione statica ed a rotobarile può essere citata come esempio di trattamento chimico.

I rivestimenti di conversione fosfatica sono prodotti per immersione in bagni contenenti le soluzioni e con agitazione delle soluzioni stesse. Durante la lavorazione il bagno si arricchisce di ferro per cui deposita sulla superficie uno strato misto di ferro/manganese o ferro/zinco. La presenza di ferro, oltre ad influire sulla conversione chimica dello strato fosfatico, influisce anche sulla velocità d'attacco iniziale al metallo base e sulla germinazione dei cristalli. L'attacco chimico al metallo base necessario per formare lo strato di conversione fosfatica si esercita in prevalenza sulle microasperità della lavorazione meccanica in modo che sul materiale si ottiene, contemporaneamente al rivestimento, un miglior grado di finitura.

Non si può stabilire a priori un limite minimo o massimo per spessore e peso dello strato fosfatico in quanto gli stessi sono variabili in funzione:

- del materiale costituente il pezzo e le sue condizioni superficiali
- dei precedenti trattamenti meccanici e chimici
- delle condizioni operative del processo di fosfatazione

Lo standard prevede uno spessore non inferiore a 3 μ e non superiore a 8 μ fatte salve le diverse prescrizioni del cliente.

Per quanto riguarda l'aspetto dello strato fosfatico, esso deve presentare un aspetto uniformemente vellutato di colore variabile dal grigio al nero. Disuniformità di colore rilevate su uno stesso particolare entro i limiti sopra indicati non costituiscono causa di scarto. Lo strato deve essere costituito da una struttura microcristallina approssimativamente prismatica a spigoli arrotondati, compatta, uniforme, esente da macchie, da zone non ricoperte, graffi, polvere,

residui pulverulenti.

Variazioni minori nell'aspetto del rivestimento fosfatico dovute e a irregolarità superficiali del metallo base o al contatto con i supporti durante il processo di fosfatazione sono comuni e non sono normalmente indicative di oscillazioni importanti della qualità.

Lo strato fosfatico, dopo l'asportazione dell'oliatura, non deve presentare pulviscolo giallo ocra (presenza di melme nel bagno di fosfatazione).

Le fasi del processo sono anche qui di:

1. Preparazione, condizionamento al trattamento (simile al ciclo precedente).
2. Trattamento, come ad esempio:
 - fosfatazione al manganese come antigrippante;
 - fosfatazione allo zinco come base per successive operazioni di verniciatura;
 - microfosfatazione come base per adesivazione/ancoraggio.
3. Finissaggio, che può sostanzarsi in una semplice oliatura od in un trattamento di passivazione.

Si potrà quindi procedere ad ulteriori finiture come negli esempi già citati.

3.2. Il processo produttivo nei trattamenti di ossidazione anodica e verniciatura dell'alluminio

3.2.1. Finiture anodizzate

Come già indicato (vedi parag. §3.2), l'anodizzazione rappresenta il primo processo di finitura impiegato industrialmente sull'alluminio. In edilizia è presente ormai da oltre mezzo secolo ed il suo uso continua, oltre che per esigenze estetiche, anche per le caratteristiche di resistenza nel tempo dei manufatti anodizzati. In questo lungo periodo di tempo sono stati eseguiti numerosi studi per verificare, mediante sistemi pratici, le proprietà qualitative intrinseche dello strato di ossido; ed ormai sono noti e fissati in norme sia italiane che estere, i parametri qualitativi ottimali del prodotto.

3.2.1.1. Pretrattamenti all'anodizzazione

L'alluminio, dopo l'eventuale finitura meccanica, che serve a conferire un particolare effetto alla superficie, subisce tutta quella serie di processi preliminari che servono a preparare la superficie al trattamento vero e proprio di anodizzazione. La superficie viene pertanto sgrassata in apposite soluzioni, decapata, eventualmente satinata chimicamente per conferirle un aspetto opaco.

Si riporta di seguito, una descrizione sintetica di questi processi preliminari e delle loro caratteristiche, con particolare riferimento alla realtà italiana.

Trattamenti meccanici preliminari - i trattamenti preliminari hanno lo scopo di eliminare eventuali imperfezioni fisiche superficiali dovute a svariate cause (segnì di precedenti lavorazioni, trasporto, manipolazione, etc.) e conferire un aspetto conforme a quanto richiesto dall'utilizzatore (spazzolato, satinato, brillante, etc.).

Le macchine (cfr. BRef) utilizzate allo scopo sono del tipo:

- Pulitrici o smerigliatrici manuali, dette comunemente «mole», vengono utilizzate soprattutto

per minuterie, per profilati tagliati in pezzi molto corti e per materiali aventi forme particolari non adattabili alle pulitrici automatiche. L'erogazione dell'abrasivo su dischi, sotto forma liquida o di pasta in pani, può avvenire a mano o per mezzo di erogatori pneumatici. A seconda del tipo di pasta utilizzata si possono avere risultati diversi.

- Pulitrici semiautomatiche a bancale, funzionano disponendo il materiale da pulire allineato su appositi pianali sui quali passano i dischi o le spazzole rotanti. Queste macchine sono particolarmente indicate per estrusi a lunghezza commerciale (tra i 3 e i 7 m) e per quantitativi consistenti. L'erogazione dell'eventuale pasta abrasiva avviene automaticamente. Il tipo di finitura che si ottiene dipende dal tipo di disco che viene impiegato, dalla velocità di rotazione dello stesso e dalla pressione che il disco rotante esercita sull'alluminio. Usando dischi di scotch-brite è bene mantenere bassa la pressione sul materiale al fine di ottenere una satinatura più regolare unitamente ad una maggiore durata delle spazzole.

- Pulitrici semiautomatiche a transfer, consistono nell'inserire i profilati da trattare all'interno di una serie di spazzole che ruotano affacciate e sovrapposte. Il profilato viaggia orizzontalmente trascinato dalle spazzole e da opportuni rulli guida. Al termine del trattamento esce dalla parte opposta della macchina. Queste pulitrici transfer hanno avuto nell'ultimo decennio un grande successo presso moltissimi anodizzatori. Presentano infatti alcuni vantaggi ormai consolidati dall'uso, quali nella fattispecie:

- Uso di spazzole ad elevata durata

- Lubrificazione ad acqua normale (assenza di olii e paste) con riduzione dei problemi di sgrassatura (riducendo così l'impatto ambientale)

- Elevata produttività

- Idoneità anche per materiale corto (al di sopra di circa 50 cm di lunghezza)

- Buon aspetto superficiale

- Relativa economicità rispetto alle macchine a bancale sia come costo della macchina che come costi di gestione

Agganciatura dei pezzi - il processo di ossidazione anodica dell'alluminio si realizza facendo passare una opportuna corrente elettrica attraverso il materiale da trattare. Ne consegue che quest'ultimo deve essere strettamente collegato alla barra anodica per mezzo di appositi conduttori di corrente. Tali conduttori, chiamati col termine di sostegni o pendini, fanno da supporto e collegamento tra il materiale da anodizzare e la barra anodica.

I sostegni vengono generalmente realizzati in lega di alluminio per l'elevata conducibilità elettrica del metallo, la buona lavorabilità, la leggerezza e l'affinità col materiale da anodizzare (importantissima nel caso dell'elettrocolorazione). Per pezzi di piccole dimensioni e che non richiedono elevati spessori di ossido vengono impiegati anche sostegni e ganci in titanio (a meno che i pezzi non debbano essere elettrocolorati).

Sgrassaggio - lo scopo di questo trattamento è quello di eliminare dalla superficie dell'alluminio ogni traccia di sostanze organiche, olii, grassi, paste provenienti generalmente dai pretrattamenti meccanici di pulitura e dalle varie manipolazioni che il materiale subisce in precedenza (imballaggio, scarico, agganciatura, ecc.). I principali tipi di sgrassaggio sono i seguenti:

- Sgrassaggio alcalino - di gran lunga il più utilizzato, con i seguenti scopi:

- Bagnare bene il pezzo per venire a contatto con lo sporco

- Sciogliere lo sporco (per emulsione e saponificazione)
- Staccare il grasso dal pezzo e portarlo in soluzione
- Essere attivo ma non intaccare il materiale
- Eliminare la durezza dell'acqua (sali di Ca⁺⁺ e Mg⁺) per rendere più efficace l'azione sgrassante.

E' intuitivo che tutte queste funzioni non possono essere svolte da una singola sostanza e quindi gli sgrassanti sono in genere una miscela di prodotti chimici ciascuno dei quali svolge una ben precisa azione all'interno di questo trattamento. Qui di seguito si elencano alcune delle categorie di prodotti chimici che partecipano alla formulazione degli sgrassanti con indicata affianco la loro caratteristica:

- Soda caustica: ottimo saponificante dei grassi, forte aggressività chimica nei confronti dell'alluminio, scarso potere bagnante e detergente
- Sodio carbonato: meno aggressivo della soda caustica, buon addolcitore dell'acqua
- Fosfati: buoni addolcitori e sequestranti per il calcio e il magnesio presenti nell'acqua. Alcuni tipi sono ottimi sgrassanti ed efficaci tensioattivi, buoni tamponanti
- Saponi e detergenti sintetici: funzionano da tensioattivi, cioè abbassano la tensione superficiale sul pezzo e ne favoriscono la bagnabilità, non devono generare troppa schiuma per non provocare macchie sul materiale. I detergenti possono essere cationici, anionici, non ionici. I più utilizzati sono gli anionici e i non ionici. Questi ultimi hanno il vantaggio di non essere influenzati dall'acidità o dalla basicità dell'ambiente (soluzione)
- Silicati di sodio: ottimi tamponi (per regolare il pH), hanno elevato potere emulsionante per i grassi e buona capacità di evitare l'attacco del metallo
- Borati, gluconati, etanolammine: aumentano l'efficacia dello sgrassaggio, ne riducono i tempi, inibiscono l'attacco del metallo, hanno elevata azione complessante e sequestrante.

Queste sono le condizioni operative in linea di massima: il materiale viene immerso in una apposita vasca ad una temperatura tra i 70°C e gli 80°C. Il pH della soluzione è compreso tra 9 e 11. Il tempo di trattamento dipende dal grado di inquinamento in sostanze grasse od olii presenti sul materiale e varia generalmente dai 2 ai 5 minuti. L'introduzione della pulitura meccanica con spazzola d'acciaio e lubrificazione ad acqua, ha portato, per questo tipo di finitura, il notevole vantaggio della eliminazione delle paste di pulitura con conseguente semplificazione del trattamento di sgrassaggio (che può essere effettuato a temperature inferiori).

- Sgrassaggio elettrolitico - consiste nell'immergere il materiale in una soluzione acida (ad esempio H₂SO₄ al 10%) e sottoporlo a corrente elettrica continua (generalmente catodica) per 1-3 minuti. La tensione può variare dai 5 ai 15V. La temperatura fino a 40-50 °C migliora l'efficacia del trattamento ed i risultati ottenibili. Durante il trattamento elettrolitico sul materiale divenuto catodico, cioè avente carica negativa, si viene a scaricare dell'idrogeno gassoso sotto forma di bollicine che favoriscono il distacco delle impurezze oleose. Le impurezze vengono anche respinte dal materiale perché si caricano dello stesso segno (negativo). Non è conveniente rendere anodico (positivo) il materiale perché, in tal caso, si scaricherebbe su di esso dell'ossigeno con un rendimento in volume dimezzato rispetto a quello dell'idrogeno catodico. L'ossigeno inoltre provocherebbe un'inutile ossidazione superficiale dell'alluminio. Le soluzioni di sgrassaggio hanno di norma una notevole durata che dipende comunque dal tipo e dalla quantità di inquinante organico presente sul materiale. Solitamente esso, avendo densità inferiore

alla soluzione e per la presenza dei tensioattivi si accumula sulla superficie del liquido. E' consigliabile schiumare via periodicamente questo strato di impurezze (manualmente o mediante un troppo pieno) per evitare che tornino a depositarsi sui pezzi quando si estraggono dalla vasca dopo il trattamento.

Decapaggio - ha lo scopo di asportare lo strato di ossido naturale presente sulla superficie del metallo; può anche essere usato per disossidare cariche di materiale ossidato anodicamente che debbano essere sottoposte ad un nuovo ciclo di trattamento. Il decapaggio si esegue generalmente in una vasca contenente una soluzione di soda caustica (NaOH) ad una concentrazione dai 40 g/l ai 70 g/l (generalmente 50 g/l). La temperatura varia generalmente dai 60°C agli 80°C. In queste condizioni l'alluminio superficiale viene sciolto e passa in soluzione come alluminato di sodio. La quantità di alluminio che si scioglie si può valutare in circa 3 mg/dm²/min. La reazione tra l'alluminio e la soda caustica è fortemente esotermica e la quantità di calore sviluppata è in genere sufficiente a mantenere in temperatura il bagno.

Se la concentrazione della soda caustica cala al disotto dei 20 g/l oppure se il contenuto di alluminio in soluzione sale oltre certi valori (circa 40 g/l), l'alluminato di sodio si decompone e precipita l'idrossido di alluminio. Un kg di alluminio corrisponde a circa 3 kg di idrossido di alluminio. Questo precipitato inizialmente è fioccoso, ma quello che si deposita sul fondo della vasca indurisce molto rapidamente per la parziale disidratazione dovuta all'alta temperatura, fino ad assumere nel tempo una consistenza pietrosa. Per evitare la formazione di queste incrostazioni, si aggiungono alla soluzione di soda caustica opportune sostanze (silicato di sodio, gluconato di sodio) alla concentrazione di alcuni g/l. Questi prodotti fanno sì che il precipitato di idrossido di alluminio si mantenga fangoso e quindi facile da eliminare. Non bisogna eccedere nell'aggiunta delle sostanze che impediscono la formazione di incrostazioni dure perché la loro presenza ha anche l'effetto negativo di diminuire l'aggressività della soda caustica nei confronti dell'alluminio con conseguente allungamento dei tempi di decapaggio. E' invece opportuno mantenere la vasca di decapaggio in condizioni di attività tali da ridurre al minimo i tempi di disossidazione, che rappresentano una fase «passiva» nel ciclo di lavorazione. Va ricordato che un decapaggio troppo spinto porta i seguenti svantaggi:

- Maggior consumo di prodotti chimici
- Maggior erosione dei sostegni portapezzi
- Minor durata del bagno di decapaggio per il più rapido inquinamento in alluminio disciolto

Un decapaggio troppo lento richiede la disponibilità di maggiori quantità di pendini e materiali di agganciatura per soddisfare con continuità le esigenze del ciclo produttivo.

Satinatura chimica - E' il trattamento che serve a conferire all'alluminio un aspetto più opaco. Nella vasca di trattamento viene anche trattato (per tempi biù brevi) anche l'alluminio pretrattato meccanicamente, al fine di livellare ed uniformare la superficie trattata, con indubbi benefici sotto l'aspetto estetico e di riproducibilità della finitura. La composizione della soluzione nella vasca è paragonabile a quella del decapaggio; la sua particolarità è quella di avere una minore aggressività chimica atta a conferire una finitura superficiale opaca, omogenea, con una grana di satinatura molto fine ed apprezzabile esteticamente. La soluzione è costituita da soda caustica (40÷60 g/l) più vari additivi che servono ad attenuare l'attacco del materiale e ad affinare la grana superficiale della satinatura che si desidera ottenere. Altro compito degli additivi è quello di sequestrare l'alluminio disciolto e di impedirne l'indurimento in fase di precipitazione. Alcuni dei prodotti utilizzati come additivi sono: gluconato di sodio, eptonato di sodio, acido tartarico, borati, acido salicilico, etanolammine. Le concentrazioni sono di solito di alcuni grammi per litro. La temperatura di esercizio di un bagno di satinatura varia dai 50 ai 65 °C. I tempi di trattamento vanno dai 2÷3 minuti per il materiale precedentemente spazzolato, ai 12÷15 minuti per il materiale grezzo da satinare chimicamente. La durata della satinatura dipende dalla qualità del materiale di partenza (presenza o meno di graffi o segni di estrusione in superficie) ed è in

stretta correlazione con la temperatura e la concentrazione del bagno. Una temperatura o concentrazioni molto elevate riducono i tempi del trattamento ma generano solitamente una grana superficiale più grossa e qualitativamente meno apprezzata. I satinanti offerti sul mercato sono di diversi tipi:

- Satinante solido completo
- Additivo solido
- Satinante completo già in soluzione

Ciascuno dei suddetti prodotti presenta dei pro e dei contro che vanno attentamente valutati a seconda del tipo di impianto e della organizzazione del lavoro (possibilità di stoccaggio delle soluzioni, modalità di aggiunta dei prodotti, periodicità dei controlli chimici, etc.). Se si devono satinare delle lamiere è bene abbassare la temperatura per evitare che il materiale si asciughi uscendo dalla vasca formando delle macchie di difficile rimozione.

Neutralizzazione - il materiale da anodizzare, dopo essere passato nei trattamenti alcalini di sgrassaggio e di satinatura chimica (seguiti dai relativi lavaggi), viene immerso brevemente nella cosiddetta vasca di neutralizzazione acida. Gli scopi di questo trattamento sono i seguenti:

- Eliminare dalla superficie dell'alluminio gli idrossidi insolubili che sono stati portati allo scoperto dai pretrattamenti alcalini. Si tratta soprattutto di idrossidi di magnesio e ferro, la cui presenza provocherebbe difetti nella successiva anodizzazione. Questi composti, non essendo i loro metalli anfoteri come l'alluminio, si sciolgono solamente in ambiente acido
- Neutralizzare la basicità del materiale che, nonostante i lavaggi, conserva residui dei precedenti trattamenti alcalini. La presenza di idrossidi dei metalli alliganti (Mg, Mn, Fe, Cu), sull'alluminio potrebbe portare a differenze di colore ed a difetti che risulterebbero evidenti e difficilmente eliminabili dopo l'anodizzazione.

Una incompleta neutralizzazione della basicità presente sul materiale porterebbe ad un maggior consumo di acido solforico ed ad un accumulo degli elementi alliganti nella vasca di ossidazione con effetti inquinanti. La vasca di neutralizzazione contiene generalmente una soluzione di acido nitrico (HNO₃) 1:1 in volume, preparata mettendo nella vasca metà volume di acqua e metà volume di acido nitrico concentrato (solitamente al 68% in peso e densità=1,4).

In tal modo la soluzione finale del bagno viene ad avere una concentrazione in acido nitrico di circa 470 g/l. L'acido nitrico ha tre proprietà fondamentali:

- Ottimo potere solvente nei confronti della patina scura di idrossidi metallici formati nei pretrattamenti alcalini
- Potere passivante nei confronti dell'alluminio che quindi non viene intaccato anche se permane nella vasca per un tempo piuttosto lungo (anche diverse ore)
- Buon potere emolliente nei confronti dell'ossido anodico e di taluni ossidi che non vengono eliminati dall'attacco in soda. È quindi ottimo come pretrattamento nei confronti della disossidazione dei ganci o anche di intere bagnate da rifare perché mal riuscite

L'inquinamento da acido nitrico nelle acque di scarico risulta generalmente irrilevante data la notevole diluizione che viene effettuata dai vari effluenti di lavaggio. Al posto dell'acido nitrico può essere utilizzato anche acido solforico esausto recuperato dalle vasche di anodizzazione. Per quanto dal punto di vista della capacità di neutralizzare la basicità l'acido solforico e l'acido nitrico si equivalgono, bisogna tenere in considerazione quanto segue:

- L'acido solforico ha un potere solvente inferiore all'acido nitrico nei confronti di certi ossidi e idrossidi di metalli
- Non ha il potere ossidante, cioè la capacità di sciogliere certi elementi presenti nella lega allo stato metallico (ad es.: Cu), che ha l'acido nitrico
- Non passiva l'alluminio e quindi si corrono seri rischi di aggressione puntiforme se il materiale permane nella vasca per un tempo eccessivo

3.2.1.2. La fase di anodizzazione

Consiste nell'immergere il manufatto in una soluzione a base di acido solforico (o anche cromico, fosforico, etc.), collegandolo al polo positivo di un raddrizzatore, divenendo così «anodico» rispetto ai catodi collegati al polo negativo (vedi fig. 7).

Questo è un aspetto che differenzia notevolmente l'ossidazione anodica dai processi galvanici; i riporti galvanici richiedono infatti che il pezzo venga mantenuto catodico. Il fenomeno chimico che si manifesta sull'alluminio nel momento in cui viene a contatto con l'ossigeno consiste nella formazione di uno strato di ossido compatto e coerente con il substrato. Lo strato di ossido cresce verso l'interno del metallo.

Mediante passaggio di corrente si forma inizialmente uno strato barriera di ossido compatto, molto sottile, ma già molto più spesso dell'ossido naturale, il cui spessore rimane costante; successivamente si forma uno strato di ossido poroso (cfr. fig. 8). Per applicazioni in edilizia si può far crescere l'ossido fino a uno spessore di 15, 20, 25 μ (1.5, 2, 2.5 centesimi di millimetro) e oltre. Bisogna tuttavia evitare una crescita eccessiva dell'ossido perché la stessa soluzione in cui l'ossido cresce è capace di ridiscioglierlo.

In Italia, il tipo di anodizzazione maggiormente utilizzato è l'anodizzazione all'acido solforico, in particolare nell'alluminio per impiego architettonico. Il trattamento consiste nell'immergere il materiale in una vasca contenente una soluzione di acido solforico, collegandolo al polo positivo (anodo) di un opportuno generatore di corrente continua.

La vasca di anodizzazione deve essere rivestita interamente in materiale antiacido (generalmente PVC). Il suo volume dovrebbe essere teoricamente di 2÷3 litri per ogni Ampere di corrente che si fa passare in essa. I catodi, generalmente di piombo, hanno il vantaggio di passivarsi (diventare inerti chimicamente) nella soluzione del bagno, dato che si ricoprono di un sottilissimo strato di solfato di piombo insolubile. Hanno perciò notevole durata se il loro montaggio viene fatto a regola d'arte (stagnatura della barra catodica in rame e successiva applicazione della striscia in piombo con saldatura a goccia). I catodi di alluminio presentano il vantaggio di avere una maggiore conducibilità di corrente (circa 7 volte superiore a quella del piombo) e quindi di richiedere una superficie immersa molto minore. Anche il peso specifico è largamente a favore dell'alluminio.

Fig. 7 - Schema di principio del processo di anodizzazione in soluzione di acido solforico, in corrente continua: omissis.

Fig. 8 - Schematizzazione della struttura dello strato d'ossido: omissis.

Unico lato negativo riguardante l'impiego di questo materiale è la sua reattività in acido solforico in certe condizioni. Se la temperatura del bagno supera i 30°C, i catodi di alluminio possono venire corrosi e, quindi, consumarsi, in brevissimo tempo. Per mantenere la temperatura al disotto dei 30°C si usano appositi sistemi di raffreddamento. Lo spessore dell'ossido di alluminio viene espresso in micron (simbolo μm), cioè millesimi di millimetro. La normativa Europea, recepita anche in Italia con la norma UNI EN 12373-1, prevede 5 classi di spessore:

- 5 µm minimo - per applicazioni in ambienti interni
- 10 µm minimo- ics.
- 15 µm minimo - per applicazioni in ambienti esterni
- 20 µm minimo - i.s.c.
- 25 µm minimo - i.s.c.

La scelta dello spessore va concordata con l'utilizzatore e dipende dal grado di aggressività dell'ambiente nel quale il materiale andrà collocato. La classe 25 è stata introdotta dietro particolare sollecitazione della Gran Bretagna che la ritiene necessaria per atmosfere marine o industriali ad elevato inquinamento. L'ossido di alluminio è trasparente, poroso, dielettrico e diventa pressoché inerte agli agenti atmosferici dopo aver subito un opportuno trattamento di fissaggio. La qualità e le proprietà dell'ossido anodico dipendono grandemente dalle variabili che possono influenzarne le caratteristiche, cioè:

- concentrazione dell'acido solforico
- densità di corrente
- durata del trattamento temperatura del bagno
- contenuto di alluminio disciolto nella vasca
- agitazione del bagno
- aggiunta di additivi alla soluzione
- presenza di impurezze nella soluzione

La concentrazione dell'acido solforico viene scelta generalmente tra 150 e 220 g/l. Più l'acido solforico è concentrato, maggiore è la conducibilità elettrica del bagno, con conseguente risparmio di tensione elettrica nel realizzare una determinata densità di corrente secondo la seguente legge di Ohm.

$$I = V/R$$

Dove:

I=intensità di corrente

V=tensione applicata

R=resistenza del bagno

Diminuendo infatti la resistenza del bagno (cioè aumentandone la conducibilità) si ottiene una maggiore intensità di corrente a parità di tensione applicata. Tuttavia la scelta di una elevata concentrazione può essere controproducente perché l'acido solforico, mentre aiuta a formare l'ossido, nello stesso tempo lo aggredisce chimicamente e ne scioglie una parte. Se la concentrazione è minore, diminuisce la conducibilità del bagno, ma anche il suo potere solvente nei confronti dell'ossido. La scelta della concentrazione ottimale va fatta tenendo presenti questi due fattori, unitamente con gli altri parametri di processo (raffreddamento, etc.). La corrente che passa nel pezzo da anodizzare per m² di superficie varia generalmente da 1,4 a 1,8 Amp/dm². La

scelta della densità di corrente da impiegare dipende dai seguenti fattori:

- potenza del raddrizzatore in relazione alla quantità di materiale agganciato
- capacità di raffreddamento del bagno

Una elevata densità di corrente porta ad un maggior sviluppo di calore nel bagno. Se il raffreddamento non è idoneo si possono verificare «bruciature» sul materiale con disgregazione dell'ossido che diventa friabile e lattescente. La densità di corrente varia sensibilmente al variare della temperatura del bagno. Lo spessore di ossido cresce progressivamente nel corso dell'anodizzazione per un certo periodo di tempo (circa 2 ore). Oltre tale tempo lo spessore rimane pressoché costante perché l'ulteriore ossido che si forma viene completamente distrutto dal potere solvente dell'acido. La formula empirica che permette di calcolare a priori lo spessore di ossido è la seguente:

$$s = 0,3 \times d \times t$$

dove:

s = spessore dell'ossido in micron

d = densità di corrente in A/dm²

t = tempo in minuti

0,3 = fattore di proporzionalità

L'anodizzazione provoca una reazione fortemente esotermica, cioè sviluppa una notevole quantità di calore valutabile orientativamente con la seguente formula:

$$Q \text{ (calorie/ora)} = 0,95 \times A \times V$$

Dove:

A = corrente che passa in Ampère

V = tensione in Volt

Q = quantità di calore sviluppato

Tutto questo calore deve venire asportato mediante idoneo sistema di raffreddamento, dato che il bagno deve lavorare ad una temperatura di 20°C±1°C.

Il raffreddamento del bagno si può realizzare nei seguenti modi:

- facendo circolare acqua fredda in apposite serpentine poste sui lati interni della vasca
- facendo circolare l'acido attraverso un gruppo frigorifero raffreddato ad aria o ad acqua. Quest'ultima soluzione, attualmente, è quella maggiormente utilizzata. Una temperatura troppo elevata nel bagno di ossidazione provoca i seguenti inconvenienti:
 - ossido a pori troppo grandi e di più difficile fissaggio
 - pericolo di «bruciature» sul materiale

- aumento di potere solvente sull'ossido da parte dell'acido

Come detto precedentemente l'acido solforico scioglie parte dell'ossido di alluminio mentre questo si forma; quando il contenuto di alluminio disciolto nella vasca raggiunge i 15 g/l occorre rigenerare il bagno. Generalmente non viene rinnovato completamente, ma solamente per circa i 4/5 del suo volume. Questo perché un bagno di anodizzazione lavora meglio se contiene 3÷4 g/l di alluminio disciolto rispetto ad un bagno completamente esente di alluminio.

É possibile impiegare un sistema di filtrazione in continuo del bagno attraverso resine a scambio ionico per mantenere costantemente basso il contenuto di alluminio disciolto. Quando l'alluminio supera i 15 g/l, si possono verificare i seguenti inconvenienti:

- diminuzione della resa dell'anodizzazione
- difficoltà ad ottenere spessori di ossido elevati (20 µm)
- difficoltà ad eseguire alcune colorazioni successive all'anodizzazione
- diminuzione della conducibilità

Il bagno di anodizzazione va continuamente tenuto sotto agitazione insufflando aria, uniformemente, lungo il fondo della vasca, allo scopo di:

- omogeneizzare la soluzione di acido solforico che, per diversa densità, tende a stratificarsi
- sul fondo
- asportare il calore che si sviluppa sul materiale sottoposto ad anodizzazione
- uniformare la temperatura in ogni punto della vasca

Interruzioni anche temporanee dell'agitazione con aria comporterebbero gravi danni sulla qualità del prodotto, mentre differenze di temperatura nelle diverse zone della vasca provocherebbero: - diverse densità di corrente

- diverso potere solvente dell'ossido
- diversi spessori di ossido

Talvolta viene aggiunto all'acido solforico, dell'acido ossalico. Questo acido organico, aggiunto ad una concentrazione di 10÷15 g/l, consente di ottenere i seguenti vantaggi:

- riduce il potere solvente dell'acido solforico nei confronti dell'ossido
- permette di lavorare a temperature più alte (fino a 24°C)
- consente l'adozione di densità di corrente maggiori
- forma un'ossido più duro

L'eventuale presenza di cloruri come impurezza nel bagno di anodizzazione provoca, se superiore a 1g/l, una estesa puntinatura sul materiale. Olii e grassi possono depositarsi sul materiale e inibire l'anodizzazione in certe zone, provocando macchie. Sostanze solide in sospensione possono dar luogo a striature.

Onde evitare la presenza di olii e grassi provenienti dai compressori d'aria, si possono utilizzare agitatori del bagno a soffianti d'aria ad aspi rotanti, esenti da parti lubrificate.

Questi apparecchi presentano anche il vantaggio di non riscaldare l'aria (e quindi il bagno di anodizzazione) dato che non effettuano una compressione ma una semplice insufflazione. Nei bagni di anodizzazione sono presenti solitamente schiumogeni (tensioattivi cationici, anionici o non ionici) che formano uno strato col compito di impedire all'acido solforico di passare nell'atmosfera trasportato dall'idrogeno gassoso che si forma in prossimità dei catodi.

3.2.1.3. Colorazione dello strato d'ossido

L'ossido così ottenuto può anche essere colorato mediante formazione all'interno dei pori di particolari pigmenti inorganici (oro all'ossalato, bronzo al cobalto-permanganato) oppure per adsorbimento di coloranti organici: colorazione per assorbimento; un altro sistema è l'impregnazione elettrolitica chiamata anche elettrocolorazione, che fa depositare, nel fondo dei pori, metalli e loro ossidi (Ni, Sn, o altri) ottenendo colorazioni che vanno dallo champagne, attraverso i toni del bronzo, fino al nero.

Un ultimo metodo di colorazione è quello per interferenza che modifica la struttura dello strato prima della deposizione elettrolitica dei vari metalli e loro ossidi. In Fig. 9 sono riportati i modelli rappresentativi della sezione di uno strato di ossido anodico nei diversi sistemi di colorazione.

Colorazione per assorbimento - si realizza per semplice immersione dell'alluminio anodizzato in opportune soluzioni coloranti, senza corrente elettrica.

A seconda del tipo di prodotto che genera il colore, vengono suddivise in:

1. Colorazioni organiche
2. Colorazioni inorganiche

Colorazioni organiche - per questo trattamento si impiegano coloranti organici solubili in acqua, aventi elevata solidità alla luce (oltre la scala 8 di riferimento). Le sostanze coloranti entrano nei pori dell'ossido di alluminio (non fissato) e formano dei veri e propri legami chimici nei seguenti modi:

- Sostituendo con anioni gli ossidrili presenti nello strato di ossido
- Formando legami covalenti
- Venendo assorbiti da forze elettrostatiche (tipo Van der Waals)

La bontà del risultato ottenibile con questo trattamento dipende dai seguenti parametri:

- Spessore dell'ossido - per eseguire queste colorazioni, soprattutto nelle tonalità più scure, sono necessari spessori di ossido elevati, solitamente non inferiori ai 20 μm . Ciò è dovuto anche al fatto che la sostanza colorante, penetrando dall'esterno del poro di ossido, difficilmente riesce a riempirlo completamente, dovendosi sostituire alla soluzione acquosa che già lo impregna
- Solidità alla luce del colorante impiegato - non sono molto numerosi i coloranti organici idonei per l'alluminio per uso architettonico e decorativo per esterni, queste applicazioni richiedono una solidità alla luce superiore a 8.
- Condizioni operative (concentrazione, pH, tempo, temperatura) - la concentrazione può variare,

a seconda del colorante, da 1 a 20 g/l. È importante mantenere la concentrazione nell'intorno del valore ottimale consigliato dalla casa produttrice. Il pH è importantissimo perché influenza sia la quantità di colorante assorbito che la sua solidità alla luce. Il tempo, se è troppo breve comporta un assorbimento insufficiente (solo superficiale) con conseguenze sulla solidità alla luce. Se si protrae eccessivamente la colorazione, solitamente non si hanno effetti negativi. La temperatura, se è troppo bassa comporta un assorbimento insufficiente con riflessi negativi sulla solidità alla luce e la tonalità del colore. Se la temperatura è troppo alta può provocare un parziale fissaggio dell'ossido con chiusura e inertizzazione dei pori e conseguente inadeguato assorbimento del colore.

Colorazioni inorganiche - il principio sul quale si basano queste colorazioni è la precipitazione di composti metallici (generalmente idrossidi) all'interno dei pori di ossido di alluminio. Non offrono una gamma di tonalità di colore così ampia come nel caso delle colorazioni organiche, però presentano generalmente una maggiore solidità alla luce ed al colore. Le colorazioni inorganiche più diffuse nel settore dell'alluminio per impieghi architettonici e decorativi per esterni sono i seguenti:

ORO - il bagno di colorazione è costituito da una soluzione acquosa a 15÷25 g/l di ossalato ferrico ammonico $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. tale composto è piuttosto delicato per i seguenti motivi:

- E' fotosensibile, quindi tende a decomporsi per effetto della luce. La vasca dell'oro va quindi mantenuta coperta quando non viene utilizzata
- E' stabile fino a pH di circa 5,5
- A pH superiori si decompone precipitando idrossido di ferro e ossalati basici di ferro
- A pH inferiori a 4 riesce difficile la colorazione perché l'eccessiva acidità ostacola la precipitazione dell'idrossido ferrico (che dà il colore oro) all'interno dei pori dell'ossido di alluminio
- Temperature troppo elevate (superiori ai 60°C) decompongono il sale e danneggiano la soluzione
- La presenza di ioni calcio nell'acqua (elevata durezza) fa precipitare l'ossalato di calcio con intorpidimento della soluzione. Anche una elevata concentrazione in ioni fosfato presenti nell'acqua provoca inconvenienti nella colorazione, favorendo la decomposizione del bagno

Tenendo presenti le osservazioni suddette, le migliori condizioni per praticare la colorazione oro al ferro-ammonio ossalato sono le seguenti:

- Vasca rivestita internamente in PVC
- Soluzione preparata con acqua demineralizzata
- Concentrazione = 15÷25 g/l
- pH = 4,5÷5
- temperatura = 35÷45 °C
- tempi da 1 a 10' a seconda della tonalità del colore oro desiderato
- BRONZO - prima di eseguire questa colorazione occorre eliminare completamente l'acido

solforico dai pori del materiale anodizzato. A tale scopo si immerge per qualche minuto la bagnata in una apposita vasca contenente una soluzione a circa 10 g/l di bicarbonato di sodio (NaHCO₃), pH 8÷9, a temperatura ambiente. Successivamente si risciacqua e la si immerge in una soluzione a 5÷10 g/l di acetato di cobalto, a pH 6÷7, temperatura ambiente, per circa 1÷2 minuti. Si risciacqua e si immerge quindi in una soluzione di permanganato di potassio a circa 10 g/l, pH 6÷7, temperatura ambiente per circa 1÷5 minuti. La permanenza nelle soluzioni di cobalto e permanganato dipende dalla intensità del colore bronzo che si vuole ottenere. Se la tonalità di colore risulta troppo chiara si può ripetere il ciclo con le stesse modalità facendo in modo che l'ultima immersione sia sempre fatta nel permanganato di potassio. La colorazione è generata dalla precipitazione di idrossidi di cobalto e manganese all'interno dei pori dell'ossido di alluminio. Questo tipo di colorazione, a differenza di quella elettrolitica, è influenzata dallo spessore dell'ossido. Differenze significative in diverse zone della carica possono causare differenze nella tonalità del colore ottenuto. Al posto dell'acetato di cobalto si può utilizzare il solfato di cobalto con risultati equivalenti. I bagni di cobalto e permanganato, se usati correttamente, non richiedono filtrazioni periodiche ed hanno in genere notevole durata.

Fig. 9 - Modelli rappresentativi della sezione di uno strato di ossido anodico nei diversi sistemi di colorazione: omissis.

Elettrocolorazione - con questo termine viene comunemente indicato un procedimento di colorazione dell'alluminio anodizzato che ha avuto una grande diffusione negli ultimi 20 anni in Italia e in Europa. Il trattamento consiste nel sottoporre il materiale ad una opportuna corrente elettrica alternata in una vasca contenente una soluzione di sali metallici più altri additivi chimici. Sotto l'effetto della corrente le particelle metalliche si vanno a depositare sul fondo del poro dell'ossido di alluminio. Con il successivo trattamento di fissaggio (chiusura dei pori) si realizza una colorazione altamente resistente alle varie prove di collaudo e a tutte le condizioni di impiego sperimentate ormai da diversi decenni. Il tipo di colore dipende dal metallo impiegato, mentre la tonalità (chiaro, scuro, nero) dipende dalla durata del trattamento. I colori più diffusi sono quelli della gamma dei bronzi (champagne, bronzo chiaro, medio, scuro, fino al nero). Questi colori vengono realizzati con soluzioni a base di sali di cobalto, nichel, stagno.

I bagni di elettrocolorazione a base di nichel sono stati i primi ad apparire sul mercato, assieme a quelli di cobalto. Attualmente i prodotti maggiormente utilizzati sono quelli a base di sali di stagno. La gamma dei colori rossi è ottenibile con soluzioni contenenti sali di rame, di oro, di selenio. Una tonalità color oro è ottenibile con una elettrocolorazione in sali di argento, cobalto, manganese. Per entrare nel dettaglio della descrizione di questo tipo di trattamento nel seguito si fa riferimento alla elettrocolorazione a base di sali di stagno, che è quella attualmente più diffusa. I principali aspetti che possono influenzare questo trattamento sono i seguenti:

- tipo di lega da elettrocolorare - tutte le leghe per anodizzazione sono idonee al trattamento di elettrocolorazione. La tonalità del colore che si ottiene non è influenzata in maniera determinante né dalla composizione della lega né dai trattamenti termici che questa ha subito. È comunque necessario predisporre, per quanto possibile, cariche tra loro omogenee.

- Spessore di ossido - uno dei grandi vantaggi della elettrocolorazione è costituito dal fatto che la tonalità del colore non è influenzata dallo spessore di ossido, come invece accade nelle colorazioni ad assorbimento. Ciò è spiegabile col fatto che l'elettrocolorazione parte dal fondo del poro dell'ossido e quindi non è influenzata dalla profondità dello stesso, purché sia sufficiente a contenere la quantità di metallo che si deve depositare. Anche i colori più scuri, compreso il nero, sono ottenibili con uno spessore minimo di ossido anodico intorno ai 15 µm (mentre per il nero organico occorrono almeno 20 µm di ossido). Eventuali differenze di spessore in diverse zone della «bagnata» non provocano diversità di colore.

- Vasca - deve essere rivestita di materiale antiacido (tipo PVC). Sulle pareti laterali vengono posti gli elettrodi che possono essere di vari materiali: grafite, acciaio inox, etc..

- Apparecchiatura elettrica - viene solitamente impiegato un trasformatore di corrente da 20 Volt e amperaggio di circa il 60% di quello della vasca di anodizzazione. L'elettrocolorazione si effettua con una tensione di 16÷18 Volt ed una densità di corrente a regime di 0,3÷0,5 Ampère/dm². L'andamento della corrente assume un valore crescente e massimo entro il primo minuto di trattamento, per poi scendere e stabilizzarsi al valore di regime. Negli ultimi anni sono apparse sul mercato apparecchiature elettriche che adottano programmi corrente-tensione più sofisticati che consentono di colorare una maggiore quantità di materiale e con buoni risultati come uniformità di colore.

- Agganciatura - il materiale va saldamente agganciato ai sostegni porta pezzi. Se dopo l'ossidazione il contatto si sposta su un punto ossidato (non conduttore), nella fase di elettrocolorazione quel pezzo rischia di rimanere di colore più chiaro o addirittura di non colorarsi affatto. Nella elettrocolorazione non possono venire utilizzati sostegni o ganci in titanio, metallo che, non ossidandosi, fa da ladro di corrente durante la colorazione provocando aloni più chiari in prossimità dei punti di contatto con l'alluminio.

- Composizione chimica del bagno - il bagno di elettrocolorazione allo stagno è generalmente costituito da una soluzione di solfato stannoso (SnSO₄) in acido solforico e altri additivi. La concentrazione in solfato di stagno va dai 14 ai 18 g/l. la concentrazione in acido solforico può variare anch'essa dai 14 ai 18 g/l. Gli additivi hanno diverse funzioni, qui di seguito elencate:

- stabilizzare il bagno mantenendo lo stagno bivalente
- regolare la deposizione dello stagno all'interno dell'ossido
- complessare l'alluminio disciolto presente in soluzione
- rendere inerti gli altri metalli (Fe, Ca, Mg) provenienti dall'acqua impiegata per l'allestimento del bagno e per i reintegri della soluzione

I prodotti chimici impiegati per i suddetti scopi sono numerosi; i più diffusi sono l'acido solfamminico, l'acido tartarico, l'acido cresolfonico, l'acido ferrosolfonico, l'acido solfoftalico, l'acido solfosalicilico, glicoli, urea, etc. La buona scelta degli additivi non influenza la tonalità del colore ma ne migliora la penetrazione oltrechè la durata del bagno.

- Tempi di colorazione - la tonalità del colore dipende dalla durata del trattamento, nella fattispecie (orientativamente):

- Champagne - 45''
- Bronzo chiaro - 1'
- Bronzo medio - 3'
- Bronzo scuro - 6'
- Nero - 12÷15'

- Temperatura - il bagno di elettrocolorazione funziona bene per temperature dai 15 ai 25°C; è comunque consigliabile lavorare nell'intorno di 20°C perché grosse escursioni termiche provocano variazioni nella conducibilità della soluzione e quindi nei tempi di colorazione.

3.2.1.4. Fissaggio dello strato d'ossido

A questo punto, per rendere lo strato impermeabile, occorre sigillare i pori. Questa operazione

finale è sicuramente la più importante e determinante dell'intero ciclo dell'anodizzazione dell'alluminio. Consiste in una chiusura dei pori dell'ossido anodico dovuta generalmente ad una idratazione dello stesso ad alta temperatura; il risultato finale deve essere uno strato privo di porosità. Processi di recente acquisizione realizzano l'inertizzazione dell'ossido mediante reazione con particolari sostanze a temperature di poco superiori a quella ambiente. Con l'idratazione si ha un aumento di volume dell'ossido che man mano chiude le sue porosità finendo col diventare solidamente sigillato. Il trattamento di fissaggio dell'ossido di alluminio si può realizzare nei seguenti modi:

- In acqua bollente - si immerge il materiale anodizzato in acqua demineralizzata o distillata vicina alla temperatura di ebollizione. La capacità di riscaldamento deve essere tale da portare il materiale alla temperatura di esercizio entro 10 minuti dall'immersione. La temperatura non deve essere inferiore a 96 °C. sono necessari circa tre minuti di trattamento per ogni micron di ossido e comunque non meno del tempo di anodizzazione. Il pH deve essere contenuto tra 5,5 e 6; le eventuali correzioni avvengono con l'aggiunta di ammoniaca diluita per innalzarlo e con acido acetico per abbassarlo. Il fissaggio è influenzato negativamente da una serie di ioni che possono essere presenti in soluzione. Mentre l'effetto negativo della presenza di metalli è solitamente di carattere estetico (macchie), gli anioni (fosfati, fluoruri, silicati) provocano una vera e propria inibizione del processo di idratazione e quindi di chiusura dell'ossido, con grave pregiudizio sulla qualità del risultato finale. Per evitare l'accumulo di impurezze nella vasca di fissaggio con acqua demineralizzata bollente è consigliabile adottare i seguenti accorgimenti:

- Riciclo continuo dell'acqua con filtrazione attraverso resine scambiatrici di ioni
- Uso di acqua demineralizzata per i rabbocchi
- Effettuazione del lavaggio che precede il fissaggio in una vasca contenente acqua deionizzata
- In vapore saturo - è un metodo molto efficace. Presenta alcuni aspetti vantaggiosi ed alcuni limiti se confrontato con il fissaggio in acqua bollente. Gli aspetti positivi sono i seguenti:
 - Non è influenzato dal grado di purezza dell'acqua e dal pH
 - L'azione idratante è più rapida, potendo lavorare a temperature superiori ai 100°C
 - Minor tendenza di scolorire il materiale
- Effettuazione del lavaggio che precede il fissaggio in una vasca contenente acqua deionizzata

Gli svantaggi sono invece:

- Maggiore costo dell'impianto
- Necessità di lavorare con vasche chiuse che devono essere aperte solamente per l'introduzione e l'estrazione del materiale
- Possibilità di colature di acqua di condensa che possono lasciare macchie soprattutto su lamiere colorate

Le condizioni operative (di massima) sono le seguenti:

- Temperatura = 100÷110 °C
- Tempo = 3 minuti per ogni micron di ossido anodico

- Pressione = 1÷3 atmosfere

- Con sali di nichel - Consiste nell'immergere il materiale in una vasca contenente una soluzione acquosa di sali di nichel ad alta temperatura. In queste condizioni, oltre alla idratazione dei pori, avviene una precipitazione di idrossido di nichel all'interno dell'ossido anodico con ulteriore contributo alla sigillatura del materiale anodizzato. Il sale di nichel più utilizzato è il solfato. Il grande vantaggio di tutti i fissaggi a base di sali di nichel è quello di non essere influenzati, nella loro efficacia, da tutti quegli ioni inquinanti (soprattutto fosfati, silicati, fluoruri) che inibiscono e danneggiano il fissaggio in acqua demineralizzata. Ne consegue che i bagni di fissaggio non richiedono necessariamente l'impiego di acqua demineralizzata, ma si possono preparare e rabboccare anche con acqua di pozzo, purché la durezza non superi i 50 gradi francesi. Le condizioni operative di un fissaggio al solfato di nichel sono le seguenti:

- Temperatura = minimo 95 °C

- Tempo = 3 minuti per ogni micron di ossido anodico

- Concentrazione del sale: 10g/l

- ph = 5,5÷6,5

E' buona norma ricoprire la superficie delle vasche di fissaggio ad alta temperatura con uno strato di sfere di plastica. Tali sfere funzionano da coperchio mobile, riducono l'evaporazione e consentono un sensibile risparmio di calore nel mantenere la vasca alla temperatura di esercizio.

- A bassa temperatura - è un trattamento, usato da circa 20 anni, basato sul riempimento e l'inertizzazione dei pori dell'ossido mediante reazione chimica con opportune sostanze. Si tratta generalmente di soluzioni a base di fluoruro di nichel più altri additivi. Gli aspetti vantaggiosi di questo trattamento rispetto ai fissaggi descritti precedentemente sono i seguenti:

- Riduzione dei tempi di immersione

- Risparmio energetico nel mantenere il bagno a 30°C anziché a temperature prossime ai 100°C

- Assenza di vapore nell'atmosfera circostante

I suoi principali limiti sono invece:

- Necessità che il materiale, una volta uscito dalla vasca di fissaggio, non venga manipolato per un certo tempo onde permettere l'essiccamento e la totale inertizzazione

- La soluzione può facilmente inquinarsi e richiede assidui controlli per essere mantenuta nelle ristrette condizioni di funzionamento ottimale

3.2.1.5. Controllo dello strato d'ossido

Da quanto detto in precedenza, ciò che influisce sulla durabilità di una finitura anodizzata è essenzialmente lo spessore dell'ossido, la sua struttura ed il suo grado di fissaggio.

Spessore e struttura dipendono dal rispetto dei parametri di processo ottimali della fase di anodizzazione. La qualità del fissaggio dipende dalle condizioni ed anche dalla struttura dell'ossido stesso. Controllando perciò due soli parametri, e cioè spessore e fissaggio, si ha una valutazione abbastanza precisa della qualità dell'ossido. Nel caso dell'edilizia lo spessore minimo richiesto in Europa, secondo la norma EN 12373, è di 15 µm.

Questi controlli non richiedono particolari attrezzature, le normative nazionali ed internazionali forniscono tutti i riferimenti necessari.

Il controllo dello spessore si può fare, per via non distruttiva, con un apparecchio a correnti indotte.

Il controllo del fissaggio si può eseguire sul colore naturale o su colori tenui per via non distruttiva con un metodo semi quantitativo chiamato «prova alla goccia», consistente nel riattacco dell'ossido in una piccola zona con una soluzione acida e la successiva applicazione di colorante nello stesso punto; lavando, il colorante deve scomparire o lasciare leggerissime tracce. La permanenza di una macchia residua indica che la struttura porosa non è del tutto sigillata.

Come metodo distruttivo viene effettuata la prova di perdita di peso dopo attacco dello strato per un certo tempo in apposite soluzioni.

Dopo aver eseguito questi controlli si è in grado di giudicare la bontà di uno strato di ossido.

3.2.2. Finiture verniciate

3.2.2.1. Introduzione

La verniciatura dell'alluminio può essere effettuata attraverso le seguenti due diverse tecniche:

1. Mediante immersione in vasca attraverso processi chimici e/o elettrolitici (p.e. cataforesi, anafresi)
2. Mediante spruzzo di prodotti vernicianti liquidi o in polvere

Una rilevante percentuale di tutte le finiture applicate in Europa per la protezione dell'alluminio, in particolare in architettura, viene effettuata attualmente mediante questa seconda tecnica, che consiste nello spruzzare prodotti vernicianti in polvere, caricati elettrostaticamente, sul supporto da rivestire posto in un campo elettrico.

Le prime applicazioni commerciali in Europa di questi prodotti risalgono agli anni '70. Da allora questo tipo di finitura è cresciuto con legge esponenziale. Nel panorama europeo i principali paesi operanti nella verniciatura sono l'Italia, la Germania, la Spagna e la Francia. Negli Stati Uniti l'introduzione di tale tecnologia risale agli anni '80; questo sistema è ben introdotto anche in altri paesi come, ad esempio, in Medio Oriente, in Sud America, in Australia.

Il motivo principale di tale crescita va ricercato soprattutto nei consistenti miglioramenti conseguiti in questi anni sia in termini di prestazioni dei prodotti vernicianti, sia per quanto riguarda la versatilità e il minimo impatto ambientale del processo.

Al giorno d'oggi, infatti, si può contare su profilati con finiture organiche di svariati colori e brillantezza, di lunga durata in esterno e sui processi industriali per i quali non intervengono complicazioni dovute allo smaltimento dei solventi. Se inizialmente la verniciatura a polveri rappresentava un'alternativa all'ossidazione per superare i limiti di colore, essa si presenta oggi come un'ulteriore tecnica in grado di soddisfare le più svariate esigenze estetiche e funzionali ed è ancora in continua espansione e miglioramento. Nei paragrafi seguenti sono riportati i punti più importanti del processo di verniciatura, i metodi di valutazione della qualità dei prodotti e le tendenze future della verniciatura a polveri degli estrusi d'alluminio.

Questo processo non rientra nel campo di applicazione della direttiva 61/96 CE in quanto non presuppone il trattamento del metallo mediante azioni chimiche o elettrolitiche in vasca.

Per entrambe le tecniche, immersione in vasca (1) e verniciatura a spruzzo (2), sono previste due fasi di pre-trattamento delle superfici, e precisamente:

- a. fase preliminare di preparazione della superficie dell'alluminio (sgrassaggio, decapaggio, etc.);
- b. fase di conversione chimica (cromatazione, fosfocromatazione, etc).

Anche questi pre-trattamenti possono essere effettuati a spruzzo in continuo, oppure per immersione in vasca in apposite soluzioni e rappresentano in entrambi i casi «attività connesse all'attività principale (verniciatura)».

Se questi pre-trattamenti vengono effettuati preliminarmente alla verniciatura mediante spruzzo di prodotti vernicianti liquidi o in polvere (tecnica n. 2) anch'essi non rientrano in ambito IPPC.

Nel caso, invece, che la verniciatura dei metalli avvenga mediante processi elettrolitici o chimici in vasca (tecnica n. 1), entrambe i suddetti pretrattamenti, se effettuati in vasca, concorrono all'individuazione della soglia di applicabilità della legge.

Di seguito, vengono descritte sinteticamente queste fasi preliminari all'applicazione dei prodotti vernicianti.

3.2.2.2. Trattamento preliminare di preparazione delle superfici

L'alluminio prima di essere verniciato deve essere adeguatamente preparato; è necessario che la superficie sia ben pulita ed esente da grassi, ossidi, oli e residui di lavorazioni precedenti. Il metodo di pulizia ottimale va scelto in funzione degli scopi e dei risultati da ottenere, in base allo stato delle superfici ed al tipo di lega da trattare. Un ciclo normale può prevedere diverse fasi di trattamento con l'uso di prodotti di tipo acido e/o alcalino. Talvolta nel caso di profilati fortemente danneggiati e ossidati, si rendono necessari pretrattamenti di tipo meccanico (spazzolatura), o una neutralizzazione quando la natura dello sgrassante non è assolutamente compatibile con quella del trattamento di conversione (alcalina/acida). Alla fine di tale fase comunque la superficie dell'alluminio deve essere pulita e uniforme, pronta per la seguente fase del ciclo. E' importante che venga asportato lo strato superficiale più ricco di ossidi e/o di impurezze al fine di ottenere un buon risultato finale dal punto di vista prestazionale.

Un ciclo completo di preparazione delle superfici è generalmente articolato secondo le seguenti fasi:

- Sgrassaggio alcalino
- Lavaggio con acqua di rete
- Disossidazione acida
- Lavaggio con acqua di rete
- Conversione chimica
- Lavaggio con acqua demineralizzata

La fase alcalina può essere preceduta da una fase acida seguita dal risciacquo. Tale scelta può facilitare la gestione dell'asportazione superficiale nella fase alcalina.

Pretrattare chimicamente una superficie di alluminio significa sommariamente:

- Pulire la superficie
- Eliminare gli ossidi
- Depositare un rivestimento anticorrosivo

I parametri di lavoro delle soluzioni di pretrattamento sono essenzialmente:

- Concentrazione
- Temperatura
- Tempo

Si prenderanno ora in considerazione le singole fasi del processo approfondendo le composizioni di massima dei bagni, gli scopi, la gestione e le problematiche che possono sorgere nella gestione.

3.2.2.2.1. Sgrassaggio/decapaggio

I prodotti utilizzati in questa fase sono normalmente alcalini e possono essere di due tipi: alcalini detergenti a basso attacco superficiale, alcalini a medio/alto attacco superficiale.

Questi prodotti sono composti essenzialmente da due parti con dei compiti ben specifici:

1. Parte inorganica alcalina
2. Parte organica

La parte inorganica è composta da alcali forti, fosfati, sali alcalini ed ha lo scopo di:

- Detergere
- Saponificare oli e grassi
- Decapare la superficie
- Rimuovere le stratificazioni superficiali dei materiali

La parte organica, composta da sgrassanti disperdenti ed eventualmente da tensioattivi, ha i seguenti scopi:

- Emulsionare gli olii
- Aumentare la bagnabilità dei pezzi
- Disperdere gli olii evitandone il rideposito sulla superficie
- Sequestrare l'alluminio mantenendolo in soluzione
- Sequestrare i sali della durezza dell'acqua

I controlli di gestione

Il controllo di questi bagni è facilmente effettuabile sull'impianto attraverso una doppia titolazione Acido/Base con la quale si determina sia la concentrazione di prodotto in vasca che il grado di inquinamento della soluzione.

A supporto di tali titolazioni, e per assicurare una azione efficace anche durante l'invecchiamento del bagno, nonostante l'azione tamponante della carbonatazione, si consiglia il controllo del pH.

Unitamente a tali controlli diventa interessante misurare l'azione effettuata dalla soluzione chimica sui pezzi. Pertanto va impostata una prova di asportazione del metallo da effettuare su materiale preventivamente pesato, fatto passare nella fase e pesato dopo averlo asciugato.

La differenza tra le due pesate, rapportata alla dimensione del pezzo, determina l'azione effettuata dal bagno. Per essere certi di aver operato una adeguata azione, adatta a rimuovere lo strato superficiale, tale asportazione non dovrebbe essere inferiore ai $2,5 \div 3,5$ gr/m².

Durante la produzione questo bagno si inquina per l'azione eseguita sui pezzi e la soluzione necessita di un rinnovo. Tale operazione deve essere eseguita periodicamente sulla base dell'inquinamento registrato.

Manutenzione

Gli impianti vanno verificati giornalmente verificando se si sono formati strati separati sulla superficie del bagno, eliminabili con uno sfioro attraverso troppo pieno.

Il sistema di riscaldamento deve essere controllato e mantenuto efficiente.

Cause e risoluzioni dei principali problemi

Prendiamo in esame ora i principali problemi che possono emergere nella gestione di questa fase. Bassa asportazione superficiale - le cause possono essere ricercate in uno o più dei seguenti parametri della soluzione:

- bassa concentrazione
- bassa temperatura
- Tempi inferiori rispetto agli standard
- Invecchiamento / Carbonatazione del bagno

Il difetto può essere notato visivamente solo in una maggior lucentezza del materiale, comporta il rischio di non eliminare le stratificazioni superficiali del metallo di base con conseguente rischio di negatività al Test di Corrosione.

Asciugatura della soluzione - le cause possono essere una o più delle seguenti:

- Temperatura troppo elevata sgrassante
- Tempi di sgocciolo troppo lunghi
- Fermata impianto
- Sovrapposizione dei pezzi

Questo problema può provocare delle colature sul materiale e scarsa aderenza dello strato di

vernice.

Eccesso di azione chimica - le cause possono essere:

- Concentrazione elevata
- Temperatura o tempi troppo elevati

Questo problema può comportare un'aspetto della finitura di tipo satinato e un invecchiamento precoce del bagno.

3.2.2.2.2. Lavaggi intermedi

Scopo di tutti i lavaggi è quello di rimuovere la soluzione del bagno precedente in modo che i particolari possano subire la fase successiva senza impedimenti chimici superficiali e la soluzione successiva non subisca inquinamento.

Questi lavaggi possono avvenire con acqua di rete o con acqua demineralizzata (a ricircolo o a perdere) secondo una scelta impiantistica che deve essere ben ponderata e possono svolgersi in una fase singola o doppia. In ogni caso si deve prevedere che l'ultimo risciacquo prima della fase attiva successiva abbia un rinnovo adeguato per mantenere un titolo derivante della fase attiva precedente non superiore ad 1/100.

La scelta del doppio lavaggio favorisce il raggiungimento di questo risultato con un risparmio di acqua.

I lavaggi devono essere normalmente rinnovati in continuo e scaricati completamente, soprattutto dopo le fasi alcaline forti, con una frequenza adatta ad evitare precipitazioni. Il rinnovo in continuo dipende dalla produzione, ma normalmente si considera necessario, dove è presente un solo risciacquo, un rinnovo di 10 lt/m² di produzione.

Per la soluzione impiantistica a doppio risciacquo tale volume può essere ridotto a 2÷3 lt/m² di produzione e gestiti in cascata dal secondo al primo risciacqui.

Controlli ed analisi sui risciacqui

I controlli in queste fasi rispecchiano la modalità di quelli eseguiti nelle fasi dei concentrati. A supporto di queste titolazioni si può operare un controllo di conducibilità e pH.

Cause e risoluzioni dei principali problemi

I problemi che possono insorgere da queste fasi possono essere di inefficienza, derivata da una difficoltà di efficacia dovuta alla sovrapposizione dei pezzi da trattare, oppure da eccessivo inquinamento per elevati trascinamenti e/o scarso rinnovo. Le due possibilità producono dei problemi sia sui pezzi che nei bagni successivi con aumento dei consumi di prodotti chimici.

3.2.2.2.3. Disossidazione

I prodotti utilizzati in questa fase sono di tipo fortemente acido e sono normalmente composti da due parti con specifici compiti.

La parte inorganica composta da acidi forti ha i seguenti scopi :

- Rimuovere gli ossidi superficiali formati durante i trattamenti termici, lavorazioni meccaniche o lunghi periodi di stoccaggio

- Predisporre la superficie al trattamento di conversione chimica
- Facilitare la reazione di conversione

La parte organica ha lo scopo di sequestrare l'alluminio e gli altri elementi disciolti impedendo la riprecipitazione.

I controlli di gestione

Come per lo sgrassaggio il controllo di questi bagni è facilmente effettuabile sull'impianto attraverso una doppia titolazione Acido/Base con la quale si determina sia la concentrazione di prodotto in vasca che il grado di inquinamento della soluzione.

Durante la produzione questo bagno si inquina per l'azione eseguita sui pezzi, la soluzione quindi necessita di un rinnovo da organizzare periodicamente.

Manutenzione

Pur essendo meno impegnativo rispetto alle fasi alcaline anche questo stadio ha la necessità dei medesimi accorgimenti manutentivi magari meno intensi, ma indispensabili. Le azioni da intraprendere sono le medesime descritte per la fase sgrassante.

Cause e risoluzioni dei principali problemi

I principali problemi che possono emergere dalla gestione di questa fase sono i seguenti:

Azione superficiale insufficiente per:

- Concentrazione bassa
- Tempo bassi
- Invecchiamento o neutralizzazione del bagno

Questo problema può essere notato visivamente da una conversione non uniforme e comporta il rischio di non riuscire ad eliminare gli ossidi superficiali o i residui alcalini con conseguente rischio di negatività ai Test di corrosione.

Eccesso di reazione chimica per:

- Concentrazione elevata
- Tempo alto

Questa situazione normalmente non comporta grossi problemi se non un invecchiamento precoce del bagno.

3.2.2.3. Trattamento di conversione chimica

Il trattamento di conversione consiste in un processo chimico effettuato sulla superficie del profilato mediante immersione o spruzzatura, con soluzioni di vari composti in grado di interagire con l'alluminio, in modo da determinare il deposito di un rivestimento inorganico, solitamente, a base di Sali di Cromo ed Ossidi di Alluminio.

Gli obiettivi di tale rivestimento sono i seguenti:

- Passivare con uno strato inerte la superficie metallica che tenderebbe ad ossidare
- Migliorare l'aderenza dello strato di vernice sul metallo
- Assicurare migliore resistenza contro la corrosione

I metodi utilizzabili sono i seguenti: cromatazione, fosfocromatazione. trattamenti esenti da cromo (a base di titanio, zirconio e altri), ossidazione anodica.

- Cromatazione e Fosfocromatazione.

La cromatazione è il trattamento di conversione chimica più utilizzato e l'esperienza del settore ne sottolinea le buone prestazioni. Durante questo processo si formano sulla superficie dell'alluminio ossidi di cromo di colore da giallo iridescente a giallo.

Anche il processo di fosfocromatazione è molto diffuso nel settore. In questo caso lo strato di conversione è composto da ossidi e fosfati di cromo il cui colore va dal verde pallido al verde iridescente.

Lo strato di rivestimento può essere verificato controllando il peso di rivestimento applicato attraverso pesata e dissoluzione come indicato da apposite Normative.

Per una buona conversione adatta alla preverniciatura questo peso deve essere compreso nel range operativo di 0,6÷1,2 gr/m² per la cromatazione gialla e 0,6÷1,5 gr/m² per la cromatazione verde.

I prodotti utilizzati in questa fase sono di tipo acido con componenti di Fluoro, Nitrati, Acido Fosforico per la fosfocromatazione, additivati con vari acceleranti di reazione.

La reazione di formazione del deposito avviene essenzialmente in tre stadi:

1° STADIO - ATTACCO DELL'ALLUMINIO DA PARTE DEI FLUORURI



2° STADIO - RIDUZIONE DEL CROMO 3H^{++} CrO_3 $\text{Cr}(\text{OH})_3$

3° STADIO - FORMAZIONE DEL RIVESTIMENTO Al^{++++} $2\text{H}_2\text{O}$ $\text{AlO}(\text{OH}) + 3\text{H}^+$



I controlli di gestione

Il controllo di questi bagni avviene attraverso titolazione del Cromo e misura dell'acidità del bagno con verifica del pH.

Per i bagni di fosfocromatazione è consigliabile predisporre anche un controllo dello ione specifico fluoro con strumento idoneo.

Il titolo di Cromo ed il pH si muovono in relazione e pertanto la loro gestione permette di mantenere il regolare funzionamento della reazione.

I possibili sbilanciamenti sono soprattutto legati alla variazione della quantità di produzione ed ai trascinalenti. In ogni caso possono essere prevenuti ed anche corretti con la normale gestione dei prodotti chimici a disposizione.

In questi casi, escludendo situazioni di bassa o alta concentrazione, si possono incontrare le seguenti condizioni:

- Titolo del Cromo regolare e Acidità alta (pH basso)

Eccesso di acidificazione con rischio di rivestimento pesante, macchiato o polveroso dovuto a trascinalenti acidi dal disossidante, frequenti rinnovi del bagno di cromatazione con ripristino del titolo utilizzando il prodotto di alimentazione invece del prodotti di preparazione bagno.

Il problema rientra alimentando il bagno con un prodotto meno acido (prodotto di preparazione). Per accelerare l'operazione di rientro può essere consigliabile eseguire un rinnovo parziale del bagno.

- Titolo del Cromo regolare e Acidità bassa (pH alto)

Situazione dovuta a neutralizzazione del bagno per invecchiamento, inquinamento o eccessivo utilizzo di un prodotto poco acido (es. preparazione). Il risultato di cromatazione risulta insufficiente. Si può recuperare il problema alimentando il bagno con un prodotto più acido (es. Alimentazione) o additivi di acidità.

Inquinamento

I principali inquinanti del bagno di cromatazione derivano dai trascinalenti delle fasi di sgrassaggio/disossidazione o dal tipo di acqua utilizzata nelle fasi di risciacquo precedenti e sono normalmente Fosfati, Solfati, Cloruri. La loro presenza oltre certi limiti comporta una difficoltà di gestione del bagno di cromatazione con risultati di conversione non ottimali (rivestimento leggero, chiazato, polveroso, verdastro ecc.).

Per questi casi il rimedio è solo il rinnovo, che può essere anche parziale se l'inquinamento non è ancora elevato.

Rinnovo del bagno di cromatazione e manutenzione

Questo bagno, come gli altri del processo, necessita di un rinnovo correlato all'alluminio disciolto e al Cromo trivalente presenti in soluzione. Il suo rinnovo può essere effettuato totalmente o con rinnovi parziali più frequenti impostati secondo la produzione ed il tipo di depurazione adottato. Per quanto riguarda la manutenzione di questa fase si deve programmare quanto affrontato per gli stadi precedenti.

- Processi di conversione esenti da cromo (a base di titanio, zirconio e altri).

Anche se ancora non diffusamente impiegati, alcuni settori produttivi da qualche anno hanno iniziato ad utilizzare prodotti non contenenti cromo; un utilizzo maggiore, rispetto al passato, anche a causa della nuova classificazione del cromo esavalente, come cancerogeno. Alcuni di essi presentano già un ottimo stato di servizio, nel senso che sono da qualche anno consolidati presso diversi utilizzatori. Sia che si tratti di prodotti cosiddetti «filmanti» cioè con componenti a base di resine organiche oppure «non filmanti», la base chimica è sempre data da un preparato di conversione realizzato con soluzioni a base Fluoridrica contenenti Titanio, oppure Zirconio. Le loro performances dipendono (molto più che nella Cromatazione e nella Fosfocromatazione) da buoni e completi trattamenti preliminari di sgrassaggio e disossidazione. Ciò dipende soprattutto dal più elevato pH di lavoro (rispetto ai trattamenti Cromici) che riduce le capacità autodisossidanti dei bagni.

Ne consegue che il processo di pretrattamento ottimale è quello almeno a sette stadi, comprendente mordenzatura alcalina e disossidazione acida separate.

Inoltre i prodotti da impiegare in queste fasi preliminari debbono essere particolarmente studiati per eliminare al massimo il rischio di accumulo superficiale di elementi estranei provenienti, ad esempio, dalla lega di alluminio da trattare.

L'impiego di mezzi chimici in grado di precipitare, complessare, ridurre od ossidare ogni metallo estraneo è qui fondamentale per il successo del ciclo.

- Trattamento di fluotitanazione

Questo processo fonda i suoi presupposti di successo sull'efficacia e l'efficienza di tutte le fasi.

Fornisce un rivestimento a base Fluotitanica arricchito da un particolare sistema di complessazione che lo rende più tenace ed impermeabile rispetto ai suoi omologhi.

Il rivestimento è poi di aspetto visibile ed identificabile anche al controllo di routine, il che rappresenta senz'altro un grande vantaggio poiché rassicura sull'avvenuta reazione superficiale, cosa che non avviene con normali prodotti di Fluotitanazione o Fluozirconatura.

La resistenza e le tenute meccaniche sono di livello analogo a quelli ottenibili con prodotti cromici.

Il processo di Fluotitanazione è oggi una realtà in molti segmenti merceologici quali, ad esempio, i radiatori in lega. Applicando un ciclo a 7 stadi, che risulta qui particolarmente efficace, si raggiungono prestazioni analoghe a quelle dei trattamenti cromici.

- Ossidazione anodica.

La formazione di uno strato sottile di ossido anodico è in grado di svolgere le stesse funzioni degli strati di conversione chimica precedentemente descritti. Alcuni problemi di tipo tecnico ed economico ne riducono tuttavia le possibilità di utilizzo. Ad esempio, in Italia lo sviluppo di tale processo non è molto diffuso soprattutto a causa degli elevati costi. Naturalmente, per applicazioni di questo tipo, è necessario stabilire appropriate condizioni di anodizzazione; in particolare lo strato d'ossido non deve essere fissato.

3.2.2.4. Risciacquo finale

Un nota particolare, rispetto ai risciacqui intermedi, deve essere dedicata al risciacquo finale. Infatti questo stadio ha una importanza fondamentale nel ciclo di preparazione al punto che può compromettere anche un'ottima preparazione preliminare.

L'utilizzo di acqua demineralizzata con conducibilità massima di 30 μ S, unitamente ad un adeguato investimento dei pezzi, sono una buona condizione per assicurare un efficace completamento del pretrattamento ed evitare quindi che residui salini rimangano sui pezzi, compromettendo l'aderenza della vernice e, conseguentemente la resistenza alla corrosione.

Il controllo di questa fase avviene attraverso la misura della conducibilità della soluzione in vasca e del liquido che sgocciola dai pezzi dopo lo stadio di lavaggio finale. È importante in questa fase evitare salinità elevate (pH troppo acido < 5 o superiore al 7) e fare estrema attenzione all'utilizzo della prima acqua dopo la rigenerazione delle resine che potrebbe portare sui pezzi ed in bagno residui alcalini ad alta salinità.

Si deve anche programmare un controllo della funzionalità dei carboni dell'impianto di demineralizzazione attraverso la verifica del carico organico presente in soluzione.

I problemi che possono derivare da un imperfetto risciacquo demineralizzato possono essere

essenzialmente i seguenti:

- Incompleta rimozione della soluzione cromatante
- Risciacquo con elevata salinità e conseguente deposito di residui sulla superficie

Da entrambi possono derivare seri problemi di aderenza della vernice o di resistenza alla corrosione.

La manutenzione di questa fase rispecchia le necessità elencate in quelle precedenti sommate a quella necessaria per la gestione dell'impianto di demineralizzazione.

3.2.2.5. Asciugatura

In questa fase si elimina l'acqua presente sul pezzo e nel rivestimento di conversione. Per ottenere tale risultato si deve impostare una temperatura ed un tempo adeguato per permettere al pezzo di asciugare e non superare i 70°C. Infatti un'asciugatura a temperatura elevata effettua una disidratazione violenta del rivestimento di cromatazione creando delle fessurazioni che possono essere di innesco della corrosione.

Periodicità dei controlli

La periodicità dei controlli deve essere rapportata alla produzione, ma comunque non deve essere inferiore ad una volta per turno.

Tali controlli e le successive operazioni di riallineamento devono essere sempre registrate in un apposito modello che permetta di tenere sotto controllo l'andamento dei parametri e tutti gli interventi eseguiti.

3.2.2.6 Accorgimenti particolari

A completamento di una buona conduzione del ciclo di pretrattamento deve essere tenuto presente di adoperarsi affinché i pezzi non subiscano sovrapposizione. In tal modo si deve evitare che zone dei pezzi subiscano preparazione differenziata o marginale o addirittura si arrivi alla fine del ciclo con residui di bagno concentrato ancora sui pezzi.

3.3 Processo e impianti di elettrozincatura continua di rotoli di acciaio

3.3.1. Generalità

Il processo di elettrozincatura prevede la deposizione in continuo di uno strato di zinco sulla lamiera tramite processo elettrolitico in una serie di celle galvaniche.

Le principali materie prime in ingresso sono: coils provenienti dalle fasi di ricottura e skinpass, zinco, acido solforico, energia elettrica, metano, vapore, oltre ad altri materiali necessari al funzionamento dell'impianto (lubrificanti, aria compressa, acqua, etc.)

Con il processo di elettrozincatura si possono ottenere laminati piani di acciaio rivestiti con zinco, su una o su entrambe le superfici e, mediante ulteriore lavorazione sui post-trattamenti, ottenere i seguenti prodotti:

- Bianco 1° side: Rotoli di acciaio elettrozincati solamente su una superficie e senza nessun trattamento finale.
- Fosfatato 1° side: Rotoli di acciaio elettrozincati solamente su una superficie e successivamente

fosfatato per migliorarne la resistenza alla corrosione e la stampabilità.

- Bianco 2° side: Rotoli di acciaio elettrozincati sulle due superfici e senza nessun trattamento finale.

- Fosfatato 2° side: Rotoli di acciaio elettrozincati sulle due superfici e successivamente fosfatato per migliorarne la resistenza alla corrosione e la stampabilità.

- Passivato 2° side: Rotoli di acciaio elettrozincati sulle due superfici e successivamente passivato con sali di zirconio o titanio (ex cromatato).

- Fosfatato passivato 2° side: Produzione di materiale elettrozincato sulle due superfici e successivamente fosfatato e passivato con sali di zirconio o titanio (ex cromatato).

Tutti i tipi di prodotti possono essere forniti marcati e/o oliati, secondo la richiesta del cliente.

3.3.2. Schema e sezioni del ciclo produttivo

Uno schema di ciclo produttivo tipo può essere rappresentato dalle seguenti principali sezioni:

Figura: omissis.

3.3.2.1. Alimentazione (o entrata)

Questa sezione ha la funzione di alimentare il processo in continuo congiungendo la coda di un rotolo con la testa del successivo tramite saldatrice. La torre di accumulo d'ingresso consente di rendere indipendente la fase di introduzione del rotolo con la fase di processo successiva.

Le attività svolte in tale sezione sono le seguenti:

- presa in consegna del materiale da lavorare
- imbocco sull'aspo svolgitore
- condizionamento mediante cesoiatura della testa del nastro per renderla idonea alla saldatura con la coda di quello precedente, anch'esso intestato
- saldatura
- invio all'accumulatore volano

La tipica sezione di entrata di una linea in continuo di elettrozincatura fondamentale è costituita da un insieme di apparecchiature del tipo meccanico. In essa si trovano le rampe di stoccaggio in cui vengono collocati i rotoli da trattare e i rispettivi carrelli che effettuano la traslazione del rotolo e permettono l'imbocco sul relativo aspo svolgitore.

Gli aspi svolgitori hanno il compito di bloccare il rotolo in asse con la linea, mediante una espansione idraulica, e poi svolgerlo per alimentare il processo.

Fa parte della sezione di entrata la cesoia, che consente il condizionamento della testa e coda rotolo attraverso l'azione di taglio trasversale, la saldatrice, che permette la giunzione della coda del rotolo precedente alla testa del rotolo seguente, la lunettatrice, che ha il compito di eliminare le scalinature provocate dalla saldatura di due rotoli con larghezza diversa, la briglia composta da rulli che mettono in tensione il nastro e regola le condizioni di tiro all'aspo svolgitore durante la lavorazione. La sezione entrata è completata, normalmente, dalla torre volano di accumulo, che

permette di accumulare del materiale e consente di non interrompere la lavorazione durante le operazioni di alimentazione della linea (sezione entrata ferma), e da guidanastro che permette, attraverso movimenti basculanti, la correzione del nastro con movimenti laterali, il complesso guidanastro è governato da cellule fotoelettriche.

3.3.2.2. Pre-trattamento

In questa sezione il nastro subisce i trattamenti necessari per consentire un'ottimale zincatura, che risulta fortemente condizionata dal suo stato di pulizia.

Le attività svolte in tale sezione sono principalmente le seguenti:

- sgrassaggio: sul nastro viene spruzzata, tramite ugelli a pressione, una soluzione alcalina contenenti tensioattivi, al fine di eliminare l'olio protettivo presente. Lo sgrassaggio del nastro ed il relativo lavaggio possono essere effettuati anche a monte della torre di accumulo;
- spazzolatura meccanica della superficie inferiore e/o superiore: sul nastro viene eseguita una pulitura meccanica tramite due coppie di spazzole al fine di eliminare le sostanze non asportabili tramite sgrassaggio ed i residui rimasti dopo lo stesso.
- pulitura elettrolitica: sul nastro viene eseguita una pulitura elettrolitica facendolo passare in celle equipaggiate di anodi. Nelle celle è presente una soluzione simile a quella impiegata nello sgrassaggio. Tra anodi e nastro viene impresso il passaggio di corrente che produce sviluppo di gas. Lo scopo è quello di eliminare ogni residuo oleoso superficiale tramite un'azione chimica e un'azione meccanica indotta dal passaggio di corrente;
- spazzolatura: viene eseguita una pulitura tramite una coppia di spazzole al fine di asportare i residui presenti dopo la pulitura elettrolitica;
- lavaggio con acqua di ricircolo: viene effettuato mediante ugelli a pressione;
- decapaggio: il nastro viene immerso in una soluzione acida per eliminare eventuali residui di prodotti alcalini e ossidi di ferro dalla superficie;
- lavaggi in acqua corrente: sul nastro viene spruzzata acqua demineralizzata, tramite ugelli, al fine di eliminare dalla superficie i residui acidi del bagno di decapaggio.

Nella sezione di pre-trattamenti, normalmente si trovano le seguenti macchine:

Sgrassaggio: tipicamente costituito da vasche di raccolta nelle quali è contenuta la soluzione, da pompe che immettono la soluzione stessa sulle rampe di spruzzo, dalle rampe di spruzzo sopra e sottostanti il nastro chiuse in appositi cassoni, dai rulli strizzatoli all'inizio ed alla fine della zona e dalla serpentina di riscaldamento immersa nella soluzione. Consente l'eliminazione dell'olio protettivo e di altre sostanze presenti sul nastro in lavorazione, per mezzo di una soluzione alcalina che viene riscaldata e mantenuta alla temperatura di griglia mediante un sistema a serpentine di riscaldamento attraversate dal vapore.

Un aumento del tempo di permanenza del rotolo nella sezione (rallentamento) determina l'aumento dell'effetto detergente.

Le impurità oleose rimosse dalla superficie del nastro sono evacuate periodicamente dalle vasche di raccolta sotto forma di fanghi o tramite sistema di disoliatura.

Spazzolatrice: l'attrezzatura è formata da gruppi di spazzole cilindriche, superiori ed inferiori, montate su alberi rotanti sopra e sottostanti la linea di passaggio del nastro, ognuna contrapposta

a rulli di riscontro in acciaio e consente l'asportazione, tramite l'azione meccanica, delle particelle presenti sulla superficie del nastro; l'azione è agevolata da spruzzi di acqua che hanno anche il compito di allontanare gli inquinanti dal nastro.

Pulitura elettrochimica: tipicamente costituita da una vasca contenente la soluzione, da pompe che alimentano le vaschette, dagli anodi insolubili in ferro, da rulli elettrici contrapposti ai rulli in gomma, dai rulli strizzatori all'ingresso e all'uscita della zona e dalla serpentina di riscaldamento immersa nella soluzione

Il nastro viene caricato negativamente tramite i rulli elettrici posti in entrata e in uscita di ciascuna delle vasche di processo, nelle quali sono immersi gli anodi caricati positivamente.

L'efficienza di pulitura è dovuta, oltre che all'azione chimica della soluzione alcalina, agli effetti provocati dal passaggio di corrente tra nastro ed anodo: in ogni istante infatti si ha lo sviluppo di ossigeno sui poli positivi e di idrogeno sui poli negativi. La formazione di questi gas, per azione meccanica, stacca dal nastro i residui oleosi e le eventuali particelle solide presenti; inoltre tali gas creano nel liquido una forte agitazione che, sommata alla turbolenza creata dal ricircolo della soluzione, allontana dal nastro le impurità, evitando così che ricadano su di esso.

Ad intervalli di tempo opportuno la polarità dei rulli elettrici (che lavorano anch'essi in immersione) e degli anodi, viene invertita per alcuni minuti; tale operazione serve per «pulire» i rulli e gli anodi stessi.

Lavaggi: hanno il compito, attraverso l'azione di spruzzi di acqua demineralizzata sopra e sottostanti il nastro, di eliminare eventuali tracce del bagno precedente.

Fanno parte del complesso una coppia di rulli strizzatori in gomma antiolio, posta in ingresso, una coppia di rulli strizzatori posta in uscita, una vasca di raccolta a recupero e una pompa che alimenta le rampe di spruzzo.

Rulli centratori: effettuano, attraverso movimenti basculanti, la correzione di spostamenti laterali del nastro ed il loro posizionamento è governato da cellule fotoelettriche.

Decapaggio: elimina eventuali residui alcalini e gli ossidi di ferro dalla superficie del nastro, tramite l'azione di una soluzione di acido solforico diluito.

La zona è costituita dalla vasca di raccolta, dalla pompa che invia la soluzione acida alla vaschetta, dalla vaschetta ove si immerge il nastro e dalle serpentine di riscaldamento immerse nella soluzione. Dati i tempi di trattamento previsti, la concentrazione del bagno e la temperatura di esercizio, l'operazione è da considerarsi come un trattamento neutralizzante dei residui dei bagni precedenti (alcalini) e di attivazione superficiale in vista dell'elettrodeposizione di zinco.

Il bagno acido è comunque in grado di eliminare gli ultimi eventuali residui di ossidi di ferro sulla superficie del nastro (presenti a livello di tracce), che potrebbero provocare una scarsa aderenza del deposito di zinco.

3.3.2.3. Elettrozincatura

In questa sezione si ha l'elettrodeposizione di zinco tramite celle elettrolitiche del tipo radiali o orizzontali ad anodi solubili o insolubili. Il nastro passa attraverso una serie di celle immerse in una soluzione elettrolitica costituita da solfato di zinco.

Le celle sono attrezzate con una sezione catodica (rulli conduttori) che conferisce potenziale negativo al nastro d'acciaio e da una sezione anodica (positiva).

Lo zinco si deposita sul nastro per effetto Faraday e lo spessore del deposito dipende da: velocità del nastro, larghezza dello stesso, corrente trasmessa.

Figura: omissis.

La soluzione elettrolitica viene preparata e controllata nei suoi parametri chimico/fisici da un impianto di dissoluzione.

Le celle vengono quindi alimentate in continuo dalla soluzione elettrolita rigenerata ed eventualmente filtrata, ove necessario.

Il rivestimento può essere su una o due facce del nastro con spessori variabili, programmabili e controllabili in automatico tramite il controllo di processo.

In una tipica sezione di elettrozincatura a celle radiali avvengono:

- l'elettrozincatura del materiale nelle celle radiali ad anodi insolubili attivati al titanio immersi nella soluzione elettrolitica (solfato di zinco) proveniente dall'impianto di dissoluzione
- il lavaggio in acqua corrente
- la pulizia dei bordi (soprattutto del polverino di zinco) mediante raschiatura.

Questa sezione è costituita da una serie di celle radiali ad anodi insolubili, dai relativi gruppi di alimentazione elettrica e dall'impianto di dissoluzione per la soluzione elettrolitica a base di solfato di zinco.

La geometria delle celle radiali permette, ad ogni passaggio, l'elettrozincatura di una sola superficie del nastro: una superficie è a contatto con un rullo guida gommato di grande diametro, l'altra superficie (da rivestire) è rivolta verso gli anodi insolubili attivati al titanio; l'elettrolita percorre le due semicelle a portata variabile, in un canale formato dalla superficie attiva degli anodi e dalla superficie del nastro che deve essere zincata; detto canale (meato o gap) è di pochi millimetri.

Nel caso di produzione di «one side», il nastro passa in serie tutte le celle, seguendone l'ordine geometrico naturale e, all'uscita dell'ultima, entra nella zona di post-trattamento.

Nel caso di produzione di «two side» all'uscita del primo gruppo di celle il nastro by-passa il secondo gruppo ed entra nello stesso in ordine geometrico inverso.

Ogni cella è divisa in due semicelle, separate da un settore rugoso inerte, tale settore è posto sulla parte inferiore della cella e serve per dividere il flusso dell'elettrolita che entra, attraverso un diffusore, nella parte inferiore della cella stessa in modo che alimenti entrambe le semicelle.

Il contatto elettrico con il nastro è garantito dai rulli «portacorrente» che sono posizionati tra una cella e l'altra.

I collettori dei rulli «portacorrente» e i terminali degli anodi fanno capo alle due polarità degli alimentatori (tipicamente da 16.000 A - 20 V), ognuno dei quali alimenta una semicella.

Impianto dissoluzione zinco (elettrozincatura)

L'impianto consente il mantenimento costante della concentrazione di zinco nella soluzione elettrolitica, in base al consumo di zinco dovuto alla elettrodeposizione (comprese le perdite per trascinarsi o altro).

La dissoluzione è ottenuta a ciclo chiuso, in un settore separato dalle celle di elettrodeposizione.

L'impianto di dissoluzione zinco è costituito principalmente da piscine contenenti la soluzione di zincatura (solfato di zinco) che viene inviata alle celle di zincatura tramite una serie di pompe di mandata, da dissolutori in cui viene disciolto lo zinco, da un serbatoio di stoccaggio del solfato di zinco proveniente dal pozzetto recupero perdite, da un circuito di ricircolo della soluzione e da un circuito di raffreddamento automatico della soluzione.

Lavaggio

Il lavaggio ha lo scopo di eliminare dalla superficie del nastro i residui della fase di zincatura trascinati dal nastro stesso, inoltre ha lo scopo di evitare i fenomeni di ossidazione della superficie del nastro non trattata. Fanno parte del complesso una coppia di rulli strizzatori in ingresso e uscita zona, una vasca di raccolta con drenaggio continuo e le rampe di spruzzi sopra e sottostanti il nastro.

Raschiabordi

Hanno la funzione di eliminare il polverino di zinco che si accumula ai bordi del nastro, specialmente durante le lavorazioni ad alto rivestimento ($> 7,0 \mu$).

3.3.2.4. Post-trattamenti

Il materiale elettrozincato può essere sottoposto ai seguenti trattamenti finali rappresentati da:

- lavaggio acido: è la prima fase dei post-trattamenti e l'ultima nel caso di materiale elettrozincato secco. Consiste nel trattamento a spruzzi con soluzione acida e successivo risciacquo con acqua demineralizzata.
- attivazione: consiste nel trattamento a spruzzo del nastro in apposito tunnel con soluzione a base di sali di titanio, necessario per la preparazione della superficie per la successiva fosfatazione.
- fosfatazione: consiste nel trattamento a spruzzo con soluzione di fosfati di nichel, zinco e manganese o altri componenti in funzione delle richieste del cliente. Tale trattamento migliora la qualità del prodotto in termini di resistenza alla corrosione.
- passivazione: rivestimento del nastro fosfatato con flash di passivante (sali di zirconio o titanio, ex cromatato) a spruzzo in apposito tunnel.
- pulizia dei bordi (soprattutto del polverino di zinco) mediante spazzolatura
- lavaggio e disossidante: trattamento necessario per eliminare dalla superficie eventuali residui indesiderati sul prodotto finale. Il lavaggio viene effettuato con acqua demineralizzata a spruzzo.
- asciugatura: in questa fase il nastro viene asciugato con aria calda al fine di eliminare ogni traccia di umidità residua.

Tale sezione tipicamente è costituita dalle seguenti apparecchiature:

Lavaggi acidi: la parte impiantistica dei lavaggi in cascata ha lo scopo di fornire un'ulteriore pulizia al nastro prima che questo passi alla fase di post-trattamento; all'occorrenza il primo lavaggio può essere usato come lavaggio acido.

Questa parte dell'impianto è costituita da vasche di raccolta poste ad altezze diverse, in ordine

crescente secondo il senso di marcia del nastro, collegate tra loro; l'acqua si riversa dalla più alta alla più bassa in cascata; con questo sistema quando si utilizza nel primo lavaggio una soluzione acida, nei lavaggi successivi si riduce l'acidità superficiale del nastro fino ad una completa pulizia. Le vasche di raccolta sono sormontate dalle rispettive camere di lavaggio dotate di rampe di spruzzi, al di sotto e al di sopra del nastro, alle quali la soluzione viene mandata tramite pompe. In ingresso e in uscita di ogni vasca di processo vi sono coppie di rulli strizzatori.

Attivazione: il trattamento di attivazione permette di condizionare il nastro in modo da consentire una migliore aderenza del prodotto fosfatante; quando non è prevista la fosfatazione del materiale la vasca può essere svuotata e riempita di acqua per essere utilizzata come lavaggio.

La zona impiantistica è costituita da una vasca di raccolta della soluzione sormontata da una camera di trattamento con rampe di spruzzi sopra o sotto il nastro, una pompa di mandata della soluzione, una coppia di rulli strizzatori all'ingresso e all'uscita della zona e una serpentina di riscaldamento attraversata dal vapore.

Il bagno di attivazione utilizza una soluzione di acqua demineralizzata e sali di titanio; detta soluzione viene messa a contatto con il nastro attraverso le rampe di spruzzo sopra e sottostanti ad esso; la temperatura di esercizio è raggiunta (e mantenuta) mediante uno scambiatore di calore posto all'interno della vasca di raccolta.

Fosfatazione: per la fosfatazione si utilizza una soluzione di acqua e prodotto fosfatante bicationico o tricationico; i prodotti possono essere diversi perché diversa è la loro funzione: alcuni prodotti migliorano la resistenza alla corrosione del prodotto, altri migliorano la lavorabilità del nastro in fase di stampaggio.

La parte impiantistica è composta da vasche di raccolta della soluzione sormontate da camere di trattamento dotate di rampe di spruzzi sopra e sottostanti il nastro, da pompe per ogni vasca di raccolta, da coppie di rulli strizzatori all'ingresso e all'uscita delle camere di trattamento e da una serpentina di riscaldamento attraversata dal vapore. Un sistema di filtrazione permette di rimuovere eventuali sali insolubili che possono formarsi nel bagno di fosfatazione.

Lavaggio/disossidante: il settore può essere utilizzato nelle 2 funzioni. Per la funzione di disossidante si utilizza una soluzione acida che viene spruzzata sul nastro, nella fase di lavorazione 1 side, sempre unitamente alla passivazione neutralizzante; lo scopo è quello di rimuovere dal nastro eventuali centri di ossidazione. Lo scopo per la funzione di lavaggio è quello di eliminare i residui del bagno precedente dalla superficie del nastro.

La zona è costituita da una vasca di raccolta, da una pompa di rilancio dell'acqua di lavaggio alla camera di trattamento, da serie di rampe di ugelli sopra e sottostanti il nastro e da coppie di rulli strizzatori in ingresso e in uscita. La temperatura di esercizio viene raggiunta tramite una serpentina posta nella vasca di raccolta.

Passivazione esente cromo (impropriamente detta cromatazione): la passivazione esente cromo sul nastro elettrozincato ha lo scopo di aumentare la resistenza alla corrosione in fase di immagazzinamento e di utilizzo; può essere richiesta sul materiale tal quale o già fosfatato. Il prodotto utilizzato è un composto acido a base di sali di titanio o zirconio.

Quando non è previsto il post-trattamento di passivazione esente cromo, la vasca può essere svuotata e riempita con acqua per essere utilizzata come lavaggio.

La zona è composta dalle seguenti parti: vasca di raccolta, pompa di rilancio alla camera di trattamento, serie di rampe di spruzzi poste sopra e sottostanti il nastro, coppie di rulli strizzatori in ingresso e in uscita e una serpentina di riscaldamento attraversata dal vapore.

Lavaggio/passivazione neutralizzante: il settore può essere utilizzato nelle 2 funzioni. Per la funzione di passivazione neutralizzante, si utilizza una soluzione acida che viene spruzzata sul nastro, nella fase di lavorazione 1 side, sempre unitamente al disossidante: lo scopo è quello di rimuovere dal nastro eventuali centri di ossidazione.

Lo scopo per la funzione di lavaggio è quello di eliminare i residui del bagno precedente dalla superficie del nastro.

La zona è composta dalle seguenti parti: vasca di raccolta, pompa di rilancio alla camera di trattamento, serie di rampe di spruzzi poste sopra e sottostanti il nastro e coppie di rulli strizzatori in ingresso e in uscita.

La temperatura di esercizio viene raggiunta e mantenuta tramite una serpentina attraversata dal vapore, posta nella vasca di raccolta.

Spazzolatura bordi: ha la funzione di eliminare il polverino di zinco che si accumula ai bordi del nastro, specialmente durante le lavorazioni ad alto rivestimento ($> 7,0 \mu$).

Le spazzole, quando il sistema è attivato, lavorano adiacenti al bordo al fine di rimuovere il polverino depositato.

Lavaggio: lo scopo di tale trattamento è quello di «lavare» accuratamente il nastro prima di passare alla sezione di uscita.

La zona è costituita da una vasca di raccolta, una pompa di rilancio alla camera di lavaggio, una serie di rampe di spruzzi poste al di sopra e al di sotto del nastro e coppie di rulli strizzatori in entrata e uscita.

La temperatura di esercizio viene raggiunta e mantenuta tramite una serpentina attraversata dal vapore, posta nella vasca di raccolta.

Essiccatoio: la struttura serve per asciugare il materiale rivestito prima della sezione di uscita; l'insufflaggio dell'aria, riscaldata dal passaggio fra una serie di tubi attraversati dal vapore, avviene tramite ventola.

3.3.2.5. Evacuazione (o uscita)

Dopo l'asciugatura a getti di aria calda, il materiale è marcato (quando richiesto dal cliente) e ispezionato; segue l'applicazione di olio protettivo (se richiesto dal cliente) e la cesoiatura per eliminare la saldatura (divisione dei coils) e prelevare i campioni per le prove di idoneità all'ordine.

Il materiale è quindi riavvolto, pesato, imballato e trasportato al magazzino di destino.

In una tipica sezione d'uscita troviamo le seguenti apparecchiature: il misuratore di spessore di rivestimento in continuo, che ha il compito di verificare e garantire l'uniformità di rivestimento sullo sviluppo di tutto il materiale, briglie composte da rulli che permettono di tenere costantemente teso il nastro durante il percorso, rulli centratori che consentono, attraverso movimenti basculanti, la correzione di spostamenti laterali del nastro, torre volano di accumulo della sezione di uscita che ha lo scopo di mantenere costante la velocità di processo accumulando il materiale in lavorazione, al fine di consentire l'esecuzione di operazioni per le quali è previsto l'arresto della linea in sezione uscita, timbratrice/marcatrice a getto di inchiostro, che provvede alla marcatura del materiale in modo tale che possa essere prontamente identificato.

Completano la sezione d'uscita l'oliatrice elettrostatica, che ha il compito di oliare le superfici del

nastro con un film d'olio uniforme, i rulli di presa, che consentono il bloccaggio e l'avanzamento della testa del nastro in fase di imbocco sull'aspo avvolgitore, la cesoia che consente la divisione del rotolo e l'eliminazione di eventuali tratti difettosi ed il prelievo dei campioni, l'aspo avvolgitore e l'avviluppatore che consentono il regolare riavvolgimento del nastro.

4. Descrizione delle analisi elaborate in ambito comunitario per l'individuazione delle MTD

Il concetto di Migliori Tecniche Disponibili è quello riportato all'art.2 della Direttiva 96/61/CE del 24 settembre 1996 sulla prevenzione e la riduzione integrata dell'inquinamento, recepito nell'ambito del D.lgs n. 372/99, che in particolare definisce per «migliori tecniche disponibili» (MTD - Best Available Techniques):

«la più efficiente e avanzata fase di sviluppo dell'attività e relativi metodi di esercizio indicanti l'idoneità pratica di determinate tecniche a costituire, in linea di massima, la base dei valori limite di emissione intesi ad evitare oppure, ove ciò si riveli impossibile, a ridurre in modo generale le emissioni e l'impatto sull'ambiente nel suo complesso»

L'art. 2 chiarisce ulteriormente le suddette definizioni specificando il significato di ciascun termine nel modo seguente:

- migliori: qualifica le tecniche più efficaci per ottenere un elevato livello di protezione dell'ambiente nel suo complesso
- tecniche: si intendono sia le tecniche impiegate sia la modalità di progettazione, esercizio e chiusura dell'impianto
- disponibili: qualifica le tecniche sviluppate su una scala che ne consenta l'applicazione in condizioni economicamente e tecnicamente valide nell'ambito del pertinente comparto industriale, prendendo in considerazione i costi e i vantaggi, indipendentemente dal fatto che siano o meno applicate o prodotte nello Stato membro di cui si tratta, purché il gestore possa avervi accesso a condizioni ragionevoli

In particolare le «tecniche» di prevenzione e riduzione integrata dell'inquinamento possono essere a loro volta di tipo integrato con il processo oppure possono essere delle tecnologie da prevedere a valle del processo per la riduzione del suo impatto sull'ambiente.

Per una trattazione esaustiva dell'argomento si rimanda alla «Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics».

Quanto di seguito descritto si basa sulla Final Draft di maggio 2005, che è stata portata per l'approvazione all'I.E.F.

Al fine di consentire maggiore completezza e facilità di consultazione, nel §5.2 è riportato un elenco delle MTD, selezionate dal BRef e descritte nei concetti di base che interessano i processi di finitura dell'alluminio.

Come nei capitoli precedenti la descrizione dei trattamenti superficiali dell'alluminio è presentata separatamente, non tanto per la propria specificità tecnologica, quanto per la diversa organizzazione del settore industriale.

4.1. Aspetti tecnici, tecnologici e ambientali del settore galvanico

4.1.1. Aspetti tecnici e tecnologici

4.1.1.1. Pretrattamento

I pezzi o il substrato da trattare devono venire puliti dalla polvere, dagli sfridi, dai residui della lavorazione, dal grasso e dagli ossidi per assicurare una applicazione uniforme e un'adesione permanente del trattamento superficiale. Di solito, i pezzi devono essere totalmente lisci affinché si possa ottenere un trattamento di alta qualità.

Il pretrattamento include sia la rimozione del grasso e/o olio, degli ossidi e l'eventuale attivazione chimica delle superfici per i trattamenti successivi.

In ambito comunitario sono state analizzate le seguenti tipologie di intervento:

1. smerigliatura e lucidatura
2. lucidatura elettrolitica e chimica
3. elettroluci datura
4. lucidatura elettrolitica al plasma
5. pulitura abrasiva
6. sbavatura e pulitura al tamburo
7. sgrassatura con solventi
8. lame di aria
9. centrifuga
10. ghiaccio secco
11. strofinamento manuale
12. pulitura a base acquosa
13. decapaggio e disincrostazione
14. decapaggio, attivazione e sgrassatura aiutata elettroliticamente
15. strippaggio dei metalli
16. lavaggio e drag-out

1 - smerigliatura e lucidatura

La lucidatura meccanica produce una superficie amorfa per influenza della pressione e dell'alta temperatura locale. I singoli componenti vengono smerigliati usando spazzole, mole o nastri abrasivi e poi lucidati con una pasta abrasiva, che rimuove le piccole imperfezioni. Queste attività stanno andando in disuso poiché le moderne tecniche di produzione realizzano componenti con superfici migliori o usano materiali alternativi, quali le plastiche che possono essere stampate meglio. In genere, il processo è automatizzato quando i pezzi trattati sono numerosi.

Considerazioni ambientali: rumore e polvere associati. Inoltre, i rifiuti prodotti devono venire trattati in maniera opportuna.

2 - lucidatura elettrolitica e chimica

Produce superfici lisce e brillanti. La lucidatura chimica e quella elettrolitica sono infatti processi di dissoluzione selettiva dove le convessità della superficie ruvida sono dissolte più velocemente delle concavità. I potenziali vantaggi di questi processi sono:

- la somiglianza con i processi di anodizzazione e elettrodeposizione, essi possono quindi essere applicati insieme in una singola linea di produzione, con considerevole riduzione della grandezza dell'impianto e semplificazione dei controlli;
- sono adatti per le minuterie e i costi di produzione sono sensibilmente più bassi, particolarmente per i componenti non adatti alla lucidatura automatica;
- la superficie risulta pulita e fornisce una migliore adesione al deposito successivo e una maggiore resistenza alla corrosione;
- il potere riflettente e il colore sono spesso migliori e non c'è tendenza alle velature o patine.

Considerazioni ambientali: alcuni dei composti chimici utilizzati nella elettrolucidatura sono tossici, e devono venire quindi considerati nel luogo di lavoro e al momento dello smaltimento dei bagni esausti. Gli elettroliti e gli acidi esausti hanno un basso pH e un'alta concentrazione di metalli dissolti, inclusi cromo e nichel, perciò necessitano di essere trattati prima di essere smaltiti come reflui- o possono venire trattati come rifiuti pericolosi. Gli elettroliti usati per l'acciaio inossidabile portano ad un eccessivo quantitativo di ferro in soluzione. L'acqua di pulitura per i medesimi motivi deve essere trattata.

I fumi acidi, particolarmente quelli contenenti cromo esavalente, necessitano di estrazioni e trattamenti. Dove viene usato l'acido nitrico deve essere usato uno scrubber per rimuovere gli ossidi d'azoto.

Non ci sono rumori e polveri associati al trattamento.

3 - elettrolucidatura

L'elettrolucidatura è un metodo elettrochimico (dove il pezzo funge da anodo) comunemente usato per lisciare, lucidare e pulire i vari metalli, generalmente acciaio, acciaio inossidabile, rame e sue leghe, alluminio e sue leghe. L'elettrolucidatura rimuove elettroliticamente un sottile strato superficiale, e viene usata generalmente nei casi in cui si necessita di una superficie veramente liscia e lucida.

Nei processi di elettrolucidatura vengono usati elettroliti diversi. In genere essi sono una miscela di vari acidi (acido solforico, acido cromatico, acido citrico e/o acido fosforico) a cui possono venire aggiunti alcuni composti organici.

Considerazioni ambientali: durante l'elettrolucidatura dell'acciaio inossidabile è consigliabile l'aspirazione dei gas che si formano sulla superficie della soluzione.

4 - lucidatura elettrolitica al plasma

È una tecnica alternativa per alcuni tipi di applicazioni. Il processo differisce dalla elettrolucidatura convenzionale principalmente per gli elettroliti e i parametri di processo utilizzati. Invece di una miscela di acidi, questi elettroliti sono formati da una soluzione di sali differenti, che sono meno dannosi per la salute e per l'ambiente ed ugualmente efficaci. In questo processo il potenziale elettrico utilizzato tra anodo e catodo è nel range di 200-400 VFC a seconda della soluzione e temperatura utilizzata (40-95°).

5 - pulitura abrasiva

Tradizionalmente viene adoperata sabbia, ma si può utilizzare materiale abrasivo più fine come i gusci delle noci tritati. Queste tecniche riducono la tensione superficiale del pezzo.

Considerazioni ambientali: rumore e polvere associati a queste attività. Inoltre, i rifiuti prodotti devono venire trattati in maniera opportuna.

6 - sbavatura e pulitura al tamburo

Viene applicata alle minuterie, è spesso seguita dal trattamento con rotobarile. I pezzi vengono mescolati con materiale abrasivo e fatti vibrare assieme per molte ore. Questa tecnica può venire applicata in un mezzo acquoso con additivi chimici per pulire, eliminare le sbavature e decapare le parti.

Considerazioni ambientali: rumore e polvere associati. I rifiuti prodotti possono essere contaminati da olio, sostanze tensioattive e particelle abrasive.

Dove si utilizza un sistema acquoso, gli effluenti devono essere sottoposti a trattamenti specifici per eliminare i metalli in soluzione e il COD. Questi effluenti sono spesso riciclati dopo una centrifugazione, semplice filtrazione o ultrafiltrazione. I residui prodotti dai trattamenti possono poi essere mandati in un apposito impianto di trattamento dei rifiuti fuori sito o in quello chimico-fisico delle acque di scarico in sito. I rifiuti prodotti dalla lavorazione devono venire trattati in maniera opportuna.

7 - sgrassatura con solventi

E' realizzata utilizzando idrocarburi clorurati, alcool, terpeni, chetoni, acqua ragia o idrocarburi. I vantaggi degli idrocarburi sono legati alla buona efficienza nel pulire, l'universale applicabilità e il veloce essiccamento; ma sono poco utilizzati a causa delle norme ambientali e di sicurezza sul lavoro. Tutti i solventi, infatti, colpiscono il sistema nervoso centrale e l'esposizione deve essere controllata.

Esistono due tipi di processi:

1. pulitura a freddo: i pezzi e/o i substrati vengono immersi nel solvente o puliti con un flusso continuo di solvente;

2. a vapore: il solvente viene vaporizzato in un bagno apposito dove vengono introdotti i pezzi da trattare. Il vapore condensa su di essi dissolvendo il grasso, trascinandosi via lo sporco e lasciando in questo modo il componente pulito e asciutto. I solventi più comunemente usati sono gli idrocarburi.

La scelta del solvente dipende da una serie di fattori tra i quali il substrato da pulire, il tipo di olio o grasso da rimuovere, il processo di produzione e le necessità dei trattamenti successivi.

Considerazioni ambientali: poiché certi idrocarburi vengono classificati come materiali potenzialmente cancerogeni, per il rischio di inquinamento dell'acqua e il problema delle emissioni in aria, il loro uso viene fortemente normato. Da considerare inoltre che molti solventi sono infiammabili e non auto-essiccabili.

8 - lame di aria

Possono essere utilizzate per rimuovere l'eccesso di olio e grasso. Sono sistemi a bassa pressione e grande volume dove l'aria viene immessa attraverso delle fessure, formando una barriera

laminare attraverso la quale deve passare il pezzo. L'aria, a causa della compressione e il movimento nel sistema, riscalda i grassi e oli, aiutandone la rimozione. Sia il movimento dell'aria laminare che la temperatura facilitano l'essiccamento dei componenti.

9 - centrifuga

E' usata per rimuovere l'eccesso di grasso, e di solito viene applicata a pezzi piccoli prima del trattamento con il rotobarile.

10 - ghiaccio secco

La pulitura con pezzi di ghiaccio secco, un processo chiamato Cryoclean, può essere usata per rimuovere olio, grassi, particelle e vernice. La pulitura è effetto del raffreddamento, rottura degli strati di inquinanti, impatto meccanico e sollevamento da parte dei gas formati dalla sublimazione del ghiaccio secco.

I pezzi di ghiaccio sono prodotti a partire dalla CO₂ liquida, con diametro di 3mm e lunghezza di 8mm alla temperatura di -78°C. Vengono accelerati a una velocità da 100 a 300 m/s e liberano energia cinetica sulla superficie nel momento dell'impatto, quando sublimano immediatamente, raffreddando localmente la superficie stessa; la capacità di pulizia è conseguenza della differenza tra i coefficienti di espansione termica del substrato e degli strati di inquinanti oltre che dell'azione meccanica.

Dopo l'uso, i pezzi di ghiaccio secco evaporano e l'unico rifiuto formato è quello solido delle superfici rimosse.

Considerazioni ambientali: il processo è rumoroso e richiede dispositivi di protezione per i lavoratori. I rifiuti possono contenere composti tossici (come nel caso di vernici con metalli pesanti, piombo, cadmio...). I lavoratori devono proteggere gli occhi e le vie respiratorie. È necessaria l'estrazione dell'aria e la filtrazione.

11 - strofinamento manuale

Si effettua strofinando del solvente o un adsorbente come gesso o calce viva con uno strofinaccio. Viene usato per pezzi molto grandi, quali componenti aerospaziali, o per piccoli componenti per i quali la qualità della finitura è importante.

12 - sgrassatura a base acquosa

I pezzi possono venire immersi in una soluzione o messi in un bagno a spruzzo. La soluzione è usualmente alcalina o neutra, ma potrebbe anche essere acida, e di solito si lavora ad una temperatura tra i 50-90°C per il maggior effetto pulente. I principali componenti del sistema di pulitura a base acquosa sono: alcali o acidi, silicati, fosfati e agenti complessi e tensioattivi. Il processo lavora formando emulsioni instabili o stabili. Questo trattamento evita l'uso dei solventi. I pezzi puliti possono rimanere bagnati se il trattamento successivo, come l'elettrodeposizione, è in ambiente acquoso. La durata della vita delle soluzioni dipende dalla potenzialità produttiva (numero di pezzi trattati) e dal quantitativo di olio e grasso presente sui pezzi. La sua efficienza dipende dal tipo e dalla concentrazione dei composti chimici, dagli effetti meccanici (pressione dello spruzzo, portata, agitazione delle parti o della soluzione, ultrasuoni) dalla temperatura e dal tempo.

Considerazioni ambientali:

- uso di energia: le vasche di processo operano a una temperatura di 50-90°C e possono richiedere l'estrazione del fumo per rimuovere il vapore acqueo e i fumi acidi o alcalini.

- Acqua di scarico: (comprese quelle derivanti dalle unità scrubber) possono richiedere un semplice trattamento per il pH o un impianto chimico-fisico di trattamento degli effluenti.
- Metalli possono essere «strippati» dalle superficie del substrato (compresi elementi in traccia come piombo) e separati dopo aver corretto il pH.
- Le soluzioni alcaline o acide vengono di solito trattate separatamente dall'impianto di trattamento delle acque a causa del loro pH.
- Rimpiazzando i componenti consumati e rimuovendo lo sporco, l'olio e il grasso, si può aumentare la vita della soluzione. Le soluzioni utilizzate per pulire vengono separate dagli effluenti di altri processi per evitare le interferenze dovute all'eccesso di tensioattivi. Le soluzioni che contengono agenti complessi dovrebbero venir separate dalle altre acque di scarico contenenti ioni metallici.

13 - decapaggio e disincrostazione

Sono procedure di strippaggio chimico dei metalli usati per rendere brillante e/o rimuovere gli ossidi dalle superfici metalliche sgrassate prima di altri trattamenti superficiali. Durante il decapaggio strati inutili o aderenti, come scaglie, film di ossidi e altri prodotti di corrosione del metallo vengono rimossi attraverso una reazione chimica con un agente acido. Per rimuovere gli strati di ossido, si devono utilizzare specifiche concentrazioni acide, temperature e tempo di decapaggio. Sono generalmente usati l'acido cloridrico o solforico. In casi particolari possono venire impiegati l'acido nitrico, fluoridrico, fosforico o miscele degli stessi.

La concentrazione degli ioni di metallo dissolto aumenta nella soluzione di decapaggio mentre la forza dell'acido libero diminuisce. Il consumo di acido associato alla dissoluzione del metallo e dell'ossido di metallo viene integrato aggiungendo nuovo acido alla soluzione. Nel decapaggio il contenuto massimo di ferro raccomandato per l'acido solforico è di 8%, per quello cloridrico 12% e per quello fosforico 2,5%. Quando si raggiunge tale limite di concentrazione, la soluzione di decapaggio deve essere smaltita completamente o in parte.

I pezzi da decapare non devono avere tracce di grasso, altrimenti il decapaggio risulta non uniforme. L'uso di tensioattivi accelera il decapaggio poiché i pezzi si bagnano meglio e più velocemente.

Viene raccomandato l'uso dell'acido solforico. Il tempo di decapaggio si riduce con l'aumentare della concentrazione e della temperatura, il picco di attività viene raggiunto con una concentrazione dell'acido pari al 25%, al di sopra la velocità di reazione diminuisce. La temperatura ottimale è di 60°C.

L'attività di decapaggio può essere accelerata muovendo i pezzi nella soluzione o insufflando aria nella soluzione, in questo caso andrebbe installato un sistema di aspirazione dell'aria.

Può essere impiegato anche l'acido cloridrico, che lavora bene a una concentrazione di 18-22%, ma produce vapori corrosivi. L'aumento della temperatura a 30-35°C non solo aumenta il potere di decapaggio ma anche la formazione di emissioni in aria di acido cloridrico.

L'acido fluoridrico è utilizzato quasi esclusivamente per il decapaggio della ghisa. La concentrazione ideale è di 20-25% (come HF), e la temperatura tra i 35-40°C.

Considerazioni ambientali: le vasche di processo devono essere equipaggiate con un sistema di estrazione dei fumi per rimuovere l'aerosol prodotto e i gas di acido cloridrico e l'ossido di azoto (quando viene usato l'acido nitrico).

Le soluzioni esauste devono venire trattate e smaltite con un sistema di trattamento degli effluenti o smaltite come rifiuti liquidi.

14 - attivazione e sgrassatura (decapaggio assistito elettroliticamente)

Il decapaggio può essere potenziato attraverso l'anodizzazione del substrato. Il decapaggio elettrolitico e/o non elettrolitico dei metalli viene spesso seguito dall'attivazione elettrolitica per rimuovere i resti dei residui indesiderati dalla superficie, come olio e sporco, rimasti intrappolati nelle micro-asperità della superficie. Queste tracce vengono rimosse attraverso la formazione, mediante elettrolisi, di H₂ sulla superficie del catodo e di O₂ su quella dell'anodo. La composizione basica della soluzione è simile agli sgrassatori alcalini, sebbene la concentrazione chimica sia generalmente doppia. I tensioattivi non vengono utilizzati per evitare la formazione di schiuma. Normalmente, sono sufficienti elettroliti senza cianuri e agenti chelanti. La durata della vita della soluzione è determinata principalmente dalla diluizione a causa del drag-in di acqua di lavaggio e del drag-out di soluzione di processo.

Considerazioni ambientali: le vasche devono, talora, essere munite di sistemi di estrazione dei fumi per aspirare l'aerosol che si forma. I bagni di lavaggio vengono rapidamente saturati da sporco, grasso e olii.

Gli effluenti del lavaggio e le soluzioni usate devono essere trattate nei sistemi di trattamento delle acque come le soluzioni alcaline o quelle contenenti cianuro. L'acqua di scarico può disturbare l'impianto di trattamento delle acque a causa del quantitativo di olio e grasso, la composizione e la concentrazione dei composti.

15 - strippaggio dei metalli

E' utilizzato per recuperare il materiale dei pezzi che hanno subito un trattamento superficiale difettoso, senza deteriorare le caratteristiche del materiale dei pezzi originali.

Lo strippaggio dei telai permette di prolungare la vita degli stessi e di recuperare il metallo depositato.

Per conservare lo stato della superficie da strappare, il processo di strippaggio deve rimuovere il rivestimento velocemente senza intaccare il materiale di base. In casi eccezionali, può essere necessario l'attivazione elettrolitica del rivestimento (strippaggio chimico del cromo). Le procedure chimiche sono di più semplice applicazione e richiedono minori investimenti in impiantistica, mentre quelle elettrolitiche generalmente sono più veloci, più economiche e permettono un migliore controllo.

Considerazioni ambientali: l'uso di acidi forti può generare perdite capaci di intaccare pavimentazioni in cemento e quindi di inquinare il suolo e le falde sottostanti con l'acido e i metalli disciolti. Bisogna prestare attenzione al fatto che lo smaltimento degli acidi forti usati può causare problemi ai sistemi di trattamento delle acque.

I fumi acidi causati dalla reazione coi metalli sono tossici per le persone ed inoltre possono causare problemi agli impianti. Lo strippaggio viene spesso effettuato al di fuori del normale processo industriale di trattamento dei pezzi. Nel caso dello strippaggio bisogna considerare l'inevitabile aumento della produzione di rifiuti (acidi, fanghi) così come l'incremento dei consumi energetici, di acqua e di materie prime dedicate.

16 - lavaggio e drag-out

Il lavaggio è necessario:

- prima della maggior parte delle fasi di processo per prevenire la contaminazione delle soluzioni di processo;
- per evitare il deterioramento superficiale del pezzo e/o substrato dovuto ad un eventuale prolungato contatto di residui chimici reagenti con la superficie o la vaiolatura dovuta all'essiccamento delle sostanze chimiche dei bagni.

Il lavaggio è fatto dopo quasi tutte le fasi di processo. La qualità dell'acqua di lavaggio può variare in funzione dei requisiti di processo. Varie tecniche sono state sviluppate per ridurre la quantità di acqua utilizzata, generalmente bisogna arrivare ad un compromesso tra il grado di pulizia superficiale richiesto, la qualità e la quantità di acqua usata e la tecnica di lavaggio impiegata.

Il drag-out è il trasporto del materiale liquido che rimane aderente al pezzo dalla vasca di trattamento. La riduzione del drag-out è una misura fondamentale per minimizzare la perdita di sostanze chimiche, i costi operativi e i problemi ambientali legati allo smaltimento delle acque di lavaggio.

Considerazioni ambientali: le acque usate per il lavaggio contengono tutte le sostanze chimiche impiegate nei processi e per questo devono essere trattate prima dello scarico.

Le considerazioni ambientali fondamentali riguardano:

- la riduzione delle perdite di materiale e se possibile il riutilizzo delle acque di lavaggio;
- i metalli che, essendo conservativi, possono solo cambiare tipo di forma di rifiuto ma non possono essere di strutti;
- i cianuri che sono generalmente trattati per ossidazione;
- le sostanze chimiche complesse che devono essere trattate separatamente per permettere un successivo efficiente trattamento dei metalli;
- i tensioattivi, i brillantanti e altri additivi che possono pregiudicare il trattamento delle acque di scarico e comunque hanno un impatto ambientale;
- altri cationi che possono avere effetti sulla qualità dell'acqua.

Il lavaggio rappresenta una delle maggiori forme di utilizzo di acqua.

4.1.1.2. Trattamento

1 - Ramatura

La ramatura è comunemente adottata negli oggetti di uso quotidiano, come monete, cerniere, bottoni, ecc. Questi pezzi possono essere trattati su telai o in rotobarili. La ramatura è largamente usata nella realizzazione di circuiti stampati.

Cianuro di rame

Il cianuro di rame a bassa temperatura è usato come elettrolita per il deposito di fondo su pezzi in acciaio e zinco per evitare la cementazione spontanea del rame e la successiva scarsa adesione del deposito di metallo. La soluzione base utilizzata è composta da cianuro di rame e cianuro di sodio con una concentrazione di rame pari a 15-20 g/l, lo spessore del deposito di fondo in genere non supera i 2-3 μm . Spessori maggiori sono raggiunti con elettroliti ad alte prestazioni

contenenti cianuro di potassio e idrossido di potassio con una concentrazione di metallo pari a 25-50 g/l (usualmente usata in rotobarile).

Altri elettroliti ad alta prestazione contengono cianuro di rame, cianuro di sodio e tartrato di potassio e sodio; usando maggiori densità di corrente si ottiene una lucentezza del deposito e una riduzione della passivazione dell'anodo. Il contenuto di metallo è di 40-60 g/l.

Il carbonato di potassio si forma nei sistemi con potassio; questo riduce la brillantezza del deposito di rame e, a concentrazioni superiori a 90 g/l, genera rugosità.

Considerazioni ambientali: le vasche di trattamento devono essere dotate di cappa di aspirazione per la rimozione dell'aerosol.

Le soluzioni basate sul sodio possono essere rigenerate mediante precipitazione di sodio carbonato.

Gli elettroliti a base di potassio devono essere scartati non appena il contenuto di carbonato di potassio supera i 90 g/l.

Le acque di scarico possono essere trattate in normali impianti di trattamento con l'aggiunta di uno stadio di ossidazione cianidrica.

Rame acido

Queste soluzioni sono comunemente usate per la ramatura. Grazie alla loro eccellente capacità di ridurre la rugosità, gli elettroliti a base di solfato di rame e acido solforico sono usati prima di passare al rivestimento decorativo di nichel brillante e rame delle strutture dei mobili, utensili del bagno, fili, ecc. In genere il contenuto di rame è di 50-60 g/l e quello di acido solforico di 60-90 g/l.

Queste soluzioni non hanno cianuro, non soffrono della produzione di carbonato e sono elettroliticamente più efficienti.

Considerazioni ambientali: le vasche di trattamento devono essere dotate di cappa di aspirazione per la rimozione dell'aerosol. Le acque di scarico possono venire trattate per il pH e per rimuovere il rame in normali impianti di trattamento.

Pirofosfato di rame

Gli elettroliti di pirofosfato di rame non trovano una grande applicazione. Sono a base di pirofosfato di rame (110 g/l) e pirofosfato di potassio (400 g/l). Gli additivi usati sono acido citrico (10 g/l) e ammoniaca (3 g/l).

Vengono usati per applicazioni tecniche particolari, quali la schermatura di parti trattate a caldo, la trafilatura di fili, ecc.

Il pirofosfato continua a decomporsi a causa dell'idrolisi; se il pH non viene mantenuto stabile, si riduce la durata della vita della soluzione di processo. Mezzi di rigenerazione appropriati non sono attualmente disponibili. Comunque, bagni mantenuti in modo adeguato possono durare più di 10 anni.

Considerazioni ambientali: le vasche di trattamento sono normalmente dotate di cappa di aspirazione.

Le acque di scarico devono essere trattate con calce viva, o idrossido di sodio o potassio perché il

rame non precipiti dal pirofosfato.

A causa del contenuto di ammoniaca, è necessario un trattamento separato da effluenti contenenti metalli.

Ottone

L'ottone è costituito principalmente da una lega di rame e zinco, sebbene possa anche contenere nichel, stagno o piombo. Una soluzione di cianuro di rame e zinco viene utilizzata per depositare leghe di rame e zinco a scopo decorativo. Sono elettroliti alcalini che generalmente contengono rame tra gli 8-15 g/l e zinco tra i 5-30 g/l. Il contenuto totale di cianuro di sodio può variare tra 70-90 g/l e lavora ad un pH attorno a 10. La lega depositata contiene tra i 65 e 80% di rame e il colore è giallo chiaro.

Bronzo

Il bronzo è una lega di rame con stagno e zinco. Cianuro di bronzo viene usato nei processi di rivestimento decorativo. È impiegato come sostituto del nichel nei gioielli «senza nichel» per evitare gli effetti allergici della pelle. È in fase di sviluppo una tecnica con soluzioni di bronzo acido.

La concentrazione del metallo in questo elettrolita a base di stannato e cianuro è di 4-10 g/l di stannato, 4-20 g/l di rame, 1-4 g/l di zinco e 6-10 g/l di cianuro di potassio. Viene usato in due diversi colori: bianco o giallo.

In alcuni elettroliti viene impiegata una piccola concentrazione di piombo come brillantante; ma le nuove direttive europee (98,EC,2003, 99,EC,2000) ne limitano l'uso.

Il cianuro si ossida in carbonato con il passaggio di corrente. Le soluzioni devono essere scartate appena il carbonato raggiunge la concentrazione di 40 g/l.

Considerazioni ambientali: le vasche di trattamento devono essere dotate di cappa di aspirazione per la rimozione dell'aerosol. Le acque di scarico possono essere trattate per il pH, i cianuri e i metalli, in normali impianti di trattamento con l'aggiunta di uno stadio di ossidazione cianidrica.

2 - Nichelatura

I processi di nichelatura con e senza (autocatalitici) processi elettrolitici, sono usati per un'ampia gamma di prodotti industriali e di consumo. Sebbene la funzione principale di questi processi sia quella di migliorare la resistenza del substrato alla corrosione, usura e abrasione, il nichel fornisce anche un rivestimento liscio, altamente riflettente e resistente alla corrosione come substrato per una vasta gamma di altri rivestimenti per la finitura decorativa.

I processi di nichelatura possono essere divisi nelle sette categorie di seguito riportate:

1. elettrodeposizione di nichel/cromo: è quella maggiormente utilizzata. Consiste in uno strato superficiale molto sottile di cromo (1%) sopra uno strato base di nichel (99%). Il nichel fornisce una finitura liscia, brillante e resistente alla corrosione
2. elettrodeposizione di nichel con copertura di altro genere: vengono usati come copertura superficiale ottone, oro e argento.
3. Elettrodeposizione di nichel: può essere usato il solo nichel senza altri rivestimenti superficiali. In genere questo è usato solo per scopi ingegneristici, quali la rimessa a nuovo di componenti usurati.

4. Elettrodeposizione di nichel composito: in matrici a base di nichel possono essere integrate, per mezzo della co-deposizione, particelle inerti non-metalliche, come carburo di silicio, diamante o PTFE per migliorare le proprietà tecniche quali la durezza, la resistenza all'abrasione e il coefficiente di attrito.

5. Elettrodeposizione di leghe di nichel: le leghe di importanza commerciale includono zinco-nichel, nichel-cobalto e nichel-ferro.

6. Elettroformatura di nichel: è un processo unico che permette agli articoli di essere prodotti con una elettrodeposizione di strati relativamente spessi di nichel; è una parte fondamentale dei processi di produzione di CD, DVD, ologrammi e cilindri per la serigrafia.

7. Nichelatura senza processo elettrolitico: è un processo chimico che fornisce un rivestimento duro e uniforme. Può essere depositato su materiali, come le plastiche e alcune leghe, che non permettono l'elettrodeposizione.

Considerazioni ambientali generali: il nichel e i suoi sali possono avere effetti nocivi per la salute.

L'aerosol e le particelle in aria possono derivare da elettrodeposizione e da operazioni di manutenzione. Le regole per la salute e la sicurezza richiedono misure per non raggiungere la concentrazione massima consentita (MAC). Il nichel e i suoi sali possono causare dermatiti allergiche da contatto, che possono essere evitate attenendosi alle buone norme per la salute e la sicurezza.

Le soluzioni di nichel richiedono in genere agitazione, se questa viene effettuata mediante insufflazione ad aria, potrebbe essere necessaria l'aspirazione degli aerosol. L'efficacia della distribuzione può essere aumentata utilizzando tensioattivi.

Gli effluenti possono essere trattati con altre acque di scarico negli impianti di trattamento delle acque. Bisogna però separare le acque di scarico contenenti nichel da quelle contenenti cianuro, in quanto il nichel forma composti stabili con il cianuro che sono difficili da trattare. Si deve anche evitare il contatto con altri agenti complessi.

I residui solidi devono essere trattati come prodotti pericolosi.

Soluzioni di Watt sono quelle maggiormente utilizzate nell'industria della nichelatura. Vengono usati: solfato di nichel (240-375 g/l), cloruro di nichel (35 - 60 g/l) e acido borico (30 - 45 g/l), la temperatura operativa può variare tra i 25-70°C (comunemente a 50-60°C) con un pH tra 3.5 e 4.5. Composizioni con un contenuto di cloruro di nichel più elevato potrebbero essere usate per raggiungere un tasso di deposizione maggiore.

Le soluzioni di Watt possono essere utilizzate senza additivi per ottenere superfici opache. Sebbene vengano additivati quasi sempre con tensioattivi per ridurre la ritenzione delle bolle di gas sulla superficie del nichel per evitare vaiolature. Alle soluzioni di Watt vengono solitamente aggiunti dei composti organici. Questi modificano la struttura metallurgica del nichel per produrre o un deposito lucido e completamente brillante o un deposito semi brillante o satinato. Oltre a modificare l'aspetto estetico del nichel, questi additivi causano inevitabilmente dei cambiamenti nella duttilità, durezza e stress interno del deposito. Il quantitativo addizionato dipende dalle funzioni richieste dal deposito di nichel e varia da piccoli quantitativi di semi-brillantanti organici (<1 ml/l) e di tensioattivi per una finitura semi brillante, a brillantanti primari e secondari (10-20 ml/l) e tensioattivi (<10 ml/l) per una finitura brillante.

Se regolarmente analizzate, usate e mantenute con cura, le soluzioni di Watt possono avere una vita molto lunga. Il nichel depositato al catodo è un po' più abbondante di quello rifornito dalla

dissoluzione dell'anodo, perché l'efficienza del catodo è normalmente di 96-98% rispetto a quella dell'anodo di 100%. Questa piccola differenza nelle efficienze viene normalmente compensata dal drag-out della soluzione. Nei sistemi in cui il drag-out è basso la concentrazione della soluzione potrebbe aumentare, questo potrebbe quindi richiedere un trattamento per mantenere la concentrazione entro i limiti operativi.

La durata della soluzione di nichel dipende principalmente dall'introduzione di contaminazioni che possono essere di natura inorganica o organica. I contaminanti inorganici possono essere introdotti da impurità dell'acqua, dal drag-in di soluzioni derivanti da processi precedenti, o da metalli accidentalmente caduti nella soluzione. Alcuni contaminanti inorganici (Fe) possono essere rimossi ricorrendo a misure, quali la brusca variazione di pH, altri (Cu e Zn) attraverso elettrolisi a bassa densità di corrente.

Buona parte dei contaminanti organici possono essere rimossi con semplice filtrazione su carbone attivo o usando polimeri adsorbenti. Altri possono richiedere trattamenti addizionali o con perossido di idrogeno o con permanganato di potassio per rompere i complessi rendendoli più facilmente rimovibili (es: con trattamento a carbone attivo).

Considerazioni ambientali: i tensioattivi non interferiscono di solito con il trattamento delle acque.

Con appropriate misure di manutenzione e di lavaggio, si può cercare di chiudere il ciclo riducendo l'esigenza di trattamento degli effluenti e aumentando inoltre la conservazione delle materie prime e dell'acqua, fatti salvi i casi in cui questo provochi l'incremento eccessivo delle concentrazioni oltre il livello consentito dalle esigenze qualitative della produzione.

Soluzioni a base di solfamato di nichel

Queste soluzioni sono ampiamente utilizzate soprattutto per l'elettroformatura, poiché i loro depositi hanno tensioni interne basse. In questi casi si possono utilizzare soluzioni senza cloruri (ma solo se viene utilizzato un anodo di lega di nichel e materiale zolfo attivo) per ridurre al minimo lo stress del deposito.

In genere dove è possibile si preferiscono le soluzioni di Watt per il loro costo minore rispetto alle soluzioni a base di solfamato.

Le soluzioni a base di solfamato di nichel hanno concentrazioni del sale tetraidrato tra i 350 g/l e i 600 g/l per permettere una corrente maggiore. Contengono sempre acido borico (35-45 g/l) e frequentemente cloruro di nichel (1-15 g/l). Queste soluzioni operano in condizioni di temperatura e pH simili a quelle delle soluzioni di Watt; soluzioni ad alte concentrazioni di solfamato, che lavorano in genere a 70°C, permettono un tasso di deposizione maggiore del metallo usando una densità di corrente superiore a 35 A/dm².

Le soluzioni a base di solfamato sono spesso usate senza additivi, a parte i tensioattivi che riducono la vaiolatura. Comunque, possono venire aggiunti alla soluzione composti organici selezionati, quali la saccarina e l'acido tri-solfonico di naftalene per aumentare la durezza del deposito o per controllare lo stress interno del deposito stesso.

Analogamente alle soluzioni di Watt, anche queste possono avere una vita molto lunga, se analizzate regolarmente e mantenute con attenzione. C'è, comunque, una complicazione legata alla stabilità chimica e elettrochimica dell'anione solfamato. A valori più alti di temperatura e più bassi di pH avviene l'idrolisi e si formano ioni solfato e ioni ammonio in soluzione. Lo ione ammonio aumenta lo stress del deposito e la durezza a livelli non accettabili e non può essere rimosso dalla soluzione. In più, se gli anodi nel processo di soluzione diventano passivi, lo ione solfamato subisce una ossidazione elettrochimica e produce una miscela non ben identificata di

sottoprodotti che influiscono in maniera radicale e dannosa sulle proprietà del deposito.

Per quanto attiene le contaminazioni di composti organici e inorganici si rimanda a quanto detto precedentemente per le soluzioni di Watt.

Considerazioni ambientali: le indicazioni per la perdita di soluzione a causa del drag-out e per i trattamenti sono le stesse descritte per le soluzioni di Watt.

Soluzioni a base di cloruro di nichel

Vengono usate limitatamente a causa del grande stress interno del deposito prodotto. Eccezione fatta per le soluzioni di nichel di Woods, che normalmente consistono di 240 g/l di cloruro di nichel esaidrato, 125 ml/l di acido cloridrico; le soluzioni lavorano a 20-30°C. Vengono usate al solo scopo di fornire un primo strato di nichel aderente alle superfici dei materiali, come acciaio inossidabile o leghe di nichel-cromo, dove è difficile avere una buona adesione a causa della naturale formazione di un film passivo di ossido.

Soluzioni a base di solfato di nichel

Soluzioni a base di solfato di nichel e non contenenti cloruro di nichel vengono usate raramente visto il loro basso grado di dissoluzione dell'anodo di nichel. Composizioni simili a quelle delle soluzioni di Watt, ma senza cloruri, possono essere usate quando è necessario usare anodi inerti per depositi all'interno di recessi inaccessibili.

Soluzioni di leghe di nichel

Leghe di nichel-cobalto sono usate nell'elettroformatura, vista la maggiore durezza rispetto al nichel puro, e leghe di nichel-ferro trovano applicazione nell'industria elettronica, generalmente in relazione alle loro proprietà magnetiche. Soluzioni usate per depositare entrambe le leghe sono normalmente a base di composizioni di tipo standard di Watt o di solfammato di nichel, con le stesse indicazioni per l'utilizzo e la manutenzione.

I processi, dove si usano leghe di nichel-ferro, richiedono comunque speciali additivi per mantenere gli ioni ferrosi in soluzione e per prevenire l'ossidazione spontanea allo stato ferrico.

Recentemente stanno assumendo grande rilevanza leghe a base di nichel-zinco (producono leghe contenenti 10-14 % di nichel) data la maggior protezione alla corrosione rispetto al semplice zinco (10 volte circa).

Considerazione sul substrato:

- il nichel viene regolarmente depositato su una vasta gamma di substrati metallici quali acciaio, rame, ottone, leghe di zinco, alluminio, magnesio così come su quelli a base di plastica. Può venire applicato direttamente, con buona adesione, sopra alcuni di questi substrati (acciaio, rame e ottone senza piombo) se il processo è preceduto da una corretta fase di pulizia e preparazione del substrato. Le leghe di zinco sono soggette all'attacco corrosivo nelle soluzioni acide con nichel e richiedono per tanto uno strato di rame deposto prima della deposizione del nichel.

3 - Cromatura

La cromatura ha ampio utilizzo sia come finitura decorativa sia come rivestimento funzionale (cromatura a spessore) per la sua elevata durezza e per la sua resistenza all'usura.

Per uso decorativo (cromo brillante) è usualmente applicato uno strato sottile per prevenire la corrosione delle superfici lisce e brillanti del substrato di nichel. Lo spessore del rivestimento è

generalmente tra i 0.1 e 0.4 μm , con un tempo di trattamento tra i 2 e i 13 minuti. La finitura assume un tipico colore argento chiaro ed è molto resistente all'opacizzazione.

La cromatura decorativa può essere effettuata sia usando elettroliti a base di cromo trivalente che esavalente.

Il cromo a spessore consiste in un deposito pesante applicato su particolari componenti (alberi motore, cilindri idraulici, carrelli di atterraggio degli aircraft, perni, valvole, ecc.) per aumentare la resistenza sia meccanica che all'usura. In questo caso si possono usare solo elettroliti a base di cromo esavalente.

Cromo esavalente

Sono elettroliti a base di acido cromico (80-400 g/l) e solfato (0.8-5.0 g/l) o fluoruro (<2% della concentrazione dell'acido cromico) come catalizzatori. Dove è richiesta un'alta protezione alla corrosione la cromatura può essere applicata con uno spessore tra 0.7 e 0.8 μm e un tempo di trattamento di 7-8 minuti.

Le proprietà del rivestimento decorativo di cromo dipendono dalle caratteristiche del substrato di nichel, dal rapporto CrO_3 /catalizzatore e dalla temperatura (20-45°C).

Considerazioni ambientali: Il cromo esavalente può causare irritazione alla pelle e alle membrane mucose e certi tipi di cancro. Le norme per la salute e la sicurezza richiedono di non raggiungere la concentrazione massima consentita (MAC). Il cromo esavalente è solubile in un ampio range di pH. A causa della sua solubilità e delle sue proprietà chimiche, deve essere ridotto a cromo trivalente prima della precipitazione negli impianti di trattamento delle acque. Recenti direttive (99/EC, 2000 EC, 2003, #98) ne limitano l'uso.

A partire da soluzioni a base di cromo esavalente si genera idrogeno al catodo con produzione di aerosol, che viene generalmente rimosso con cappe di aspirazione di cui sono dotate le vasche di trattamento. Possono anche essere usate delle sostanze («soppressori» di fumi) per controllare la produzione di schiuma e per ridurre l'aerosol; queste sono a base di PFOS che è tossico e persistente. Le acque degli abbattitori (scrubber) una volta sature debbono anch'esse essere convogliate con le acque di scarico per essere trattate negli impianti di depurazione, con riduzione del CrVI a Cr III seguita da flocculazione e precipitazione.

Cromo trivalente

Gli elettroliti essendo a minore concentrazione hanno una minore viscosità e questo porta ad aver un migliore drenaggio dei pezzi trattati e di conseguenza un minor drag-out, una minore perdita di elettrolita, meno trattamenti degli effluenti e minore quantità di rifiuti contenenti cromo.

Allo stato attuale il cromo trivalente può essere solo usato per scopo decorativo e non può sostituire il cromo esavalente per la cromatura a spessore.

L'uso del cromo trivalente elimina gli effetti cancerogeni associati all'uso del CrVI.

Le acque di scarico richiedono meno trattamenti chimici, il cromo è infatti già in forma trivalente e viene precipitato ad un pH adatto

- Soluzioni a base di cloruro: gli elettroliti a base di cloruro di cromo trivalente contengono 20 g/l di cromo rispetto ai 200 - 450 g/l nei processi con cromo esavalente. Teoricamente il processo potrebbe produrre AOX e cloro libero all'anodo, potrebbero quindi essere necessari additivi per prevenirne la formazione e cappe di aspirazione per le esalazioni.

- Soluzioni a base di solfato: gli elettroliti a base di solfato contengono solo 6-8 g/l di cromo trivalente rispetto ai 200 - 450 g/l nei processi con cromo esavalente. Non è richiesto l'uso di cappe di aspirazione e scrubber.

Cromo nero

La finitura a cromo nero può essere ottenuta per pezzi neri e su substrati simili a quelli per la cromatura brillante. Può anche essere applicata a substrati di nichel. Generalmente sono trattati in emulsione. Gli elettroliti sono a base di acido cromico esavalente (350-520 g/l) e catalizzatori (nitrati, fluoruri)

Gli strati sono <1 µm e porosi.

Considerazioni ambientali: vedi quelle relative al cromo esavalente. Potrebbero essere necessari dei trattamenti per i nitrati e/o fluoruri per le acque di scarico.

Cromatura a spessore

Gli elettroliti sono a base di acido cromico (180-350 g/l) e uno dei seguenti catalizzatori:

- solfato (1.8-6.0 g/l);
- solfato e fluoruro (<2% del contenuto di acido cromico);
- sostanze senza fluoruri già preparate di cui si possiede la licenza (<2% del contenuto di acido cromico).

La scelta del catalizzatore è fondamentale per l'efficienza dell'elettrolita (da 25-33% per il solfato a 25-27% per già preparate). Il tipo di catalizzatore e la temperatura influenzano le proprietà fisiche (fratture, micro-fratture, ecc.) e quelle chimiche e meccaniche (per es. la resistenza alla corrosione e all'usura, la lavorabilità meccanica, ecc.)

Considerazioni ambientali: vedi quelle relative al cromo esavalente. Dato il lungo tempo di trattamento e l'alta temperatura di processo (50-60°C) l'evaporazione è sufficiente per usare l'acqua dei lavaggi successivi, riducendone così il consumo.

4 - Zincatura

E' il trattamento elettrolitico superficiale maggiormente impiegato, fornisce resistenza alla corrosione e rivestimento a basso prezzo per un'ampia gamma di articoli per l'industria automobilistica, delle costruzioni ecc.

I rivestimenti in zinco richiedono un post-trattamento: assieme a uno strato superficiale di altro materiale, gli strati di zinco normalmente di soli 6-18 µm di spessore sono sufficienti per proteggere le parti per tutta la durata della vita.

Considerazioni ambientali generali: i depositi di zinco contengono cadmio. Per i trattamenti elettrolitici vengono usati anodi che contengono circa 1 g di cadmio per tonnellata di zinco (0.0001%). Tracce di cadmio possono perciò apparire nei reflui, ma queste vengono largamente rimosse dall'impianto di trattamento delle acque e si troveranno nel fango prodotto. Le quantità in altri effluenti trattati o nei rifiuti non è generalmente significativo. I trattamenti utilizzati per rimuovere lo zinco sono sufficienti per rimuovere l'eventuale cadmio presente. Se necessario, possono venire aggiunti altri step quali la filtrazione.

Cianuro di zinco (alcalino)

Viene usato per ottenere strati resistenti alla corrosione. Gli elettroliti sono a base di ossido di zinco (10-30g zinco/l), idrossido di sodio (80-120 g/l) e cianuro di sodio (5-100 g/l); lavorano a pH vicino a 14, usando sia anodi solubili che insolubili.

Gli elettroliti a base di cianuro possiedono un buon potere di penetrazione nei fori e negli spazi ciechi.

La soluzione ha bassa conduttività, sono così necessari un maggior voltaggio (6-8 V per impianti a telaio, 10-15 V per quelli a rotobarile) e una maggiore energia. Dalla decomposizione del cianuro si forma carbonato, che può essere trattato con la «cristallizzazione» per ottenere la rimozione delle impurità metalliche dall'elettrolita.

In un processo ben avviato e ad una densità media di corrente di 2 A/m² si raggiunge una efficienza di corrente del 50-75%, che diminuisce con l'aumentare della densità di corrente.

Le vasche di trattamento devono essere dotate di cappa di aspirazione per la rimozione dell'aerosol.

Considerazioni ambientali: per motivi ambientali e di sicurezza si tende a ridurre l'uso del cianuro.

Il cianuro nell'acqua di lavaggio può essere velocemente ossidato con diversi metodi, mentre lo zinco può essere rimosso nell'impianto di trattamento della acque.

Zinco alcalino, senza cianuro

Viene principalmente usato per rivestimenti tecnicamente resistenti alla corrosione (non ad uso decorativo). Le soluzioni di processo contengono ossido di zinco (5-15 g zinco/l) e idrossido di sodio o di potassio (100-150 g/l).

Rispetto alle soluzioni a base di cianuro, questo processo può richiedere un lavaggio più accurato e fornire una migliore distribuzione del metallo sulla superficie.

La soluzione ha bassa conduttività così sono necessari un maggior voltaggio (6-8 V per impianti a telaio, 10-15 V per quelli a rotobarile) e una maggiore energia. In un processo ben controllato e ad una densità media di corrente di 2A/m² si può raggiungere una efficienza di corrente del 70-85%

Considerazioni ambientali: lo zinco presente nelle acque di lavaggio può essere rimosso prontamente negli impianti di trattamento acque.

L'aerosol può essere ridotto utilizzando tensioattivi (a base di PFOS, che è tossico e persistente) che creano uno strato superficiale di schiuma.

Le vasche di trattamento e quelle di dissoluzione dello zinco devono essere dotate di cappa di aspirazione.

Questo processo necessita di una maggiore richiesta di energia rispetto ad altri tipologie di zincatura. Gli elettroliti a base di potassio hanno una migliore efficienza di corrente rispetto a quelli di sodio.

Zinco acido

Questi elettroliti producono un rivestimento decorativo brillante. Assieme ai post-trattamenti, forniscono una resistenza alla corrosione comparabile a quella ottenuta con elettroliti di tipo

alcalino. La distribuzione del metallo è discreta, ma migliora scaldando gli elettroliti.

Gli elettroliti contengono cloruro di zinco (30-55 g di zinco/l), cloruro di potassio e/o sodio (130-180 g/l), acido borico (10-40 g/l) e tensioattivi. Vengono usati solo anodi solubili. Le soluzioni hanno buona conduttività e alta efficienza al catodo, tipicamente tra 93-96%. Il processo richiede minore energia rispetto a quelli alcalini.

Le vasche di trattamento devono essere dotate di cappa di aspirazione.

Considerazioni ambientali: Se l'aria aspirata passa attraverso un abbattitore di nebbie, gli effluenti necessitano di un trattamento per l'aggiustamento del pH e la rimozione dello zinco.

Gli effluenti possono venire trattati in impianti di trattamento delle acque.

Questi elettroliti generano più solidi (anche 4 volte superiori) di quelli alcalini (a base di cianuro).

Leghe di zinco

Forniscono una prolungata resistenza alla corrosione; vengono principalmente impiegati per le applicazioni automobilistiche.

Le principali leghe usate sono:

- zinco-ferro (<1% di Fe) da elettroliti alcalini senza cianuri;
- zinco-cobalto (<3% di Co) da elettroliti sia acidi che alcalini senza cianuri;
- zinco-nichel (<15% di Ni) da elettroliti sia acidi (a base di cloruro di ammonio) che alcalini senza cianuri. Si sta diffondendo l'utilizzo delle leghe con 10-14% di nichel per il loro maggiore grado di protezione alla corrosione (quasi 10 volte maggiore rispetto a quello raggiunto usando zinco puro). Possono venire deposte a partire da soluzioni acide a base di cloruro o da soluzioni alcaline dove la concentrazione di nichel in soluzione (solo 1-2 g/l) è stabilizzata dall'aggiunta di piccoli quantitativi di ammine. Le soluzioni alcaline vengono preferite per la maggiore consistenza della composizione della lega sulle geometrie complesse del pezzo.

Considerazioni ambientali: le vasche di trattamento devono essere dotate di cappa di aspirazione per la rimozione di aerosol o fumi di cloruro di ammonio.

L'aria aspirata dovrebbe passare attraverso un abbattitore di nebbie.

Gli effluenti alcalini senza cianuri vengono trattati in normali impianti di trattamento delle acque, mentre quelli derivanti dagli elettroliti a base di cloruro di ammonio sono trattati separatamente.

Il recupero del drag-out può avvicinarsi al 100% (ciclo che tende a chiudersi) e questo facilita i trattamenti degli effluenti.

Per il trattamento zinco-nichel, il fattore di diluizione nelle acque di lavaggio generalmente supera l'effetto di formazione di complessi delle ammine, così non è richiesto il trattamento per rimuovere il nichel dagli effluenti. Nel caso di smaltimento di soluzioni di processo non diluite, è necessaria la clorurazione, prima di far precipitare il nichel dagli effluenti, per rompere i complessi di ammino-nichel.

5 - Cadmiatura

Il cadmio viene usato principalmente per proteggere parti di acciaio, e leghe di alluminio o titanio. Possiede particolari caratteristiche: un basso rischio di fragilità da idrogeno, un basso coefficiente di frizione e una coppia costante per i dispositivi di fissaggio. Rispetto allo zinco ha migliore capacità di applicazione di spessore uniforme, penetrazione e resistenza alla corrosione. A causa della sua tossicità viene usato solo in casi strettamente necessari dove è difficile rimpiazzarlo (nelle attrezzature aerospaziali, militari, per l'aviazione, industria estrattiva e nucleare).

La cadmiatura può avvenire in bagni con cianuro, sia acidi che alcalini. Il pretrattamento è lo stesso che si effettua per la zincatura. Spesso viene seguita dalla passivazione in acido cromico. Gli elettroliti possono essere a base di cianuri, fluoroborati, solfati o cloruri.

Considerazioni ambientali: il cadmio è cancerogeno, tossico, mutageno per l'uomo e molto tossico per gli organismi e ambienti acquatici.

Per questo i livelli di concentrazione concessi dopo il trattamento sono di un ordine inferiore rispetto agli altri metalli. Gli effluenti devono essere soggetti a trattamenti chimico-fisici. La precipitazione del cadmio può essere favorita aggiungendo Fe^{2+} durante la fase di coagulazione, quando avviene una co-precipitazione del cadmio e del ferro. Però con questo trattamento non si raggiunge il valore richiesto dalle prescrizioni per lo scarico. Sono quindi necessari altri trattamenti separati, quali elettrolisi, scambiatore mobile di ioni, evaporazione.

6 - Stagnatura

La stagnatura è usata in molte applicazioni per le sue proprietà uniche. I rivestimenti in stagno sono atossici, duttili, resistenti alla corrosione, facili da rivestire e hanno un alto potere penetrante e capacità di effettuare riporti di spessore uniforme. Questo permette di rivestire oggetti con forme complesse con uno spessore uniforme comparabile a quello ottenuto con il metodo a immersione in stagno caldo. Permette anche una successiva più facile saldatura dei pezzi.

Viene utilizzato per il rivestimento di bobine di acciaio, il rivestimento di involucri per confezioni, i circuiti stampati, i componenti elettronici, gli utensili di cucina, ecc.

Sono disponibili diversi elettroliti quali solfato stannoso, fluoroborato di stagno, stannato di sodio o potassio, o i più recenti sistemi stannosi a base di acidi organici, come MSA.

Stagno-piombo è la lega più comunemente usata per i rivestimenti; per saldare può essere utilizzato in differenti rapporti (60/40, 90/10, 95/5) impiegando tradizionalmente acido stannoso, fluoroborato di piombo con acido fluoroborico e additivi.

Elettroliti a base di stagno-piombo senza acido fluoroborico sono a base di MSA; hanno stabilità, bassa formazione di fanghi, più alta velocità di deposizione, migliore proprietà e struttura del rivestimento.

Stagno-nichel ha alto potere penetrante e capacità di effettuare riporti di spessore uniforme, inoltre è duttile, atossico e facilmente saldabile.

Considerazioni ambientali: Le vasche di trattamento devono essere dotate di cappa di aspirazione per la rimozione di aerosol formatosi durante l'elettrolisi.

Gli effluenti possono essere trattati nei normali impianti di trattamento delle acque.

I processi a base di MSA sono totalmente biodegradabili, non contengono chelati, sostanze complesse o fenoli, hanno un basso COD e bastano semplici trattamenti per le acque

(neutralizzazione e filtrazione); il carico organico prodotto è generalmente biodegradabile.

Gli effluenti derivanti dai bagni a base di floroborati devono essere pretrattati separatamente rispetto agli impianti di trattamento delle acque.

7 - Rivestimento/deposizione di metalli preziosi

L'argento e l'oro vengono elettroliticamente depositi fin dalla meta del diciannovesimo secolo, più recenti sono i processi per il platino, palladio, rodio e rutenio.

Strati di spessore inferiore a 1 μm forniscono proprietà quali la resistenza alla corrosione e all'usura, conduttività, durezza, dei materiali utilizzati.

Trovano ampia applicazione nelle industrie elettriche e elettroniche.

8 - Deposizione autocatalitica

La reazione fondamentale necessita di metalli catalitici (il metallo da deporre) per procedere.

I vantaggi sono:

- il deposito è uniforme su tutta l'intera superficie anche per forme complesse, se viene mantenuto una sufficiente agitazione che permetta alla soluzione non impoverita di essere in contatto con le superfici per tutto il tempo;
- il deposito risulta meno poroso rispetto a quello ottenuto con lo stesso metallo per via elettrolitica;
- il posizionamento e il fissaggio dei pezzi risultano molto semplificate;
- si possono ricoprire materiali non conduttori, quali le plastiche;
- i depositi spesso possiedono proprietà chimico-fisiche particolari, essendo il deposito una lega del metallo e un composto formatosi dall'agente riducente.

Considerazioni ambientali: di solito questa tecnica genera una maggiore quantità di rifiuti. Per migliorare l'efficienza e ridurre i rifiuti, si ricorre alla elettrodialisi che rimuove i sottoprodotti dalla soluzione durante le operazioni.

9 - Rivestimento per immersione non catalitico chimicamente ridotto

I depositi si formano dalla precipitazione del metallo in soluzione nella sua forma ridotta o chimicamente dalla soluzione o quando il substrato metallico è più attivo degli ioni in soluzione in termini di serie elettrochimica.

Sebbene i rivestimenti ottenuti spesso non siano ben aderenti e di scarsa qualità fisica, tuttavia si possono produrre dei depositi adatti a certi scopi (es. la produzione di specchi usando l'argento) prestando attenzione alla composizione della soluzione e delle condizioni di lavoro.

I principali inconvenienti sono:

- possono essere depositati solo sottili strati di materiale;
- tutte le superfici, comprese quelle del contenitore, vengono rivestite.

10 - Verniciatura elettroforetica o elettro-rivestimento

Viene applicata per proteggere e rinforzare il rivestimento decorativo, per prevenire la corrosione o per ridurre la frizione.

11 - Laccatura

viene applicata per proteggere e rinforzare il rivestimento decorativo, per prevenire la corrosione o per ridurre la frizione. Può essere applicata per immersione o per elettroverniciatura.

Considerazioni ambientali: effluenti possono essere trattati, senza problemi, nei sistemi di trattamento delle acque.

12 - Fosfatazione

E' forse il rivestimento superficiale più usato, per trattare acciaio, alluminio e zinco nei seguenti casi:

- formatura a freddo: questa comporta alti stress superficiali, la fosfazione viene usata in tutti i tipi di operazione di formatura a freddo;
- rivestimento in continuo: nastri di acciaio elettrodeposti con zinco vengono fosfati in processi in linea per migliorare la forgiabilità per le operazioni seguenti;
- protezione antiruggine: rivestimenti di zinco pesante e fosfato di manganese mantengono un film di olio protettivo e forniscono una prevenzione sostanziale alla corrosione;
- lubrificazione superficiale: fosfato di manganese migliora la ritenzione di lubrificanti e riduce il periodo di rodaggio;
- pittura di base: la fosfatazione rinforza l'adesione e la protezione alla corrosione delle vernici;
- isolamento elettrico: strati di fosfato possono venire usati per ricoprire lamiere/fogli di acciaio silicio che formano il cuore dei motori elettrici, generatori e trasformatori. Uno spessore di 1-6 μm fornisce un isolamento sufficiente per prevenire le correnti parassite;
- smaltatura vitrea: il nichel fosfatato può rimpiazzare il rivestimento di nichel chimico come pre-trattamento per la smaltatura vitrea.

Esistono numerosi processi di fosfatazione, ma i principali sono la fosfatazione alcalina (ferro) e la fosfatazione a base di zinco.

La fosfatazione viene generalmente applicata tramite spray o per immersione a seconda del numero, misura e forma delle parti da trattare. Il tipo di applicazione può comportare differenze nella composizione e morfologia del rivestimento prodotto.

Il lavaggio finale dovrebbe essere effettuato con acqua deionizzata o con prodotti di passivazione a base di composti di CrVI e CrIII.

Considerazioni ambientali generali: i reflui potrebbero richiedere un controllo per il pH e potrebbero contenere nichel, manganese, zinco, che possono essere trattati in un tipico sistema di trattamento acque. Mentre anioni di interesse, quali nitriti e fluoruri potrebbero richiedere dei trattamenti aggiuntivi.

I fanghi che si formano devono venire rimossi, quali rifiuti, per mantenere la soluzione.

Per problemi legati alla salute, sicurezza e ambiente sono stati sviluppati:

- processi senza nitriti;
- processi senza nichel;
- post lavaggi senza cromo;
- linee di fosfatazione senza effluenti.

Fosfatazione alcalina

viene impiegata soprattutto quando la protezione alla corrosione non deve soddisfare requisiti stringenti.

- Per i substrati in acciaio: le soluzioni (pH 4-6) sono a base di fosfati alcalini, acido fosforico libero, e piccole quantità di additivi, agenti ossidanti (quali clorati, cromati o nitriti), fosfati condensati (pirofosfato o tripolifosfato), e speciali attivatori (fluoruro o molibdato). La prima reazione è quella del decapaggio che produce ioni Fe^{2+} dal substrato; questi ioni reagiscono con gli ioni fosfato della soluzione per formare fosfato di ferro poco solubile che precipita e aderisce tenacemente alla superficie di metallo. I processi di fosfatazione del ferro non richiedono accelerazione. Lo spessore del rivestimento varia a seconda della composizione del bagno usata. Il rivestimento formato sulla superficie ferrosa contiene ossidi di ferro e fosfati. Generalmente le soluzioni contengono tensioattivi per la pulizia, in questo modo le superfici oleose potrebbero essere trattate in un solo step.

- Per i substrati in zinco: la sequenza delle reazioni è analoga a quelle sopra descritta.

Fosfatazione a base di zinco

Viene usata per il trattamento di superfici di acciaio e zinco (o rivestimento di zinco su acciaio) così come su compositi di questi metalli con alluminio. Le applicazioni possono essere effettuate tramite immersione o spray. I costituenti fondamentali sono: zinco, ioni fosfati e agenti ossidanti (spesso nitrito di sodio). Il pH varia tra 2 e 3.5. Le concentrazioni variano considerevolmente; vengono usati comunemente additivi quali nitrati, fluoruri, fluoruri di silicio, ioni nichel o ioni manganese.

Fosfatazione a base di manganese

Viene fatta solo tramite immersione. Spesso viene usato come acceleratore il nitrato ferroso.

13 - Cromatazione

Viene usata per aumentare la protezione dalla corrosione su varie tipologie di substrati metallici (zinco e cadmio elettrodeposto, stagno, alluminio, magnesio e sue leghe, rame, ottone e bronzo, nichel, argento, acciaio inossidabile, ecc.). Senza questa protezione le superfici di acciaio con rivestimento elettrodeposto di zinco hanno una forte tendenza alla formazione di ossidi bianchi di zinco. Viene usata in quasi tutte le aree delle industrie dell'acciaio, ed è un passaggio fondamentale del post trattamento nella zincatura. Alla tipica cromatazione gialla sono stati affiancati nuove tipologie di cromatazione blu e nera, che aggiungono un effetto decorativo alla protezione alla corrosione.

La fosfo-cromatazione può essere effettuata usando sia il cromo esavalente che quello trivalente.

Viene usata anche nel trattamento dell'alluminio prima della verniciatura.

Gli strati hanno spessore che varia tra 0.1 e 2 μm e sono ottimi per l'adesione dei trattamenti successivi quali la verniciatura o il rivestimento di materiale sintetico. Per incrementare la protezione dalla corrosione si può applicare una successiva sigillatura.

La composizione tipica delle soluzioni usate è: acido cromico, dicromato, cloruro, fluoruri, solfati borati, nitrati e acetati, che vengono usati in differenti combinazioni e concentrazioni per produrre colori e caratteristiche superficiali differenti.

Cromatazione (CrVI)

I processi convenzionali sono tutti a base di soluzioni ossidanti acide in cui l'ossidante è il cromo esavalente. Il meccanismo di protezione si basa sulla dissoluzione del CrVI presente sulla superficie del film. La presenza di cromato inibisce l'azione corrosiva sulla superficie metallica esposta.

- Su substrati di zinco: il rivestimento avviene per reazione chimica in soluzioni acquose. Esistono diverse tipologie di processi disponibili che producono un film superficiale protettivo e decorativo con colori che variano da giallo chiaro a ottone, marrone, nero. In genere più intenso è il colore più resistente alla corrosione è il rivestimento.

- Su substrato di rame, ottone e bronzo: il trattamento passiva la superficie e fornisce lucidatura chimica della superficie stessa. Di conseguenza, i trattamenti di cromatazione sul rame e sue leghe sono usati sia come finitura ultima sia come sostituto parziale o totale della lucidatura meccanica prima della nichelatura o cromatura. La passivazione ottenuta riduce la corrosione e l'opacizzazione da solfuro.

- Su substrato di magnesio e sue leghe: il trattamento di cromatazione è l'unico metodo comune per trattare il magnesio e le sue leghe a causa della sua facilità alla corrosione. La cromatazione è spesso usata per preparare il magnesio e le sue leghe per un successivo rivestimento galvanico, e anche per proteggere il materiale durante le fasi di stoccaggio e trasporto. I due tipici metodi utilizzati sono:

- decapaggio, usato principalmente per proteggere le parti durante lo stoccaggio e il trasporto;

- trattamento di dicromatazione, che fornisce una protezione alla corrosione e favorisce le proprietà di adesione della verniciatura

Cromatazione (CrIII)

l'uso del cromo trivalente è alternativo a quello del cromo esavalente ed è quindi più accettabile sia dal punto di vista della salute che da quello dell'ambiente.

Esiste un processo senza cromo esavalente, dove i rivestimenti assumono una colorazione verde chiaro, giallo iridescente. Questo processo, effettuato con passivazione trivalente bianca senza sigillatura, fornisce una resistenza alla nebbia salina fino a 30-50 ore, ma con sigillatura arriva anche a 120-240 ore; nel caso si utilizzi passivazione gialla trivalente, la resistenza può arrivare a 120 ore, 240 ore con sigillatura. Questa passivazione può essere usata sui rivestimenti di zinco o sue leghe. Le parti così trattate devono poter essere messe in forno a 200°C per 4 ore e mantenere ancora il 90% della loro capacità di protezione dalla corrosione.

Si sta sviluppando anche la passivazione nera (senza CrVI) con risultati analoghi ai test di corrosione.

Comunque, il rivestimento più sottile, grigio oliva, che dà maggiore protezione alla corrosione può essere raggiunto solo usando i processi di conversione con cromo esavalente.

Comparando i rivestimenti di cromo trivalente ai processi a base di cromo esavalente, si può dire che:

- le prestazioni ottenute utilizzando il cromo trivalente sono comparabili a quelle del cromo esavalente per i trattamenti azzurrati e giallo iridescenti (tropicalizzati), mentre non sono ancora raggiungibili le performance ottenute dai trattamenti verde oliva, marrone e nero;
- soluzioni di passivazione fresche non richiedono un tempo di attivazione;
- il colore e la performance dei processi sono più uniformi durante tutta la vita della soluzione;
- il tempo di attività della soluzione è normalmente maggiore a quella del cromo esavalente, ed è limitata dalle impurità piuttosto che dal consumo dei composti attivi del cromo, in questo modo la quantità di soluzione da smaltire è minore;
- richiedono maggiori controlli di processo;
- potrebbero richiedere un rivestimento superficiale o una sigillatura per produrre una resistenza alla corrosione simile alla passivazione più scura del Cr VI;
- la riduzione del CrVI a CrIII non è richiesto nel trattamento delle acque.

Considerazioni ambientali: non esistono particolari considerazioni per quanto riguarda salute e sicurezza relativi al CrIII.

Le soluzioni a CrIII in genere contengono dieci volte la concentrazione di cromo usato nei bagni a cromo VI. La rimozione di zinco della zincatura è due volte quella che avviene con CrVI; il CrIII perciò potrebbe generare più rifiuti nei trattamenti delle acque di scarico.

I processi a base di CrIII con una resistenza simile alla corrosione di quella raggiunta con il CrVI usano generalmente bagni caldi con un maggiore consumo di energia.

Rivestimenti superficiali richiesti dalla cromatazione

Sia i film con CrVI che quelli con CrIII sono porosi e adsorbenti e il loro spessore è limitato. La loro azione protettiva può essere aumentata applicando un successivo film superficiale di rivestimento sia organico che inorganico o misto che funge da barriera fisica. Questi film forniscono benefici aggiuntivi: un'autocopertura, una riduzione sostanziale nella quantità di CrIII asportato dalla superficie trattata e una riduzione dei parametri di frizione.

14 - Colorazione metallica

E' possibile ottenere una vasta gamma di sfumature e colori su differenti metalli da trattamenti a caldo, immersioni chimiche o trattamenti elettrolitici. Questi processi sono usati per parti in ottone, rame e acciaio. Il sistema più comune è quello dell'immersione. I risultati dipendono dall'operazione, dai parametri di processo e dalla formula usata. Vengono usate comunemente soluzioni contenenti ioni metallici (rame, selenio, molibdeno...) in un mezzo acido a temperatura ambiente.

Considerazioni ambientali: a seconda della composizione usata, gli effluenti potrebbero essere pretrattati separatamente prima del tipico trattamento acque.

15 - Annerimento chimico - strato di ossido

Viene effettuato per immersione. Si ricorre a questa tecnica per le caratteristiche di ritenzione

dell'olio e per l'aspetto (come base per la pittura).

Considerazioni ambientali: i fumi derivati dai processi con alcali e cromo dovrebbero essere aspirati e passati allo scrubber. Gli effluenti derivanti dagli scrubber dovrebbero venire trattati nell'impianto di trattamento delle acque.

L'acqua di lavaggio potrebbe richiedere il controllo del pH, mentre alcuni materiali (composti con azoto, agenti ossidanti, solfuri) potrebbero essere soggetti a trattamenti addizionali.

16 - Brillantatura

Per l'acciaio viene impiegato acido nitrico concentrato che rende la superficie pulita; il processo forma gas nitrosi.

Rame e ottone vengono brillantati ossidando lo strato superficiale.

L'alluminio e alcune sue leghe possono subire dei processi chimici o elettrochimici di brillantatura per speciali applicazioni, quali finitura luminosa e decorativa.

L'acido fosforico viene usato nei bagni di decapaggio per i telai e le strutture delle biciclette a concentrazioni tra i 10-15%, a temperatura di 40-50°C e talvolta a 80°C.

Le superfici metalliche devono venire completamente sgrassate. Uno sgrassaggio insufficiente, infatti, può dare risultati modesti, come un attacco non uniforme o superfici macchiettate dopo la brillantatura.

Considerazioni ambientali: le soluzioni esauste potrebbero richiedere un trattamento per il basso pH e per il possibile contenuto di metalli, prima di venire smaltite. In alternativa possono venire trattate come rifiuti liquidi.

I fumi acidi, in particolare quelli contenenti NOx, potrebbero richiedere l'estrazione e il conseguente trattamento.

17 - Fresatura chimica

Viene usata per rimuovere il metallo dai pezzi per mezzo della dissoluzione in bagno acido o caustico senza fonti esterne di energia (meccanica o elettrica). Il metallo viene rimosso dalla superficie della parte immersa nel bagno a contatto con la soluzione. Le aree da non rimuovere vengono coperte con materiali protettivi quali neoprene. La velocità di dissoluzione è di circa 0.5-3 mm/h. Lo spessore rimosso è pressoché costante su tutta la superficie, ma la ruvidità creata varia a seconda del processo usato.

I processi chimici usati sono:

- per l'alluminio: soda caustica con additivi;
- per il titanio: acido fluoridrico con acido nitrico;
- per l'acciaio inossidabile: acido cloridrico con acido nitrico e fosforico.

Considerazioni ambientali: il problema principale è legato ai grandi quantitativi di fango dovuto ai metalli dissolti.

4.1.1.3. Post-trattamenti

1 - Asciugatura ad acqua calda

Finiti i trattamenti, i pezzi devono essere asciugati in fretta per evitare la formazione di macchie e la corrosione. Il metodo più semplice è l'immersione in acqua calda. I componenti vengono immersi per pochi secondi in acqua calda e poi lasciati asciugare all'aria.

Lo svantaggio principale è legato alla grande perdita di energia termica dalla superficie della vasca.

La temperatura dell'acqua deve essere controllata attentamente, non deve infatti superare i 60°C nel caso di componenti in plastica per evitarne la deformazione; mentre in quello dei componenti zincati o passivati non deve superare i 60°C per evitare la disidratazione del rivestimento e la perdita dell'effetto protettivo del film superficiale. I componenti cromati possono invece essere asciugati a temperature fino a 90°C.

Viene usata generalmente acqua deionizzata per evitare macchie.

Considerazioni ambientali: problemi di efficienza energetica.

2 - Asciugatura ad aria calda

Si effettua generalmente negli impianti a telai sulle linee automatiche. I telai vengono piazzati in un essiccatoio delle stesse dimensioni delle vasche alla fine della linea di processo. L'aria può ricircolare a temperature tra i 60-80°C. La perdita di aria rende il sistema termicamente inefficiente.

Considerazioni ambientali: esiste un problema legato all'efficienza energetica se l'aria non è effettivamente conservata e mantenuta in ricircolo continuo.

3 - Asciugatura usando lame d'aria

Si sta diffondendo l'uso di mezzi di precisione quali ugelli o lame di aria rispetto a essiccatoi per la loro maggiore precisione.

Per descrizione e considerazioni si rimanda a quanto scritto nel punto 8 del pretrattamento.

4.1.2. Aspetti ambientali

4.1.2.1. I consumi

I fattori ambientalmente significativi per gli impianti di trattamento superficiale sono le emissioni di inquinanti in acqua, la produzione di rifiuti pericolosi, il consumo di energia e acqua e l'efficienza nell'uso di materia prima. Le emissioni in aria sono di minore importanza.

Il consumo delle materie prime e le emissioni inquinanti prodotte da queste industrie sono influenzate da fattori diversi; ma per la grande varietà degli impianti impiegati risulta difficile produrre dati statistici comparabili. La scelta dell'impiantistica dipende da un ampio numero di parametri operativi, tra cui i più importanti sono:

- substrati da trattare;
- forma del pezzo;
- tecnologia di trasporto impiegato nel trattamento;

- tecnologia di pretrattamento;
- programma di rivestimento;
- selezione dei rivestimenti;
- sistema di post-trattamento;
- tecnologia di lavaggio;
- tecnologia di purificazione delle acque e fumi di scarico.

Energia

L'elettricità viene consumata nelle reazioni elettrolitiche ed elettrochimiche, per i macchinari (pompe, motori...), per il riscaldamento delle vasche e dello stabilimento, per asciugare i pezzi, per l'illuminazione, per estrarre i fumi, per il sistema di refrigeramento, ecc.

Si ha perdita di energia:

- quando l'elettricità viene trasformata da alto a basso voltaggio;
- come perdita di calore, quando l'elettricità passa attraverso le soluzioni (alcuni processi chimici sono meno efficienti di altri);
- per evaporazione e calore radiante dagli impianti.

Viene usata elettricità per i processi elettrochimici, per i processi di raffreddamento e di estrazione dei fumi; possono essere usati gas, carbone, olio o elettricità a seconda della disponibilità e dei costi per il riscaldamento.

La perdita di energia dalla superficie delle soluzioni scaldate è in relazione alla temperatura di processo, e la perdita è maggiore quando c'è agitazione del liquido e estrazione dell'aria.

Acqua

La quantità e qualità dell'acqua è critica per questo tipo di industria. Può essere usata per il raffreddamento, per i lavaggi che si fanno tra una fase e l'altra di processo, per prevenire la contaminazione delle soluzioni dei processi successivi, per fermare la reazione di processo o evitare le macchie e gli aloni sui pezzi. La qualità dell'acqua utilizzata dipende dall'uso che se ne deve fare, si possono infatti usare fonti diverse per fini differenti.

L'acqua viene usata direttamente per il lavaggio, o riutilizzata con il sistema a ricircolo. Acqua di minore qualità può essere utilizzata per rifornire le perdite dovute all'evaporazione dalle vasche di processo e per la pulizia delle apparecchiature di filtrazione e di scambio di calore.

Il range dei valori di riferimento per gli scarichi idrici della linea di processo che usano una combinazione di migliori tecnologie disponibili, per la minimizzazione dell'uso dell'acqua è di 3-20 l/m² per ogni fase di lavaggio (vedi Final Draft 5.1.5.4).

Materiali

Includono gli elementi chimici usati nei processi, gli additivi, ecc.

La perdita dei materiali è soprattutto causa del drag-out, ma anche delle perdite e prelievi per la

pulizia e la manutenzione.

In genere l'efficienza dei materiali è bassa, tranne quando intervengono fattori di costo (materiali preziosi es. oro) o di controllo dovuti ad aspetti legislativi (es. cadmio).

4.1.2.2. Acque di scarico

- Nella tabella seguente vengono evidenziati alcuni dei valori limite prescritti per le acque di scarico in alcuni Stati europei (in grassetto valori minimi e massimi).

Tab. 4 - Valori limite prescritti in alcuni Stati per le acque di scarico (mg/l): omissis.

Il limite inteso come CN libero negli altri paesi è per l'Italia CN totale.

Come si può vedere dalla tab. 4 i valori limite di emissione italiani si connotano per essere:

- I più restrittivi in assoluto per i metalli più rilevanti per il settore: Alluminio, Rame, Ferro, Piombo, Zinco, oltre che per NO₂, Mercurio, Fluoro;

- tra i più restrittivi per CrVI, Cr tot, COD, Cadmio.

Inoltre l'Italia è l'unico paese a limitare Solfati Cloruri Boro e Tensioattivi. In Italia esistono alcune aree in cui i limiti sono ancora più restrittivi (es. bacino scolante nella Laguna di Venezia, che possiede delle leggi di tutela specifiche).

Questa particolarità costituisce quella che è stata definita «eccezione Italia», che entra in gioco come fattore limitante dell'applicazione nel nostro paese di parecchie MTD.

In particolare sulle possibilità di riduzione dell'utilizzo delle risorse idriche, sulle possibilità di chiusura del ciclo, su alcune tecniche innovative di sostituzione di sostanze pericolose con altre meno impattanti sull'ambiente, ecc...

Ad esempio la tecnica di Cromatura Trivalente ai Solfati esente da Cloro si basa su una matrice salina di Solfati e di Boro. Le installazioni di cromatura decorativa, avendo soluzioni di nichel (che contengono solfati e boro), saranno limitate ulteriormente nell'applicazione della nuova tecnica dalla indepurabilità del Boro e dei Solfati.

In relazione a tali problematiche potranno essere individuate, attraverso strumenti di programmazione negoziata Stato-regione, le azioni amministrative e le soluzioni tecniche da inserire nell'atto autorizzativo, quali, ad esempio, la riduzione dell'impiego di sostanze pericolose e il ricorso al riutilizzo, che assicurino il raggiungimento degli standard di qualità ambientali di cui al decreto n. 367/2003, fermo restando quanto stabilito, all'articolo 1, comma 9 del decreto medesimo.

I valori riportati per l'Inghilterra e il Galles sono stati forniti dall'Environment Agency for England and Wales, e sono valori di riferimento standard che ci si aspetta siano raggiungibili con l'uso delle MTD.

4.1.2.3. Emissioni in atmosfera

Le emissioni in atmosfera non rappresentano l'impatto ambientale di maggior rilevanza del settore.

4.1.2.4. Rumore

Esistono limiti per il rumore interno prescritti dalla normativa vigente.

Non vi sono problematiche specifiche per l'impatto esterno.

4.1.2.5. Rifiuti

Per la maggior parte degli impianti, i fanghi o i residui solidi, derivanti dalla concentrazione dei solidi prodotti negli impianti di trattamento acque, rappresentano il tipo di rifiuto di maggior entità. Contengono acqua al 60-80%, a seconda della pressione massima di filtrazione e dalla composizione dei fanghi stessi; in genere i fanghi con idrossido di alluminio derivanti dall'anodizzazione hanno un contenuto di acqua non inferiore al 75%. L'aggiunta di agenti flocculanti può agevolare l'estrazione dell'acqua. Con questo contenuto di acqua, il residuo solido assume una apparenza asciutta e friabile. I fanghi contengono piccole quantità di sali insolubili inorganici, composti organici e metalli rimossi (dissolti) dalla superficie dei pezzi o dal substrato e prodotti chimici derivanti dai processi di trattamento.

I metalli dissolti in genere precipitano come idrossidi (inclusi gli idrossidi e gli ossidi di Fe^{2+} e Fe^{3+} dissolti dai substrati di acciaio) o come allumina (l'alluminio dissolto dai substrati nei processi di anodizzazione). I rifiuti derivanti dal processo di fosfatazione sono costituiti principalmente da ferro e manganese o fosfato di zinco. Il fango usualmente viene considerato come rifiuto pericoloso (92,EC,1991, 100,EC,2000) e richiede una gestione idonea e secondo la normativa (93,EC,2000, 103,EC,1991).

Il residuo solido può venire sottoposto a processi di «disidratazione» per diminuire il quantitativo di acqua e ridurre così i costi di trasporto e smaltimento. Diventa di aspetto polveroso quando il contenuto di acqua è minore del 40%.

Il quantitativo di fanghi prodotti dipende sia dalle condizioni dei pezzi sia dagli specifici fattori di processo durante il processo di elettrodeposizione. I fattori principali sono:

- input di inquinanti;
- erosione degli ossidi di metallo dalla superficie dei pezzi;
- drag-out della soluzione di processo;
- conversione dagli strati di metallo;
- durata di servizio delle soluzioni di processo.

Dall'esperienza sulla quantità di metallo usata negli impianti di trattamento superficiale della Germania e il drag-out avvenuto, si può stimare il quantitativo di fanghi prodotti. Considerando un uso annuale di 20000 t/anno come base di metallo, con un drag-out del 20%, si ha una perdita di metallo pari a 4000 t. Assumendo che i metalli sono presenti come solfati e precipitano per mezzo della classica precipitazione con calce:

$M^{2+} + Ca(OH)_2 \rightarrow M(OH)_2 + CaSO_4$ (dove M rappresenta il metallo) e presupponendo che il contenuto di acqua del fango sia del 70% e il rapporto metallo/fango sia circa 1:10, si ha che per ogni tonnellata di metallo perso si producono 10 tonnellate di fango; di conseguenza in Germania vengono generate 40000 t di fango dalla perdita di metalli non ferrosi.

Uno studio sui consumi e sulle emissioni nel periodo 1998-2000 è stata condotta in 13 impianti di nichelatura in Italia. Tutti gli impianti producevano residui solidi da «filtro a pressione». Il contenuto di acqua è stato determinato in circa il 70%, il contenuto di nichel nei fanghi è tra i 1800 e i 42000 mg/Kg; il fattore di emissione (nichel nei fanghi/nichel totale usato) varia tra i 40

e 80 g/Kg (4-8%). Questo porta a un risultato appena minore di quello calcolato in Germania di 1:10 di metallo/fango.

Bisogna anche tenere conto della quantità di metallo derivante dai processi di decapaggio precedenti la deposizione. In questo caso è difficile fare una stima poiché sono sconosciute le condizioni dei pezzi da trattare, che rappresentano un fattore importante.

Viste queste incertezze si può solo fare una stima della quantità totale di fanghi prodotti. Per la Germania un valore realistico per tutti gli impianti galvanici si aggira attorno a 70000-80000 t/anno. Al momento in Germania il 30% dei fanghi viene riutilizzato come materia prima secondaria nelle industrie di metalli non ferrosi. La Germania è l'unico stato membro ad essere dotato di un impianto di recupero dei fanghi derivanti dai depuratori con una capacità massima stimata in 50.000 ton/anno.

In alcuni casi le soluzioni esauste vengono direttamente trattate come rifiuti liquidi. Possono essere riportate al produttore per riciclarle o smaltite fuori sito come rifiuti liquidi pericolosi, questo è per esempio il caso delle soluzioni di processo contenenti cadmio, cianuri, agenti complessi, ecc.

4.2. Migliori tecniche e tecnologie nel settore galvanico

Le tecniche e i livelli (o range) di consumo e/o emissioni associati presentati nel seguente capitolo sono stati valutati attraverso un processo che ha seguito i seguenti passi:

1. identificazione dei problemi chiave del settore in esame; in relazione con:

sistema di gestione e costruzione del sito;

utilizzo di acqua e materie prime;

emissioni;

sostituzione di sostanze pericolose;

uso di energia;

contaminazione del sito al momento della dismissione.

2. esame delle principali tecniche;

3. identificazione dei migliori livelli di performance ambientale, sulla base dei dati relativi all'Unione Europea e nel mondo;

4. esame delle condizioni in cui questi livelli di performance vengono ottenuti (costi, effetti, driving force implicate nell'implementazione delle tecniche).

Sulla base di questa valutazione, sono presentati in questo capitolo le tecniche e dove possibile i livelli di consumo e di emissione, che sono da ritenersi appropriati all'intero settore e in molti casi riflettono la reale performance di alcune installazioni. Dove i livelli di consumo e emissione associati con le Migliori Tecniche Disponibili sono presentati, questi rappresentano la performance ambientale che potrebbe essere anticipata come risultato dell'applicazione della data tecnica. In ogni modo, non sono né livelli di consumo né livelli limite di emissione, né così debbono essere intesi. In alcuni casi può essere tecnicamente possibile raggiungere livelli di consumo o emissione migliori, ma per fattori di costo o di effetti incrociati esse possono non essere considerate MTD per il settore.

I livelli di emissione e consumo associati alle MTD debbono essere considerati congiuntamente con alcune specifiche condizioni (es.: averaging periods).

Il costo attuale per applicare una tecnica dipende fortemente dalle concrete situazioni (tasse, tariffe, installazione specifica e sue caratteristiche tecniche, limiti ambientali previsti nel territorio specifico).

Le MTD vengono usate quale punto di riferimento per giudicare le performance di una installazione esistente o per giudicare le proposte per una nuova installazione. In questo modo, saranno di aiuto nella determinazione di condizioni appropriate (basate sulle MTD) per le installazioni o nella definizione di regole generali vincolanti secondo l'articolo 9, punto 8 della Direttiva 96/61/CE. Si può pensare che le nuove installazioni possano essere progettate per ottenere livelli di performance migliori di quelle qui indicate. Si deve pure considerare che le installazioni esistenti potranno muoversi attraverso i livelli delle MTD, o fare meglio, tenendo però conto della fattibilità tecnica ed economica in ciascun caso concreto.

I documenti di riferimento delle MTD non rappresentano uno standard legalmente vincolante, sono intesi come linee guida per l'industria, gli Stati Membri e il pubblico, sui livelli di consumo e emissioni raggiungibili usando tecniche specifiche. I valori limite appropriati per ogni caso specifico necessiteranno di essere determinati tenendo conto degli obiettivi/scopi della direttiva IPPC e delle considerazioni locali.

Le MTD sono applicabili agli impianti nuovi e esistenti, salvo diverse indicazioni. La realizzazione/possibilità/fattibilità di implementare una tecnica, è comunque anche guidata da altri fattori, come la maggiore incidenza dei costi per gli impianti più piccoli, i limiti di certe tecniche, la disponibilità di spazio e le infrastrutture presenti nel sito.

Bisogna considerare tutti i fattori quando si usa questo documento a livello locale includendo anche considerazioni sul tipo di trattamento, età dell'installazione, effettivo impatto ambientale, limiti di legge ecc.

Bisogna tenere a mente che per una particolare installazione abbassare un livello di emissione può non essere una MTD; si devono infatti considerare i costi, gli effetti incrociati e l'antagonismo tra MTD diverse (due MTD possono infatti confliggere tra loro). Per questi motivi una installazione non può operare con tutti i parametri ai minimi livelli in tutti i ranges fissati.

4.2.1. MTD di carattere generale

4.2.1.1. Tecniche di gestione

Ci sono numerose tecniche relative al continuo miglioramento delle performance ambientali; sono intimamente connesse con la buona pratica nel campo della progettazione, della costruzione, del funzionamento e del mantenimento dell'installazione per un grado ottimale di efficienza. Queste tecniche forniscono la struttura per assicurare l'identificazione, l'adozione e l'aderenza alle opzioni delle MTD, che restano importanti per migliorare le emissioni ambientali; infatti, spesso, la gestione, la manutenzione e lo stoccaggio possono prevenire le emissioni.

Una serie di tecniche di gestione vengono considerate come MTD. Lo scopo e la natura del sistema generalmente vengono relazionati alla natura, scala e complessità dell'installazione e range di emissioni/impatti ambientali prodotte.

Gestione ambientale

È MTD implementare e aderire a un sistema di gestione ambientale (SGA); ciò implica:

- definire una politica ambientale;
- pianificare e stabilire le procedure necessarie;
- implementare le procedure (facendo particolare attenzione a: struttura e responsabilità, formazione, consapevolezza, competenza, comunicazione, coinvolgimento degli operai, documentazione, controlli, programmi di manutenzione, preparazione e responsabilità in caso di emergenza, conformità alla legislazione ambientale);
- controllare le performance e prevedere azioni correttive (facendo particolare attenzione a: monitoraggio e misure, azioni correttive e preventive, conservazione dei dati, auditing interno, se possibile indipendente);
- revisione da parte del management.

sarebbe consigliato:

- avere un sistema di gestione ambientale e le procedure di controllo esaminate e validate da un ente di certificazione esterno accreditato o un auditor esterno;
- preparare e pubblicare un rapporto ambientale descrivendo tutti gli aspetti ambientalmente importanti dell'installazione, permettendo una comparazione anno per anno degli obiettivi, prestazioni, con benchmark appropriati per il settore;
- implementare e aderire a un sistema volontario internazionalmente riconosciuto, quali ISO 14001/96 ed EMAS.

È importante anche tenere conto di:

- impatti ambientali derivanti dall'eventuale dismissione dell'installazione fin dalla fase di progettazione dell'impianto;
- sviluppo e uso di tecnologie più pulite;
- benchmarking di settore, dove possibile, includendo efficienza energetica, consumo di energia consumo e conservazione di acqua, scelta ed utilizzo di materia prima, emissione in aria, scarichi, produzione di rifiuti....

Manutenzione e stoccaggio

È MTD implementare programmi di manutenzione e stoccaggio, che comportano anche formazione dei lavoratori e azioni preventive per minimizzare i rischi ambientali specifici del settore.

Minimizzare gli effetti della rilavorazione

È MTD minimizzare gli impatti ambientali dovuti alla rilavorazione attraverso un sistema di gestione che richieda regolare rivalutazione delle specifiche di processo e del controllo di qualità fatto assieme dal cliente e dall'operatore. Questo può esser fatto:

- assicurandosi che le specifiche siano corrette e aggiornate, compatibili con la legislazione, applicabili, possibili da ottenere, misurabili;
- se cliente e produttore discutono insieme di ogni cambiamento proposto in entrambi i processi e sistemi prima dell'implementazione;

- formando/insegnando agli operatori/lavoratori a usare il sistema;
- assicurandosi che i clienti siano consapevoli delle limitazioni del processo e dei risultati ottenibili.

Benchmarking

È MTD stabilire dei benchmarks o valori di riferimento (interni o esterni) per monitorare le performance degli impianti. Le aree essenziali per il benchmarking sono l'uso di energia, di acqua e di materie prime. Il periodo, la frequenza e il dettaglio della registrazione dei dati devono essere adeguati alla dimensione del processo e all'importanza della misura.

È MTD cercare continuamente di migliorare l'uso degli inputs rispetto ai benchmarks. Un buon sistema di azione include:

- l'identificazione di personale responsabile della valutazione e dell'analisi dei dati;
- azioni per allertare gli operatori rapidamente al variare delle normali performance;
- analisi delle motivazioni delle variazioni avvenute, ecc.

Ottimizzazione e controllo della produzione

È MTD calcolare input e output che teoricamente si possono ottenere con diverse opzioni di «lavorazione» confrontandoli con le rese che si ottengono con la metodologia in uso, per ottimizzare le singole attività e i processi in linea. I calcoli necessari possono essere fatti manualmente o più semplicemente con dei software adeguati.

È MTD usare, ove possibile, il controllo in tempo reale della produzione e l'ottimizzazione nei processi in linea, mediante l'uso di sistemi di controllo digitali che raccolgono i dati e reagiscono per mantenere i valori di processo nei limiti predeterminati in tempo reale.

4.2.1.2. Progettazione, costruzione e funzionamento delle installazioni

Implementazione di piani di azione

Nel settore della progettazione, della costruzione e del funzionamento di una installazione è considerata MTD un approccio orientato a prevenire l'inquinamento, da compiersi identificando le sostanze pericolose e il loro pathways, classificando i potenziali pericoli ed implementando un piano di azione di prevenzione in tre fasi:

- prima fase:
 - sufficiente dimensionamento dell'area;
 - pavimentazione delle aree a rischio con materiali appropriati;
 - assicurare la stabilità delle linee di processo e dei componenti (anche delle strumentazioni di uso non comune o temporaneo).
- seconda fase:
 - assicurarsi che le taniche di stoccaggio di materiali/sostanze pericolose abbiano un doppio rivestimento o siano all'interno di aree pavimentate;

- assicurarsi che le vasche nelle linee di processo siano all'interno di aree pavimentate;
- dove le soluzioni vengono pompate tra vasche, assicurarsi che le vasche di contenimento che ricevono siano sufficientemente grandi per la quantità che ricevono;
- assicurarsi che ci sia o un sistema di identificazione degli sversamenti o un programma di controllo.
- terza fase:
- ispezioni regolari e programmi di controllo;
- piani di emergenza per i potenziali incidenti adeguati alla dimensione e localizzazione del sito, procedure di emergenza per la sversamenti di olii o sostanze chimiche, ispezioni delle cisterne e vasche, linee guida per la gestione dei rifiuti con riferimento anche al controllo delle sversamenti, identificazione delle apparecchiature in funzione e utilizzate, formazione del personale sulle tematiche ambientali, identificazione dei ruoli e delle responsabilità delle persone coinvolte nelle procedure da attuarsi in caso di incidenti.

Stoccaggio delle sostanze chimiche e dei componenti

Oltre alle indicazioni generali riportate nel documento sullo stoccaggio (23,EIPPCB,2002), per il settore sono MTD:

- evitare che si formi gas di cianuro libero stoccando acidi e cianuri separatamente;
- stoccare acidi e alcali separatamente;
- ridurre il rischio di incendi stoccando sostanze chimiche infiammabili e agenti ossidanti separatamente;
- ridurre il rischio di incendi stoccando in ambienti asciutti le sostanze chimiche, che sono spontaneamente combustibili in ambienti umidi, e separatamente dagli agenti ossidanti.

Segnalare la zona dello stoccaggio di queste sostanze per evitare che si usi l'acqua nel caso di spegnimento di incendi;

- evitare l'inquinamento di suolo e acqua dalla perdita di sostanze chimiche;
- evitare o prevenire la corrosione delle vasche di stoccaggio, delle condutture, del sistema di distribuzione, del sistema di aspirazione.

E' MTD per prevenire la degradazione dei substrati/componenti di metallo in stoccaggio:

- ridurre il tempo di stoccaggio;
- controllare la composizione corrosiva dell'aria di stoccaggio controllando l'umidità, la temperatura e la composizione;
- usare o un rivestimento o un imballaggio anti corrosivo.

4.2.1.3. Agitazione delle soluzioni di processo

È MTD procedere all'agitazione delle soluzioni di processo per assicurare il ricambio della soluzione all'interfaccia; questo può ottenersi con:

- turbolenza idraulica;
- agitazione meccanica dei pezzi da trattare;
- sistemi di agitazione ad aria a bassa pressione in caso di:
 - soluzioni dove l'aria, aiuta il raffreddamento per evaporazione, specialmente quando usato con recupero di materiale;
- anodizzazione;
- altri processi che richiedono alta turbolenza per ottenere una buona qualità;
- soluzioni che richiedono ossidazione degli additivi;
- dove è necessario rimuovere il gas reattivo (come idrogeno).

Non è MTD usare sistemi di agitazione ad aria a bassa pressione con:

- soluzioni calde dove l'effetto di raffreddamento dovuto all'evaporazione aumenta la domanda di energia
- soluzioni con cianuro, poiché aumenta la formazione di carbonato
- soluzione contenenti sostanze volatili per le quali l'insufflazione possa provocare una perdita delle stesse nelle emissioni in aria (vedi Final Draft 5.1.10)

Non è mai MTD l'uso di sistemi di agitazione mediante aria ad alta pressione, per il grande consumo di energia.

4.2.1.4. Consumo delle risorse primarie (Inputs)

È MTD fare benchmarking.

Elettricità (alto voltaggio e alta domanda di corrente)

Per ridurre il consumo di energia è MTD:

- minimizzare la perdita di energia reattiva per tutte e tre le fasi richieste, verificando a intervalli annuali che il $\cos \phi$ tra il voltaggio e il picco di corrente sia sempre sopra 0.95
- ridurre la caduta di tensione tra i conduttori e i connettori minimizzando la distanza tra i raddrizzatori e gli anodi (rullo conduttore in sistema in continuo - coil coating). L'installazione di raddrizzatori in prossimità degli anodi non è sempre realizzabile; inoltre i raddrizzatori potrebbero essere soggetti a corrosione e/o alta manutenzione. Possono altrimenti essere utilizzate barre con sezione più larga
- tenere le barre di conduzione più corte possibili con sezione sufficiente ad evitare il loro surriscaldamento, eventualmente provvedere con idonei sistemi di raffreddamento
- evitare l'alimentazione degli anodi in serie, non facendo ponte tra uno e l'altro
- effettuare regolare manutenzione ai raddrizzatori e alle barre
- installare moderni raddrizzatori con un miglior fattore di conversione rispetto a quelli di

vecchio tipo

- aumentare la conduttività delle soluzioni di processo con gli additivi e il mantenimento delle soluzioni

- usare forme di onda modificate (pulsanti ...) per migliorare il deposito di metallo, dove la tecnologia esiste

Energia termica

Per le differenti tecniche di riscaldamento usualmente utilizzate si veda l'apposita sezione 4.4.2 del Final Draft. È importante sottolineare che quando si usano resistenze elettriche ad immersione o metodi di riscaldamento diretto applicati alla vasca, è MTD prevenire gli incendi monitorando la vasca manualmente o automaticamente per assicurarsi che il liquido non si asciughi e che in tal modo la resistenza non provochi un incendio del rivestimento della vasca.

Riduzione delle perdite di calore

È MTD ridurre le perdite di calore, operando come segue:

- cercando opportunità per il recupero del calore;

- riducendo la portata d'aria estratta dalle soluzioni riscaldate, ove serve;

- ottimizzare la composizione delle soluzioni di processo e il range di temperatura di lavoro. Monitorare la temperatura di processo e controllare che sia all'interno dei range designati

- isolare le vasche:

- usando un doppio rivestimento;

- usando vasche pre-isolate;

- applicando delle coibentazioni.

- isolare le superfici delle vasche a più alta temperatura, usando isolanti flottanti come sfere o esagoni, laddove questo è possibile. Evitare questa tecnica:

- dove i pezzi sui telai sono piccoli/leggeri e possano venire sganciati dagli elementi usati per isolare;

- dove i pezzi sono troppo larghi e possano intrappolare o fare uscire dalla vasca gli elementi flottanti;

- dove gli elementi flottanti possano interferire con il trattamento

- negli impianti a rotobarile

Non è MTD usare l'agitazione dell'aria in soluzioni di processo calde dove l'evaporazione causa l'incremento della domanda di energia.

Raffreddamento

E' MTD:

- prevenire il sovra-raffreddamento ottimizzando la composizione della soluzione di processo e il range di temperatura a cui lavorare. Monitorare la temperatura di processo e controllare che sia all'interno dei range designati;
- usare sistemi di raffreddamento chiusi, qualora si installi un nuovo sistema di raffreddamento o se ne sostituisca uno esistente;
- rimuovere l'eccesso di energia dalle soluzioni di processo per evaporazione dove:
- c'è una necessità di ridurre il volume della soluzione per il make-up;
- l'evaporazione può essere combinata con sistemi di lavaggio in cascata o sistemi di lavaggio con riduzione di acqua per minimizzare l'utilizzo dell'acqua e dei materiali del processo;
- preferire l'installazione di un sistema di evaporazione rispetto a uno di raffreddamento laddove il bilancio energetico stimato richieda minore energia per indurre un'evaporazione forzata rispetto a quella necessaria per un sistema di raffreddamento tradizionale, il processo chimico deve essere stabile.

È MTD progettare, posizionare, mantenere sistemi di raffreddamento aperti per prevenire la formazione e la trasmissione della legionella.

Non è MTD usare acqua corrente nei sistemi di raffreddamento a meno che l'acqua venga riutilizzata o le risorse idriche locali lo permettano.

4.2.1.5. Minimizzazione dell'acqua e del materiale di scarto

In questo settore, la maggior parte della perdita delle materie prime avviene nelle acque di scarico, per cui la minimizzazione delle acque e delle materie prime verranno trattate insieme.

Minimizzazione di acqua di processo

Le MTD per minimizzare l'utilizzo di acqua sono:

- monitorare tutti gli utilizzi dell'acqua e delle materie prime nelle installazioni, registrare le informazioni con base regolare (giorno/ora/...) a seconda del tipo di utilizzo e delle informazioni di controllo richieste. Queste informazioni sono usate per il benchmarking e per il sistema di gestione ambientale;
- trattare, usare e riciclare l'acqua a seconda della qualità richiesta dai sistemi di utilizzo e delle attività a valle;
- evitare la necessità di lavaggio tra fasi sequenziali compatibili.

Riduzione del drag-in

Per le nuove linee o le «estensioni» delle linee per ridurre il drag-in dell'acqua in eccesso dai lavaggi precedenti è MTD utilizzare una vasca eco-rinse. L'eccesso di particolato può essere controllato mediante vari sistemi di filtraggio.

L'eco-rinse non può essere usato:

- qualora causi problemi al trattamento successivo;
- negli impianti a giostra, nel coil coating o reel-to reel line;

- attacco chimico o sgrassatura;
- nelle linee di nichelatura, per problemi di qualità;
- nei procedimenti di anodizzazione.

Riduzione del drag-out

E' considerata MTD l'uso di tecniche di riduzione del drag-out, quali quelle descritte in §5.1.2; con le seguenti eccezioni:

- dove non è necessario per via dell'applicazione di MTD alternative;
- dove l'utilizzo di sostanze chimiche nelle attività in sequenza è compatibile
- dopo un eco-rinse
- dove la reazione superficiale richiede un rapido bloccaggio mediante diluizione come:
 - passivazione del cromo esavalente;
 - decapaggio, lucidatura, sigillatura dell'alluminio, magnesio e loro leghe;
 - zincatura;
 - decapaggio;
 - pre-dip per attivazione di materie plastiche;
 - attivazione prima della cromatura;
 - colour lightening dopo la zincatura alcalina;
- durante tempo di drenaggio, dove un ritardo può causare la de-attivazione o il danneggiamento della superficie tra due trattamenti, come tra la nichelatura seguita da cromatura.

Riduzione della viscosità

Le MTD per ridurre la viscosità delle soluzioni di processo sono:

- ridurre la concentrazione delle sostanze chimiche o usare i processi a bassa concentrazione;
- aggiungere tensioattivi;
- assicurarsi che il processo chimico non superi i valori ottimali;
- ottimizzare la temperatura a seconda della gamma di processi e della conduttività richiesta.

Lavaggio

È MTD ridurre il consumo di acqua usando risciacqui multipli

Il valore di riferimento per l'utilizzo di acqua negli stadi di risciacquo ottimizzati mediante MTD va da 3 a 20 l/m² per stadio. Il valore succitato risentirà di molte variabili (forma del pezzo e sua

attitudine allo scodellamento, rugosità della superficie del pezzo da trattare, trattamento eseguito sul pezzo prima del lavaggio, ...).

Le tecniche spray sono tra quelle maggiormente usate.

Per i circuiti stampati in genere il range è intorno a 20-25 l/m² per stadio o anche superiore, una maggiore riduzione di volume non è possibile a causa dell'alta qualità del prodotto richiesta.

Ci sono delle tecniche per recuperare materiali di processo facendo rientrare l'acqua dei primi risciacqui nelle soluzioni di processo.

Il raggiungimento del sopra citato limite inferiore può essere limitato per motivi ambientali dai limiti imposti nelle acque di scarico alla concentrazione di:

- boro;
- fluoruri;
- solfati;
- cloruri.

L'incremento del costo energetico per trattare queste sostanze supera di gran lunga il risparmio dato dalla riduzione dello scarico d'acqua.

Non si ricorre alla riduzione del consumo di acqua tramite risciacqui multipli:

- dove la reazione sulla superficie richiede un bloccaggio rapido mediante diluizione;
- passivazione col cromo esavalente;
- decapaggio, lucidatura, sigillatura dell'alluminio, magnesio e loro leghe;
- zincatura;
- decapaggio;
- pre-dip per attivazione di materie plastiche;
- attivazione prima della cromatura;
- colour lightening dopo la zincatura alcalina.
- dove ci può essere una perdita di qualità.

4.2.1.6. Recupero dei materiali e gestione degli scarti

Per il recupero dei materiali e la gestione degli scarti le MTD sono:

- prevenzione;
- riduzione;
- riutilizzo;

- riciclaggio e recupero;

di questi la prevenzione e la riduzione delle perdite di materie prime sono prioritarie. La perdita di metalli e altri elementi può essere molto ridotta usando MTD nel processo di produzione.

Un punto chiave sono i fanghi contenenti metalli. Questi possono essere recuperati fuori produzione con alcune limitazioni:

- solo i metalli possono essere recuperati
- il livello di recupero dipende dal valore di mercato dei metalli da recuperare
- non è possibile trovare impianti di trattamento fanghi in tutti i Paesi Membri

I livelli indicativi di efficienza di processo con cui fare riferimento sono riportati nella tabella sottostante.

Processo	% di efficienza dei materiali
Zincatura	70% con passivazione (tutti i processi) 80% senza passivazione (tutti i processi) 95% per processi in continuo
Nichelatura elettrolitica (closing the loop)	95%
Nichelatura elettrolitica (ciclo non chiuso)	80 - 85%
Ramatura (processi con cianuro)	95%
Ramatura (ciclo non chiuso)	95%
Cromatura con Cr VI (closing the loop)	95%
Cromatura con Cr VI (ciclo non chiuso)	80 - 90%
Rivestimento con metalli preziosi	98%
Cadmiatura	99%

Tabella 5 - Percentuale di efficienza nell'utilizzo dei metalli

Prevenzione e riduzione

Le MTD per prevenire la perdita di metalli e materie prime (sia metalliche che non metalliche) si ottengono riducendo e gestendo il drag-out, aumentando il recupero del drag-out, includendo scambiatori ionici, membrane, evaporazione ed altre tecniche per concentrare e riusare il drag-out e l'acqua di risciacquo riciclata.

Le MTD per prevenire la perdita di materie prime dovute al sovradosaggio si ottengono monitorando le concentrazioni di sostanze, registrando e confrontando gli utilizzi delle stesse, fornendo ai tecnici responsabili i dati per ottimizzare le soluzioni di processo. Questo di solito viene fatto mediante analisi statistica e dosaggio automatico.

Riutilizzo

Ci sono MTD per recuperare i metalli come materiali anodici in combinazione con il recupero delle soluzioni di drag-out. Il riutilizzo può essere raggiunto mediante la riduzione dell'acqua e il recupero della stessa per successive fasi di risciacquo.

Recupero dei materiali - closing the loop

E' MTD cercare di recuperare i materiali dai lavaggi/risciacqui se è possibile riutilizzarli nel processo. In generale il ciclo chiuso non può essere raggiunto, per tale motivo è stata cassata la definizione inglese «closed loop» sostituendola con la più flessibile definizione «Closing the loop».

Closing the loop significa quindi cercare di chiudere il ciclo applicando determinate tecniche operando su una data fase del processo.

Le limitazioni alla chiusura del ciclo di una fase di processo possono discendere da:

- limiti massimi di concentrazione cui deve sottostare la soluzione operativa (nella valutazione tecnico-economica si dovrà considerare che parte del materiale recuperato non potrà essere riavviato al processo potendo diventare un rifiuto se non reimpiegabile da altri operatori)
- limiti derivanti dall'eccessivo impiego di risorse ed energie necessarie per rendere riutilizzabile nel processo quanto recuperato; ricomprendendo nel calcolo costi/benefici non solo e non tanto gli elementi diretti di costo ed il valore del materiale recuperato, ma anche i benefici in termini di minor produzione di rifiuti ed i minori costi di depurazione chimico-fisica consentiti dalla MTD
- limiti di applicabilità continua nel tempo della tecnica (lunghezza del periodo di fermo tecnico per manutenzione del macchinario, raggiungimento delle concentrazioni massime consentite nel processo,...) per tale motivo è sempre opportuna la presenza di un impianto chimico-fisico di depurazione tradizionale a valle.

Closing the loop per i processi chimici può essere raggiunto mediante una intelligente combinazione delle seguenti tecniche: risciacquo in cascata, scambio ionico, tecniche a membrana, evaporazione.

Closing the loop è una definizione che sottintende che non esiste ancora una tecnica a «scarico zero». Possono infatti essere prodotti rifiuti più concentrati e più difficilmente trattabili, vapori o gas esausti, ecc... Inoltre la corretta applicazione di una MTD ad una certa fase di processo lascia intendere che vi saranno comunque scarichi derivanti da altre fasi del ciclo visto nel suo complesso. Si dovrà quindi anche valutare gli influssi sui restanti scarichi e sulla loro depurazione della applicazione di una data MTD in quanto non è stabilito a priori che l'effetto della eliminazione nel refluo di una certa sostanza sia sempre positivo per la prestazione dell'impianto nella sua globalità.

Closing the loop può ottimizzare il livello di utilizzo delle materie prime, ed in particolare può:

- ridurre l'uso di materie prime e acqua;
- raggiungere bassi livelli di emissione essendo una tecnica di trattamento point-source;
- ridurre la necessità del trattamento end of pipe dell'acqua di scarico;
- ridurre l'utilizzo complessivo di energia se in congiunzione con l'utilizzo di evaporatori al posto di sistemi di raffreddamento;
- ridurre l'utilizzo di sostanze chimiche per trattare e recuperare i materiali le quali a loro volta

finirebbero nell'acqua di scarico;

- ridurre la perdita di materiale stabili come PFOS, dove usati.

Closing the loop è stato impiegato con successo per trattamenti su alcuni substrati come:

- metalli preziosi;
- cadmio;
- nichelatura in rotobarile;
- ramatura, nichelatura e cromatura esavalente per scopi decorativi;
- cromatura a spessore.

Riciclaggio e recupero

Le MTD per riciclaggio e recupero sono:

- identificare e isolare i materiali di scarto e acque di scarto nel singolo stadio di processo per facilitarne il recupero o riutilizzo;
- recuperare o riciclare i metalli dall'acqua di scarto;
- riutilizzare i materiali al di fuori del processo dove la qualità e la quantità lo permettano;
- recuperare i materiali al di fuori del processo.

L'efficienza complessiva può essere incrementata tramite il riciclo esterno. In ogni caso queste vie di riciclo eseguite da terzi non sono state validate dal gruppo di lavoro per i possibili impatti dovuti agli effetti incrociati o per la loro particolare efficienza di recupero.

Resa dei diversi elettrodi

Nell'elettrodeposizione dove l'efficienza anodica è maggiore di quella catodica e la concentrazione del metallo aumenta costantemente ci sono delle MTD per controllare l'aumento di concentrazione:

- dissoluzione esterna del metallo, con l'elettrodeposizione utilizzando anodo inerte;
- sostituzione di alcuni anodi solubili con anodi a membrana aventi un separato circuito di controllo delle extra correnti. Gli anodi a membrana sono delicati e non è consigliabile usarli in aziende di trattamento terziarie;
- l'uso di anodi insolubili dove questa tecnica è sperimentata.

4.2.1.7. Mantenimento delle soluzioni di processo

È MTD aumentare la vita utile dei bagni di processo, avendo riguardo alla qualità del prodotto; questo è particolarmente importante quanto più operi un sistema che cerchi di chiudere il ciclo. I mezzi per aumentare la vita delle soluzioni operative si basano sulla determinazione dei parametri critici di controllo, cercando di mantenerli entro limiti accettabili utilizzando le tecniche di rimozione dei contaminanti (elettrolisi selettiva, membrane, resine a scambio ionico,...)

4.2.1.8. Emissioni: acqua di scarico

Vengono di seguito riportate le MTD specifiche.

Minimizzazione dei flussi e dei materiali da trattare

È MTD minimizzare l'uso dell'acqua in tutti i processi. Ma esistono delle situazioni in cui tale riduzione può essere limitata dall'aumento della concentrazione degli anioni difficili da trattare.

È MTD eliminare o minimizzare l'uso e lo spreco di materiali, particolarmente delle sostanze principali del processo.

La sostituzione e il controllo delle sostanze pericolose è precedentemente descritta.

Prove, identificazione e separazione dei flussi problematici

È MTD, quando si cambia il tipo di sostanze chimiche in soluzione e prima di usarle nel processo, verificare il loro impatto sui pre-esistenti sistemi di trattamento degli scarichi.

Se questi test evidenziano dei problemi si può:

- rifiutare le soluzioni con i nuovi prodotti chimici;
- cambiare sistema di trattamento delle acque per superare l'inconveniente.

È MTD identificare, separare e trattare i flussi che possono rivelarsi problematici se combinati con altri (flussi) come:

- oli e grassi
- cianuri
- nitriti
- cromati (CrVI)
- agenti complessanti
- cadmio (nota: è MTD utilizzare cadmio in ciclo chiuso).

Scarico delle acque reflue

Per una installazione specifica i livelli di concentrazione di un dato inquinante devono essere considerati in relazione agli altri carichi emessi dall'installazione e la specificazione tecnica della stessa (es. effettive lavorazioni svolte, alta o bassa portata, altre MTD, misure per ridurre il consumo di acqua). In particolare è da notare che la riduzione dei flussi può ridurre i carichi a un punto in cui l'incremento di concentrazione dei sali disciolti aumenta la solubilità di alcuni metalli come lo zinco.

Le MTD possono essere ottimizzate per un parametro ma queste potrebbero risultare non ottime per altri parametri (come la flocculazione del deposito di specifici metalli nelle acque di trattamento). Questo significa che i valori più bassi dei range potrebbero non essere raggiunti per tutti i parametri. In siti specifici o per sostanze specifiche potrebbero essere richieste alternative tecniche di trattamento, sempre nel rispetto dei limiti vigenti.

Tecnica a scarico zero

Le tecniche a scarico zero per una installazione completa si ottengono solo in un limitato numero di situazioni basate su una combinazione di tecniche del tipo:

- termiche;
- membrana;
- scambio ionico.

Queste tecniche generalmente non sono MTD per via dell'elevato fabbisogno energetico e del fatto che producono scorie di difficile trattamento. Inoltre richiedono ingenti capitali ed elevati costi di servizio. Vengono usate solo in casi particolari e per fattori locali.

4.2.1.9. Rifiuti

Le MTD relative alla riduzione dei rifiuti come quelle riguardanti il recupero dei materiali e di gestione dei rifiuti sono state precedentemente discusse.

4.2.1.10. Emissioni in aria

Per il rilascio di VOC dal sistema di sgrassaggio a vapore (tricloro etilene e cloruro di metilene) si rimanda al documento di riferimento per i trattamenti di superficie che utilizzano solventi (90, EIPPCB), per l'acqua di scarico e la gestione e il trattamento dei gas di scarico nel settore chimico (87, EIPPCB) e la direttiva sulle emissioni di solventi (97, EC, 1999).

Le seguenti tabelle cercano di fornire delle indicazioni per contemperare due esigenze contrapposte:

- l'esigenza ambientale di minimizzare l'estrazione, poiché essa contribuisce direttamente all'incremento delle emissioni,
- le esigenze di salubrità del luogo di lavoro, che richiedono un livello minimo di aspirazione per evitare accumuli/concentrazioni di nebbie all'interno dello stabilimento;

Tipo di soluzione o attività	Soluzioni che richiedono estrazione dell'aria
Cianuro	In tutti i casi
Cadmio	In tutti i casi
Cromo esavalente con uno o più dei seguenti attributi	- soluzioni di elettrodeposizione - caldo - agitato con aria
Soluzioni di nichel	Quando agitato con aria
Ammoniaca	Soluzioni che producono ammoniaca, sia dove l'ammoniaca è un componente sia dove è un sottoprodotto
Polvere prodotta da attività quali la lucidatura e pulitura	Tutte
Uso di anodi insolubili	Dove c'è rischio di esplosione

Tabella 6 - Soluzioni o attività che richiedono l'estrazione di aria

Soluzioni acide	Soluzioni che non necessitano di estrazione	Soluzioni che necessitano di estrazione
Processi con acido nitrico con emissioni di NOX		Processi per i trattamenti delle superfici di metalli simili come risultato nel rilascio in aria di ossido di azoto includono: - lucidatura chimica dell'alluminio - pulitura chimica ad immersione per la lucidatura delle leghe di rame - decapaggio usando acido nitrico, che potrebbe contenere anche acido fluoridrico - pulitura in situ usando acido nitrico - strippaggio chimico con acido nitrico
Decapaggio e strippaggio usando acido cloridrico	Acido cloridrico usato a temperatura ambiente e a concentrazioni sotto il 50%v/v grado tecnico con acqua, generalmente non produce gas o fumi di HCl che richiedono l'estrazione per motivi di salute e sicurezza	Acido cloridrico usato a concentrazioni alte e/o a elevate temperature che generano rilascio significativo di gas e fumi di HCl che richiede l'estrazione per motivi di salute e sicurezza e per prevenire la corrosione nell'ambiente di lavoro (il grado tecnico è di 31-36% di HCl, perciò la diluizione di 50% equivale a una soluzione di 15 -18% di HCl. Soluzioni più forti richiedono estrazione)
Decapaggio e strippaggio usando acido solforico	Acido solforico usato a temperature sotto 60°C generalmente non produce nebbia acida che richiede l'estrazione	Acido solforico usato a temperature superiori a 60°C produce un aerosol di acido che richiede l'estrazione per motivi di salute e sicurezza nell'ambiente di lavoro e per evitare danni da corrosione al materiale stoccato pre e post trattamento, alle strutture ed agli impianti.
Decapaggio con acido fluoridrico		In tutti i casi
Soluzioni alcaline		
Sgrassatura alcalina a base acquosa	Gli elementi chimici alcalini non sono volatili e non richiedono l'estrazione dei fumi per motivi di salute e sicurezza o per protezione dell'ambiente	Le vasche di lavaggio alcalino che operano a temperature superiori a 60°C possono generare significanti quantità di vapore acqueo che possono essere estratte per il comfort dell'operatore e per prevenire la corrosione

Tabella 7 - Soluzioni acide e alcaline che possono richiedere l'estrazione di aria

Tabella 8 - Tecniche per minimizzare la quantità d'aria da trattare e ridurre le emissioni: omissis.

Quando si applica l'estrazione dell'aria, si considerano MTD le tecniche predisposte per minimizzarne lo scarico.

Nel trattamento ad umido dell'aria estratta, è MTD far raggiungere (ma non superare) alle acque d'abbattimento dei vapori, il limite massimo di concentrazione della sostanza, definito da:

- limite per cui è abilitato l'impianto di trattamento chimico fisico delle acque cui verrà avviato il refluo
- limite di efficienza dell'impianto di abbattimento.

Ad esempio: sia autorizzato un impianto al trattamento chimico fisico dei reflui per un dato elemento disciolto a 90 mg/l e sia consigliato operare con l'abbattitore dei vapori, sempre ad esempio, a 80 mg/l per quell'elemento; si stabilirà una frequenza di estrazione per la depurazione del refluo che rispetti il minimo dei due valori (80 mg/l).

4.2.1.11. Rumore

È MTD identificare le principali fonti di rumore e i potenziali soggetti sensibili.

È MTD ridurre il rumore mediante appropriate tecniche di controllo e misura; la soglia del rumore può essere ridotta provvedendo a semplici operazioni come:

- chiusura di porte o portoni;
- minimizzazione delle consegne e sincronizzazione dei tempi di consegna;
- progettare sistemi di controllo - riduzione, come silenziatori per grandi ventilatori, uso di schermature acustiche (dove possibile) per macchinari particolarmente rumorosi;

4.2.1.12. Protezione delle falde acquifere e dismissione del sito

È MTD proteggere le falde acquifere e sovrintendere alla dismissione del sito mediante:

- la considerazione della fase di dismissione durante la progettazione dell'installazione;
- contenimento dei materiali in aree recintate e pavimentate all'interno del sito, utilizzando tecniche di progettazione, prevenzione degli infortuni e gestione precedentemente discusse;
- registrazione della storia (luogo di utilizzo e luogo di immagazzinamento) dei principali e più pericolosi elementi chimici nell'installazione;
- aggiornamento annuale delle informazioni come previsto nel SGA;
- utilizzo delle informazioni acquisite durante la chiusura dell'installazione, rimozione dei macchinari, costruzioni e residui dal sito;
- utilizzo di azioni di prevenzione per potenziali fonti di contaminazioni delle falde del terreno.

4.2.2. MTD per specifici processi

Le tecniche del precedente paragrafo §5.1.1 possono essere applicate a impianti a telaio, a giostra e linee manuali. Le tecniche che verranno di seguito indicate possono essere utilizzate solo in contesti specifici.

4.2.2.1. Telaio

Nelle linee a telaio, è MTD preparare i telai in modo da minimizzare le perdite di pezzi e in modo da massimizzare l'efficiente conduzione della corrente.

4.2.2.2. Riduzione del drag-out in impianti a telaio

Le MTD per la riduzione del drag-out delle soluzioni nei processi che usano i telai consistono in una combinazione delle seguenti tecniche:

- sistemazione dei pezzi da trattare in modo da evitare la ritenzione dei liquidi di processo, riducendo i fenomeni di scodellamento;
- massimizzazione del tempo di sgocciolamento. Questo può essere limitato da:
 - tipo di soluzioni usate;
 - qualità richiesta (tempi di drenaggio troppo lunghi possono causare una asciugatura del substrato creando problemi qualitativi nella fase di trattamento successiva);
 - tempo di ciclo disponibile/attuabile nei processi automatizzati;
 - ispezione e manutenzione regolare dei telai verificando che non vi siano fessure e che il loro rivestimento conservi le proprietà idrofobiche;
 - accordo con il cliente per produrre pezzi disegnati in modo da non intrappolare le soluzioni di processo e/o prevedere fori di scolo;
- sistemi di ritorno in vasca delle soluzioni scolate;
- lavaggio a spruzzo, a nebbia o ad aria in maniera da mandare l'eccesso di soluzione nella vasca di provenienza. Questo può essere limitato dal:
 - tipo di soluzione;
 - qualità richiesta;
 - tipo di impianto.

Un utilizzo eccessivo dello spray può causare aerosol di sostanze chimiche e l'asciugatura troppo rapida (e non uniforme) può macchiare le superfici. Questo può essere evitato usando:

- spray in ambienti chiusi;
- spray a bassa pressione.

In fase di progettazione e nelle manutenzioni bisogna considerare eventuali problemi legati allo sviluppo di legionella.

4.2.2.3. Riduzione del drag-out in impianti a rotobarile

Le MTD per prevenire il drag-out delle soluzioni di processo nei rotobarili sono:

- costruire il rotobarile in plastica idrofobica liscia, ispezionarlo regolarmente controllando le aree abrasi, danneggiate o i rigonfiamenti che possono trattenere le soluzioni;
- assicurarsi che i fori di drenaggio abbiano una sufficiente sezione in rapporto allo spessore della piastra per ridurre gli effetti di capillarità;
- massimizzare la presenza di fori nel rotobarile, compatibilmente con la resistenza meccanica richiesta e con i pezzi da trattare;
- sostituire i fori con le mesh-plugs sebbene questo sia sconsigliato per pezzi pesanti e laddove i costi e le operazioni di manutenzione possano essere controproducenti.

Le MTD per ridurre il drag-out mentre si estrae il rotobarile dal bagno sono:

- estrarre lentamente il rotobarile;
- ruotare a intermittenza il rotobarile;
- risciacquare usando un tubo dentro il rotobarile, qualora sia convenientemente attuabile il recupero di materia prima nelle soluzioni di provenienza, considerando anche le possibilità impiantistiche concrete;
- prevedere canali di scolo che riportano le soluzioni in vasca;
- inclinare il rotobarile quando possibile.

Queste tecniche da un lato riducono il drag-out nei rotobarili, dall'altro rendono più efficiente il risciacquo degli stessi, in quanto c'è meno soluzione.

4.2.2.4. Linee manuali

Le MTD delle linee manuali sono:

- sostenere il rotobarile o i telai in scaffalature sopra ciascuna attività per assicurare il corretto drenaggio ed incrementare l'efficienza del risciacquo spray;
- incrementare il livello di recupero del drag-out usando altre tecniche descritte.

4.2.2.5. Sostituzione e/o controllo di sostanze pericolose

Casi specifici dove si possono ridurre le sostanze pericolose vengono descritti di seguito. Vengono anche descritte le tecniche per ridurre le emissioni e/o utilizzo di sostanze pericolose nei processi in cui devono essere usate.

EDTA

Evitare l'uso di EDTA e di altri agenti chelanti mediante:

- utilizzo di sostituti biodegradabili come quelli a base di gluconato;
- usando metodi alternativi come il ricoprimento diretto.

Dove l'EDTA deve essere usato le MTD sono:

- minimizzare il suo rilascio mediante tecniche di conservazione;
- assicurarsi che non vi sia EDTA nelle acque di scarico mediante l'uso di opportuni trattamenti.

PFOS

Ci sono delle possibilità limitate di sostituire il PFOS. Dove il PFOS deve essere utilizzato e/o dove non è possibile ridurne l'uso:

- monitorando l'aggiunta di materiali contenenti PFOS misurando la tensione superficiale;
- minimizzando l'emissione dei fumi usando, ove possibile, sezioni isolanti flottanti;
- cercando di chiudere il ciclo.

I PFOS possono essere sostituiti nei seguenti casi:

- in impianti di anodizzazione usando i tensioattivi senza PFOS;
- in altri processi usando processi senza PFOS;
- sigillando i processi delle linee automatizzate (usualmente destinate al trattamento di un solo prodotto specifico).

Cianuro

Non è possibile sostituire il cianuro in tutte le sue applicazioni; comunque la sgrassatura mediante cianuro non è MTD.

Dove il cianuro deve essere utilizzato sono da valutare le MTD che cercano di chiudere il ciclo.

Cianuro di Zinco

E' MTD sostituire, ove possibile, la soluzione di cianuro di zinco con:

- zinco acido per una efficienza energetica ottimale, minori emissioni e finitura decorativa più brillante;
- zinco alcalino senza cianuro dove la distribuzione dei metalli è importante.

Cianuro di Rame

E' MTD sostituire, ove possibile, il cianuro di rame con acido o pirofosfato di rame, ad eccezione di:

- deposito di fondo su acciaio, su fusioni di zinco, alluminio e sue leghe;
- dove il deposito di fondo di rame sull'acciaio o altre superfici sarà seguito da un deposito di rame

Cadmio

E' MTD eseguire la cadmiatura in delimitate e separate aree con monitoraggio delle emissioni in acqua separato.

Cromo esavalente

Ci sono delle limitazioni generali nella sostituzione del cromo esavalente con il cromo trivalente, che non può essere usato in larga scala nel trattamento dell'acciaio per motivi economici e non può essere usato per la cromatura a spessore; l'anodizzazione con acido cromico ha un limitato utilizzo in ambiente aerospaziale e in applicazioni speciali.

Cromatura decorativa

Per utilizzi decorativi le MTD per sostituire il cromo esavalente sono:

- uso di cromo trivalente, laddove sia necessaria una maggior resistenza alla corrosione si può procedere con una fase di passivazione;
- con tecniche senza cromo, come le leghe cobalto-stagno, dove è possibile.

Comunque i motivi per cui si continua ad usare cromo esavalente, dipendono, in gran parte, dalle richieste della committenza e dal colore, resistenza e durezza.

Le soluzioni per la deposizione del cromo esavalente richiedono notevoli investimenti e attrezzature specifiche (anodi) per cui la soluzione non può essere cambiata di lotto in lotto.

In ogni caso, per minimizzare le quantità di cromo esavalente è possibile usare tecniche di cromatura a freddo. Laddove esistano più linee di processo di cromo decorativo è consigliabile riconvertire una o più linee a cromo trivalente, mantenendo le altre a cromo esavalente.

Quando si cambia a cromo trivalente o altre soluzioni, è opportuno verificare l'interferenza degli agenti complessanti con il trattamento delle acque di scarico.

Cromatura esavalente

Quando si usa la deposizione al cromo esavalente le MTD sono:

- riduzione delle emissioni aeriformi mediante una o la combinazione delle seguenti tecniche:
- copertura delle soluzioni durante le fasi di deposizione lunghe (cromatura dura o a spessore) o nei periodi non operativi
- usare estrazione dell'aria con condensazione delle nebbie nell'evaporatore per il recupero dei materiali. Le sostanze che interferiscono con il processo possono essere rimosse dal condensato prima di essere riutilizzato, o rimosse durante il mantenimento del bagno. Le acque di risulta vanno inviate al depuratore.
- nei nuovi impianti e dove i pezzi da lavorare sono sufficientemente uniformi (dimensionalmente) confinare le linee/vasche di trattamento
- operare con soluzioni di cromo esavalente in base a tecniche che portino alla ritenzione del CrVI nella soluzione di processo.

Passivazione cromica

La riduzione nell'uso della passivazione cromica (CrVI) è derivata dalle direttive sul Fine ciclo di vita utile del veicolo e RoHS (98,EC,2003, 99,EC,2000). Quando si discusse di questo BRef, il TWG riportò che le alternative erano nuove e che non erano state individuate delle MTD.

La passivazione trivalente può essere utilizzata ma questa richiede 10 volte la concentrazione di cromo e un maggiore quantitativo di energia. Non è possibile raggiungere una resistenza alla corrosione superiore a quella ottenuta con la passivazione marrone, verde oliva o nera dei sistemi a CrVI, senza rivestimenti aggiuntivi. Non è possibile la sostituzione della passivazione cromica (CrVI) con quella a CrIII per i bagni di ottonatura.

Finitura al cromato di fosforo

Ci sono delle MTD per sostituire il cromo esavalente con sistemi in cui non è presente (sistemi a base di zirconio e silani così come quelli a basso cromo).

4.2.2.6. Lucidatura e spazzolatura

Ci sono delle MTD, dove tecnicamente possibile e dove l'incremento di costo controbilancia la necessità di ridurre polveri e rumori, nelle quali è utilizzato rame acido in sostituzione della lucidatura e spazzolatura meccanica. Tali MTD non sono utilizzabili in Italia visti gli attuali limiti imposti sul rame.

4.2.2.7. Sostituzione e scelta della sgrassatura

I trattamentisti, che in particolare operano per conto terzi, non sono solitamente bene informati dai loro clienti sul tipo di olio o grasso che ricopre i pezzi.

La MTD consiste nel coordinarsi con il cliente o operatore del processo precedente al fine di:

- minimizzare la quantità di grasso o olio sul pezzo
- e/o selezionare olii/grassi o altre sostanze che consentano l'utilizzo di tecniche sgrassanti più eco compatibili.

Ci sono delle MTD per rimuovere l'olio in eccesso che consistono nell'utilizzo di sistemi fisici quali centrifughe o getti d'aria. In alternativa per pezzi di alto pregio e/o altissima qualità e criticità, può essere utilizzata la pulitura a mano.

Sgrassatura con cianuro

È MTD rimpiazzare la sgrassatura con cianuro con altre tecniche.

Sgrassatura con solventi

La sgrassatura con solventi può essere rimpiazzata con altre tecniche (sgrassature con acqua, ...). Ci possono essere delle motivazioni particolari a livello di installazione per cui usare la sgrassatura a solventi:

- dove un sistema a base acquosa può danneggiare la superficie da trattare
- dove si necessita di una particolare qualità.

Sgrassatura con acqua

Le MTD riguardano la riduzione dell'uso di elementi chimici e energia nella sgrassatura a base acquosa usando sistemi a lunga vita con rigenerazione delle soluzioni e/o mantenimento in continuo (durante la produzione) oppure a impianto fermo (ad esempio nella manutenzione settimanale).

Sgrassatura ad alta performance

Per elevati requisiti di pulitura e sgrassatura è MTD usare una combinazione di tecniche descritte nella sezione 4.9.14.9 del Final Draft, o tecniche specialistiche come la pulitura con ghiaccio secco o la sgrassatura a ultrasuoni.

4.2.2.8. Manutenzione delle soluzioni di sgrassaggio

Per ridurre l'uso di materiali e il consumo di energia è MTD usare una o una combinazione delle tecniche che estendono la vita delle soluzioni di sgrassaggio alcaline (filtrazione, separazione meccanica, separazione per gravità, rottura dell'emulsione per addizione chimica, separazione statica, rigenerazione di sgrassatura biologiche, centrifugazione, filtrazione a membrana,...)

4.2.2.9. Decapaggio e altre soluzioni con acidi forti - tecniche per estendere la vita delle soluzioni e recupero

Dove il consumo di acido per il decapaggio è alto, è MTD estendere la vita dell'acido usando la tecnica appropriata in relazione al tipo di decapaggio specifico, ove questa sia disponibile. Per il decapaggio elettrolitico è MTD utilizzare l'elettrolisi selettiva per rimuovere gli inquinanti metallici e ossidare alcuni composti organici.

4.2.2.10. Recupero delle soluzioni di cromo esavalente

È MTD recuperare il cromo esavalente nelle soluzioni concentrate e costose come quelle del cromo nero contenente argento. Le tecniche usate normalmente nel settore sono: lo scambio ionico e le tecniche a membrana. Per le altre soluzioni il costo di produzione di nuovi bagni chimici è di solo 3-4 euro/litro, quindi dovranno esser verificati i benefici indiretti per procedere o meno al recupero.

4.2.2.11. Trattamento in continuo

Oltre alle tecniche delle MTD generiche precedentemente descritte, esistono delle MTD specifiche per il trattamento in continuo e sono:

- uso del tempo reale nel processo di controllo per assicurare l'ottimizzazione costante del processo;
- uso dei motori ad efficienza energetica quando si rimpiazzano motori nei nuovi impianti, linee o installazioni;
- uso di rulli per prevenire il drag-out dalle soluzioni di processo o prevenire la diluizione delle soluzioni di processo per il drag-in di acqua di risciacquo;
- scambiare la polarità degli elettrodi nella sgrassatura elettrolitica e nei processi di decapaggio elettrolitico a intervalli regolari;
- minimizzare l'uso di olio (vedi Final Draft 4.14.16);
- ottimizzare la distanza tra anodo e catodo per i processi elettrolitici;
- ottimizzare la performance del rullo conduttore;
- usare edge polisher per rimuovere la produzione di metallo formatasi ai lati delle strisce;
- usare maschere quando si ricopre un solo lato.

4.3. Aspetti ambientali nel settore del trattamento superficiale dell'alluminio

4.3.1. La depurazione delle acque di scarico negli impianti di anodizzazione

Gli effluenti provenienti dagli impianti di anodizzazione contengono generalmente alcuni elementi (Al, Ni) in concentrazione superiore a quanto previsto dalla normativa di legge vigente in Italia, pertanto non possono essere scaricati prima di un adeguato trattamento di depurazione. Il procedimento non presenta particolari difficoltà, consistendo, essenzialmente, in una neutralizzazione degli scarichi con conseguente precipitazione e separazione degli inquinanti. Attualmente i principali sistemi di depurazione sono i seguenti:

- Depurazione chimico-fisica a decantazione
- Depurazione chimica con resine a scambio ionico

Il sistema chimico-fisico presenta i seguenti vantaggi rispetto ad un impianto a scambio ionico.

- Costo di impianto e di trattamento più bassi
- Più semplice conduzione
- Affidabilità e costanza nel tempo

Con questa tecnica, l'acqua proveniente dai lavaggi viene raccolta in una apposita vasca. Da questa vasca, nella quale avviene un dosaggio costante di soluzioni acide ed alcaline esauste, l'acqua viene inviata nella vasca di neutralizzazione, nella quale, sotto il controllo di una sonda di misura avviene l'aggiustamento del pH mediante richiamo automatico di soluzione di soda caustica o acido solforico.

L'acqua neutralizzata passa poi in una vasca di flocculazione dove avviene il dosaggio e la miscelazione del polielettrolita, che favorisce la flocculazione e la precipitazione delle sostanze solide presenti in sospensione.

La soluzione di polielettrolita necessaria viene inviata con una pompa dosatrice ad una concentrazione pari all'1÷2%.

Segue una vasca di decantazione nella quale le sostanze solide si depositano sul fondo e l'acqua depurata defluisce per troppo pieno dall'alto. L'acqua depurata può essere scaricata o parzialmente riciclata o subire un'ulteriore filtrazione finale in un filtro a doppio strato di sabbia e carbone attivo. Il fango accumulato sul fondo della vasca di decantazione viene inviato ad un filtro-pressa o a centrifuga per la separazione del solido dalla soluzione madre, che rientra nel ciclo di depurazione.

Il fango che si accumula sul fondo della vasca di decantazione possiede una percentuale in sostanza solida che va dall'1 al 3% (97÷99% di acqua). Per mezzo del filtro pressa la quantità di umidità può essere ridotta al 70÷75%. La quantità di fango filtropressato che si produce può variare notevolmente da un impianto all'altro, in quanto dipende soprattutto dai volumi di materiale satinato chimicamente.

I fanghi possono essere utilizzati dai cementifici e, eventualmente, anche dalle fabbriche di prodotti chimici per produrre solfato di alluminio.

Essi sono pressoché neutri e non pericolosi.

L'essiccamento dei fanghi, quando possibile, riduce notevolmente il loro peso e volume, ed

aumenta il tenore % di alluminio. In tal modo diventa meno oneroso il trasporto per un eventuale conferimento in discarica e più conveniente il loro recupero per produrre solfato di alluminio.

4.3.2. La depurazione dei fumi negli impianti di anodizzazione

Negli impianti di anodizzazione dell'alluminio, per mantenere gli ambienti salubri, è indispensabile corredare le vasche che producono esalazioni nocive con opportuni impianti di aspirazione che riducano al massimo la diffusione dei gas inquinanti nell'ambiente di lavoro.

I principali tipi di vapori che si formano sono i seguenti:

- Vapori contenenti sodio idrossido sopra le vasche dei trattamenti alcalini a caldo (decapaggio e satinatura chimica)
- Vapori acidi sulle vasche di anodizzazione
- Vapore acqueo sulle vasche di fissaggio a caldo

Per raggiungere condizioni ottimali è necessario installare anche sulla copertura della sala vasche appositi aspiratori da tetto che consentano il ricambio dell'aria nel reparto di lavorazione. L'impianto di aspirazione si compone delle seguenti parti essenziali:

- Cappe di aspirazione ai bordi delle vasche
- Canalizzazioni in materiale adeguato
- Aspiratori di tipo centrifugo ed adatti ai tipi di fumi da aspirare
- Soffianti d'aria nelle vasche dotate di sistema PUSH-PULL
- Conessioni di collegamento alle torri di abbattimento fumi

La depurazione dei gas provenienti dalle vasche di trattamento con esalazioni nocive ha luogo nelle torri di abbattimento. La depurazione avviene a umido attraverso una massa filtrante costituita da speciali anelli in materiale antiacido. Con questo sistema si ottiene un abbattimento pari a circa il 95% e l'aria inviata all'esterno non provoca praticamente alcun inquinamento atmosferico.

La torre di abbattimento è costituita da una struttura esterna autoportante realizzata in materiale plastico (PVC o similari). Internamente ad essa e sopra la vasca contenente la soluzione di lavaggio è sistemata, su appositi piani grigliati, la massa filtrante con una o più serie di nebulizzatori del liquido di lavaggio. Un separatore di gocce che funziona anche da filtro è posto sul piano grigliato superiore. La soluzione di lavaggio viene fatta circolare in continuo mediante una pompa speciale. Per l'abbattimento dei fumi alcalini è sufficiente impiegare acqua di rete. Per l'abbattimento e la neutralizzazione dei fumi acidi viene impiegata una soluzione di acqua e soda. Le soluzioni di lavaggio vengono scaricate periodicamente ed inviate all'impianto di depurazione.

4.3.3. Consumi energetici in un impianto di anodizzazione

L'incidenza dell'energia assume particolare importanza negli impianti di anodizzazione che richiedono grosse quantità di energia elettrica o termica per i vari processi elettrochimici, per portare e mantenere i bagni alle varie temperature di esercizio, e per il funzionamento delle attrezzature accessorie.

Negli impianti di anodizzazione è necessario quindi avere a disposizione tre diverse forme di energia:

- Elettrica
- Frigorifera
- Termica

Ogni vasca di trattamento richiede per il suo funzionamento, la presenza di una o più di queste energie; esaminiamo meglio come si ripartiscono:

Energia elettrica - Per questa energia occorre fare una distinzione tra quella occorrente nei vari processi elettrochimici e quella invece necessaria per il funzionamento delle varie apparecchiature.

I processi in cui si richiede dell'energia elettrica nell'anodizzazione riguardano la fase di anodizzazione vera e propria e l'elettrocolorazione.

La quantità di energia richiesta dai due bagni è molto diversa da un caso all'altro; nel primo, che lavora in regime di corrente continua ad una tensione di circa 18 V, con una densità di corrente di 150 A/m² e per tempi variabili fino a circa 1 ora, si dissipa un'energia di circa 2500 Wh/m².

Il secondo invece lavora in condizioni di corrente alternata ad una tensione che può arrivare a circa 18 V, a seconda dell'intensità di colore, ad una densità di corrente inizialmente di 60÷70 A/m² per scendere dopo breve tempo intorno a 20÷30 A/m² e per tempi variabili, sempre secondo l'intensità del colore, fino ad un massimo di 15÷20 minuti. L'energia che si dissipa può raggiungere al massimo 300 Wh/m². A questi consumi in vasca occorre però aggiungere le perdite che si hanno nel raddrizzatore e nel trasformatore, i cui rendimenti non sono unitari ma in media pari, rispettivamente, a 0,87 e 0,97. I consumi precedenti diventano in totale pari a circa 3.300 Wh/m². A questi bisogna aggiungere l'energia elettrica richiesta dal gruppo frigo (pari a circa il 40% di quella che viene consumata nei bagni di anodizzazione) e di quella necessaria per i sistemi di aspirazione presenti sulle vasche (pari a circa il 50% di quella dei bagni di ossidazione). In definitiva in totale l'energia elettrica richiesta per il processo di anodizzazione è pari a circa 5.700 Wh/m².

Energia termica - Questa forma di energia è invece richiesta da tutti quei bagni che lavorano ad una temperatura maggiore di quella ambiente. Generalmente il calore viene ceduto da apposite serpentine disposte lungo le pareti laterali interne e/o sul fondo delle vasche, nelle quali può scorrere del vapore in pressione oppure dell'olio diatermico. Il fabbisogno energetico è determinato dalla necessità di portare i bagni alla temperatura di esercizio e da quella di reintegrare le continue perdite di calore che avvengono in condizioni di regime attraverso tutte le superfici della vasca.

Energia frigorifera - Questa energia è necessaria solo nei bagni di anodizzazione; ciò al fine di evitare un eccessivo innalzamento della temperatura che pregiudica la qualità dell'ossido anodico. Per termostatare il bagno è necessario disporre di un apparato refrigerante in grado di sottrarre l'energia termica in eccesso. Esso è costituito da uno scambiatore di calore che può essere sia interno che esterno al bagno, in cui come fluido refrigerante viene utilizzata dell'acqua.

4.4. Migliori tecniche e tecnologie nel settore del trattamento superficiale dell'alluminio

4.4.1. MTD di carattere generale

- Aggancio pezzi - Linee di aggancio e ganci tali da minimizzare gli spostamenti del materiale, la

perdita di pezzi e da massimizzare l'efficienza produttiva

- Agitazione delle soluzioni di processo - Agitazione delle soluzioni di processo per assicurare il movimento delle soluzioni fresche sulle superfici del materiale

- Utilities in ingresso - energia e acqua - Registrazione e monitoraggio di tutte le utilities del tipo: gas, LPG ed altri combustibili, e dell'acqua. Il loro consumo deve essere conforme alle dimensioni dell'impianto e alla tipologia d'uso. La frequenza delle registrazioni dovrà essere in accordo con la relativa importanza della misura

- Tensione e corrente elettrica (solo per l'ossidazione anodica) - Minimizzazione delle perdite di energia reattiva per tutte le tre fasi fornite, mediante controlli annuali, per assicurare che il cos tra tensione e i picchi di corrente rimangano sempre sopra il valore 0,95 - Riduzione delle cadute di tensione tra i conduttori e i connettori tenendo una breve distanza tra i raddrizzatori e gli anodi, uso di acqua di raffreddamento quando l'aria di raffreddamento risulta insufficiente per mantenere fredde le barre anodiche - Uso di un singolo anodo di alimentazione per ottimizzare il circuito elettrico - Regolare manutenzione dei raddrizzatori e dei contatti (della barra anodica) del sistema elettrico - Installazione di moderni raddrizzatori con un migliore fattore di conversione rispetto a quello dei vecchi raddrizzatori - Uso di forme d'onda modificate per migliorare il deposito di metallo - Mantenimento della domanda di elettricità sotto la fascia contrattuale, manualmente o mediante sistemi di controllo, per assicurare che i picchi non superino i valori massimi - Funzionamento degli impianti nelle fasce orarie a minor costo

- Riscaldamento - Monitoraggio della temperatura e controllo entro gli intervalli prefissati per il processo - Monitoraggio in manuale o in automatico per evitare essiccamento delle vasche laddove vengano usati sistemi elettrici di riscaldamento immersi o integrati nelle vasche,

- Riduzione delle dispersioni di calore - Riduzione della quantità di aria estratta dalle soluzioni riscaldate (cfr. tabella al paragrafo § 5.2.7 del BRef) - Una MTD deve evitare l'agitazione dell'aria delle soluzioni di processo scaldate - Ottimizzazione della composizione della soluzione di processo e dell'intervallo termico di lavoro per minimizzare l'energia richiesta per il riscaldamento (e il raffreddamento) delle soluzioni - Rappresenta una MTD una tecnica atta al recupero del calore - Isolamento con sfere galleggianti della parte superficiale delle soluzioni di processo riscaldate

- Raffreddamento - Non è MTD la tecnica che prevede di usare una sola volta l'acqua di raffreddamento, escluso il caso in cui ciò sia consentito dalle risorse locali di acqua - (35) Progettazione, ubicazione e manutenzione del circuito tali da prevenire la formazione e la trasmissione di legionella - E' MTD l'uso di un sistema chiuso di raffreddamento, per i nuovi sistemi e per quelli che sostituiscono vecchi sistemi - E' MTD l'uso dell'energia in eccesso proveniente dai processi di evaporazione delle soluzioni

- Risparmio d'acqua e di prodotti di consumo - Monitoraggio di tutti i punti dell'impianto in cui si usano acqua e prodotti di consumo e regolare registrazione (per esempio ogni ora, giornalmente, ad ogni turno, settimanalmente) a seconda dell'uso e delle informazioni di controllo richiesti. Le informazioni servono a tenere correttamente sotto controllo la gestione ambientale - Trattamento, utilizzazione e riciclo dell'acqua a seconda del livello qualitativo richiesto dall'attività ricevente - Uso, quando possibile, di prodotti chimici compatibili tra una fase e la fase successiva del processo per evitare la necessità dei lavaggi tra una fase e l'altra

- Riduzione dei trascinamenti (drag-out) -Uso di tecniche che minimizzino il trascinamento dei prodotti presenti nelle soluzioni di processo, escluso il caso in cui il tempo di drenaggio può inficiare la qualità del trattamento

- Lavaggi - Riduzione dei consumi d'acqua e contenimento degli sversamenti dei prodotti di

trattamento mantenendo la qualità dell'acqua nei valori previsti, mediante lavaggi multipli -
Minimizzazione della quantità d'acqua usata nella fase di lavaggio, eccetto i casi in cui occorre diluire per bloccare la reazione superficiale in alcune fasi del processo (p.e. passivazione, decapaggio). Il valore di riferimento per il ricambio d'acqua è pari a 3÷20 litri/m² -
Massimizzazione del recupero dei drag-out dei lavaggi

- Recupero di metallo - Recupero dei metalli

- Rigenerazione e riutilizzo dell'acqua di lavaggio - Riutilizzo dell'acqua recuperata dai lavaggi mediante tecniche in grado di garantire un'idonea qualità dell'acqua recuperata

4.4.2. MTD per specifici processi

- Sostituzione e/o controllo di sostanze pericolose - L'uso di un prodotto meno pericoloso rappresenta una generica MTD

- Cromo e suoi composti - Gli strati di conversione chimica (cromica o fosfocromica) di colore che varia dal giallo chiaro per i cromati al verde per i fosfocromati, vengono prodotti sulle superfici di alluminio. L'uso principale avviene nel pretrattamento dell'alluminio prima della verniciatura con prodotti vernicianti in polvere

- Rivestimenti di conversione chimica (passivazione) - Sostituzione, ove possibile, dei rivestimenti a base di cromo esavalente con altri a base di cromo trivalente o esenti da cromo, usando, se necessario, un rivestimento addizionale

- Sostituzione e scelta dello sgrassante - Verifica col cliente o con chi effettua lavorazioni precedenti al trattamento superficiale della possibilità di ridurre la presenza di olio e/o unto o dell'utilizzo di prodotti asportabili con sgrassanti a minimo impatto ambientale

- Anodizzazione - Uso del calore delle soluzioni inutilizzate per riscaldare l'acqua usata per un nuovo processo di fissaggio - Recupero della soda caustica - Non è MTD per l'anodizzazione l'uso di lavaggi mediante acqua demineralizzata a circuito chiuso, in quanto i prodotti chimici rimossi hanno lo stesso impatto ambientale e sono di quantità uguale ai prodotti chimici richiesti per la rigenerazione

4.4.2.1. Emissioni in aria

- Aspiratori - Uso di aspiratori dalle seguenti soluzioni di processo: soluzioni acide, soluzioni fortemente alcaline, soluzioni a base di cromo esavalente, soluzioni contenenti nichel - Uso di tecniche atte a minimizzare i volumi di aria da trattare e da scaricare sulla base dei limiti imposti

4.4.2.2. Trattamento degli effluenti

- Minimizzazione dell'utilizzo di acqua nel processo - Identificazione, separazione e trattamento degli effluenti che possono presentare problemi se combinati con altri effluenti - Scarico di effluenti disturbanti in quantità limitate nell'impianto di depurazione delle acque e bilanciamento dei flussi e del trattamento in accordo alla sua capacità - Precipitazione degli elementi tali da consentire il rispetto dei limiti imposti per gli scarichi - Flocculazione dei metalli e ripristino pH in funzione della composizione degli effluenti - Rimozione dei solidi mediante precipitazione, o filtrazione - Monitoraggio e scarico

- Tecniche a scarico zero - Esistono tecniche basate su uno o più dei seguenti principi: termico, a membrana, a scambio ionico

4.4.2.3. Residui

- Minimizzazione della produzione di residui mediante l'uso di tecniche di controllo sull'utilizzo e il consumo dei prodotti utilizzati nel processo - Separazione e identificazione dei residui prodotti durante il processo o nella fase di trattamento degli effluenti, per un loro eventuale recupero e riutilizzo

4.4.2.4. Rumore

- Identificazione delle sorgenti di rumore significative e dei limiti imposti dalle autorità locali. Riduzione dei rumori entro i limiti previsti mediante tecniche consolidate

4.4.2.5. Bonifica del Sito

- Segregazione dei materiali entro zone ben delimitate utilizzando cartelli di riferimento e descrizione di tecniche sulla prevenzione dai rischi di incidente - Assistenza all'impresa che conduce la bonifica - Uso delle conoscenze specifiche, per assistere l'impresa che conduce la bonifica del Sito, con la sospensione del lavoro e la rimozione dal sito degli impianti, delle costruzioni e dei residui.

5. Migliori tecniche per la prevenzione integrata dell'inquinamento in Italia

Nel presente capitolo vengono riportate le tecniche e le tecnologie da considerare quali MTD per la prevenzione dell'inquinamento in Italia.

I criteri per l'individuazione sono evidentemente gli stessi espressi nel BRef (vedi § 5) e basati sul concetto di tecnica «Migliore» e «Disponibile»; in particolare si è prestato più attenzione a quelle MTD che si sono maggiormente affermate e per la loro efficacia e per la loro diffusione.

L'elenco non si discosta sostanzialmente da quanto riportato dal BRef, ma si riscontrano diverse limitazioni all'applicazione di alcune MTD nel nostro Paese per i motivi che sono stati esposti nel paragrafo 5.1.2.2.

5.1. Migliori tecniche disponibili nel settore galvanico

Le tabelle riportate nelle pagine seguenti riportano le MTD per il settore galvanico nel seguente modo:

- tabella 9: in questa tabella sono riportate tutte le MTD che si possono applicare in tutto il settore dei trattamenti superficiali;
- tabella 10: in questa tabella sono riportate tutte le MTD che si possono applicare specificatamente nel settore galvanico;
- tabella 11: in questa tabella sono riportate tutte le MTD che riguardano la gestione e l'utilizzazione delle sostanze pericolose;
- tabella 12: in questa tabella sono riportate tutte le MTD che si possono applicare a seconda del tipo di processo e/o materiale impiegato.

Tabella 9 - MTD generali: omissis.

Tabella 10 - MTD settoriali: omissis.

Tabella 11 - MTD sostituzione e/o controllo di sostanze pericolose: omissis.

Tabella 12 - MTD lavorazioni specifiche: omissis.

5.2. Migliori tecniche disponibili nell'ossidazione anodica e nei pretrattamenti alla verniciatura
Tabella 13 - Applicabilità delle MTD in ossidazione anodica e in verniciatura: omissis.

6. Contributi italiani alla stesura del BRef

In questo capitolo contestualizziamo i BRef a livello europeo alla situazione più specifica italiana; ciò in buona parte vuol dire che indichiamo le MTD proposte dalla delegazione italiana e che sono state recepite dal TWG di Siviglia presso l'European IPPC Bureau nella stesura del documento BRef comunitario.

Vengono inoltre indicate delle tecnologie che per ragioni di tempistica od altro non sono state portate a Siviglia ma che si qualificano come MTD e che potranno far parte di ulteriori contributi italiani al processo di revisione continua dei BRef.

6.1. Sostituzione o riduzione dei coefficienti tecnici d'impiego del cromo esavalente

Le aziende italiane si sono connotate per una forte spinta propulsiva nel cercare di sostituire e, nel caso non fosse possibile, ridurre, almeno in alcuni contesti specifici, l'utilizzo del cromo esavalente. Questo sia in considerazione di motivazioni endogene sia tenendo presente la elaborazione in corso presso DEFRA UK per una Risk Reduction Strategy a livello comunitario riguardante il Cromo VI. Ciò porta quanto meno al tentativo di ridurre l'utilizzo di cromo esavalente. Il problema non può dirsi infatti risolto con la completa eliminazione del Cr VI dal processo di cromatura ma può condurre ad un suo impiego più razionale attraverso la riduzione dei coefficienti tecnici di impiego.

6.1.1. Cromatura a freddo (Cold Chromium)

È una nuova tecnica che è entrata in produzione nel 2000 in un impianto italiano.

La temperatura del bagno di processo con Cr VI viene mantenuta tra i 18°C - 19°C grazie a un sistema di raffreddamento (invece dei 25°C - 35°C). A questa temperatura la concentrazione del Cr VI nella soluzione di processo può essere ridotta del 50%. La qualità del rivestimento è la stessa.

Benefici ambientali ottenuti:

- minimizzazione del cromo esavalente utilizzato ed emesso
- minimizzazione dell'evaporazione dalle soluzioni di processo
- minore energia usata nel processo di elettrolisi
- riduzione dell'esposizione dei lavoratori
- riduzione del consumo di acqua
- riduzione nell'impiego di reagenti per il trattamento di acque reflue
- riduzione dei fanghi prodotti

Cross-media effect:

Maggior energia richiesta per la refrigerazione/raffreddamento (da considerare nel conto costi/benefici).

Dati operativi:

soluzioni meno concentrate richiedono più tempo per il trattamento

migliore qualità grazie al maggior potere di penetrazione e maggiore omogeneità del rivestimento

eliminazione del problema delle bruciature sul pezzo trattato nei punti di alta densità di corrente

Agevole accettazione da parte della committenza rispetto ad altre MTD alternative.

Applicabilità:

la tecnica potrebbe essere appropriata solo per nuovi impianti.

Driving force per l'implementazione:

il maggior impulso per la sostituzione delle sostanze dannose è legato alla salute e sicurezza dei lavoratori. Altre legislazioni ambientali, come la legislazione per l'acqua guidata da PARCOM e Water Framework.

6.1.2. Stagno cobalto

E' una MTD alternativa che utilizza leghe di Sn/Co (Co 5-10%) per effettuare la cromatura decorativa senza cromo. Questo metodo è stato testato e utilizzato per diversi anni in alcune linee di produzione di installazioni in Italia. Questa tecnica di finitura alternativa alla cromatura ha un'alta capacità di penetrazione (può rivestire forme più complesse rispetto al cromo esavalente) e fornire una finitura di alta qualità. Il colore di finitura risulta più scuro rispetto a quello ottenuto con il cromo esavalente.

Benefici ambientali ottenuti:

minimizzazione dell'uso di cromo esavalente

trattamento delle acque di scarico più facile ed efficace.

Cross-media effect:

alcune formulazioni di bagni di stagno-cobalto contengono ammine chelanti che possono causare problemi al sistema di trattamento delle acque reflue.

Dati operativi:

Il bagno risulta piuttosto instabile ed è necessario uno stretto controllo delle condizioni operative, soprattutto per il pH.

Potrebbe essere necessario uno stadio di passivazione con Cr VI a concentrazione minima.

I rotobarili devono essere costruiti in acrilico

Applicabilità:

E' stata approvata per certe parti interne nel settore auto a partire dal 1990 dalla General Motors.

Non ha alta resistenza all'usura. Il costo è più elevato

Driving force per l'implementazione:

Il maggior impulso per la sostituzione delle sostanze dannose è legato alla salute e sicurezza dei lavoratori.

Altre legislazioni ambientali, come la legislazione per l'acqua guidata da PARCOM e Water Framework.

6.1.3. Cromatura decorativa trivalente a base di solfati

Una azienda di trattamenti italiana con la collaborazione di altre 4 aziende fornitrici ha cercato di verificare l'applicabilità di un processo di cromatura trivalente.

Il pool promosso dal consorzio per lo sviluppo sostenibile nel settore STM Ecometal è partito dalle analisi delle cause del mancato sviluppo della tecnica nota da tempo di cromatura trivalente a base di Cloruri.

Evidenziati i problemi della tecnica ai cloruri (colore diverso, scarsa penetrazione dell'elettrodeposito, formazione di cloro all'anodo con problemi conseguenti) si è passati alla ricerca ed allo sviluppo della nuova MTD.

Descrizione

In una diversa matrice salina a base di Solfato e di Boro con appositi anodi al titanio rivestiti di ossidi di metallo nobile catalizzatori per l'ossigeno ad una temperatura di 55°-57° con un tenore di cromo trivalente tra i 6 e gli 8 gr/l si ottiene un processo con una colorazione stabile, che sviluppa ossigeno all'anodo e con una penetrazione ottimale paragonabile a quella dello stagno-cobalto.

Dati operativi:

colore ottenuto molto simile alla cromatura decorativa tradizionale

migliore qualità grazie al maggior potere di penetrazione e maggiore omogeneità

eliminazione del problema delle bruciature sul pezzo trattato nei punti di alta densità di corrente

Benefici Ambientali

- minimizzazione del cromo esavalente utilizzato ed emesso
- minore energia usata nel processo di elettrolisi
- riduzione dell'esposizione dei lavoratori
- riduzione del consumo di acqua
- riduzione nell'impiego di reagenti per il trattamento di acque reflue
- riduzione dei fanghi prodotti

Cross-media effect:

Essendo applicabile alla sola cromatura decorativa, si sottintende una preventiva nichelatura che utilizza anch'essa Solfati e Boro. Non sarà quindi possibile estendere ad una intera installazione

la tecnica in Italia per una motivazione in più rispetto a quelle comunitarie, dato che, il limite sui solfati e sul boro è una caratteristica propria del nostro paese. In questo momento si sta lavorando nelle imprese che applicano questo processo su questa problematica depurativa.

Applicabilità:

La tecnica potrebbe essere appropriata solo per nuovi impianti, è estremamente più costoso il processo sia in termini di costi dei materiali impiegati sia in costi di manutenzione della soluzione operativa che richiede trattamenti di prolungamento della vita utile del bagno con resine a scambio ionico.

La committenza può impedirne/ridurne la diffusione se non modifica le specifiche.

Gli investimenti richiesti per la riconversione di impianti esistenti sono elevati

L'applicazione di questa MTD è per tutti questi motivi solo consigliata in almeno una linea produttiva per quelle installazioni che possiedono una pluralità di linee produttive, si ritiene infatti necessaria una certa pratica industriale per pervenire alla completa ottimizzazione e piena applicazione.

La campagna di promozione del trattamento attuata da Ecometal ha portato a superare nel 2005 la dozzina di installazioni in Italia che utilizzano questa MTD.

Driving force per l'implementazione:

il maggior impulso per la sostituzione delle sostanze dannose è legato alla salute e sicurezza dei lavoratori. Altre legislazioni ambientali, come la legislazione per l'acqua guidata da PARCOM e Water Framework.

6.2. Fasi di lavaggio che utilizzano acqua riciclata (mediante pompe di rilancio)

Sono due le aziende di riferimento italiane che hanno sperimentato questa tecnica di riutilizzo dell'acqua di lavaggio in più fasi di lavaggio dello stesso impianto, ma la MTD in questione potrebbe essere anche più diffusa di quanto si pensi.

Descrizione

La tecnica può essere considerata come una estensione di un sistema di trattamento integrato (comunemente conosciuto come Lancy system). L'acqua derivante da una fase di lavaggio viene riutilizzata in un'altra fase di lavaggio, dove le caratteristiche chimiche e fisiche acquisite nella prima fase possono essere sfruttate nella seconda fase senza richiedere altri trattamenti aggiuntivi.

Per esempio, in una installazione di elettrodeposizione di nichel l'acqua derivante dal lavaggio dopo il processo di nichelatura potrebbe venire usata ancora in altre fasi di lavaggio:

- dopo la sgrassatura elettrolitica a freddo, poi
- dopo il decapaggio, ed eventualmente
- dopo la pre-sgrassatura chimica a caldo

Benefici ambientali ottenuti:

- riduzione del consumo dell'acqua fino al 40%

- riduzione degli elementi chimici usati grazie al minor sbalzo di ph tra una lavorazione alcalina e acida (e viceversa)

- riduzione degli elementi chimici usati per neutralizzare l'acqua prima di inviarla all'impianto di trattamento

Dati operativi:

La tecnica si applica solo agli impianti con processi senza cianuro.

È necessario un appropriato sistema di tubature e pompe di rilancio.

Applicabilità:

La tecnica non è sempre applicabile agli impianti esistenti per i quali va attuata una verifica di fattibilità.

Driving force per l'implementazione:

Risparmio di acqua ed elementi chimici

6.3. Flottazione

Questa MTD è stata applicata estendendo una pratica comune nelle aziende alimentari e modificando opportunamente l'impianto per adattarlo alle esigenze di depurazione del settore. Il primo motivo che ha spinto a sperimentare questa soluzione tecnica era dettato da un problema locale di sviluppo di nitriti e nitrati in certi periodi molto caldi estivi quando la temperatura dell'acqua nei sedimentatori superava i 20 °C e non c'era la possibilità di una rapida estrazione dei fanghi.

La tecnica viene applicata dopo la parte chimica dell'impianto di depurazione chimico-fisico potendo sostituirsi od affiancarsi alle consuete fasi di sedimentazione a seconda di fattori specifici.

Descrizione

Particelle solide (o liquide come olio o grasso) sono combinate con bolle d'aria, producendo un aggregato particelle-aria che galleggiano sulla superficie e vengono rimosse.

Benefici ambientali ottenuti:

raggiungimento dei valori limiti di emissione per le acque reflue

veloce estrazione dei fanghi contenenti metalli

possibile riduzione di reagenti chimici, agenti flocculanti, anti schiuma e carbone attivo.

Cross-media effect:

Potrebbe richiedere maggiore coagulante rispetto alla sedimentazione

Consumo di maggior energia rispetto alla sedimentazione.

Dati operativi:

Vengono usati tre metodi:

- flottazione a vuoto, dove l'aria è dissolta a pressione atmosferica seguita da una caduta di pressione per permettere la formazione delle bolle
- flottazione ad aria indotta (IAF) dove piccole bolle sono formate ed estratte nell'acqua reflua tramite un congegno di induzione come un venturi
- flottazione ad aria dissolta (DAF) dove l'aria pressurizzata è dissolta nell'acqua reflua o in parte dell'acqua reflua e rilasciata come piccole bolle

I vantaggi sono:

- alta efficienza
- maggior velocità di flottazione e quindi possibilità di usare installazioni più piccole rispetto a sedimentazione statica
- pre-ispessimento dei fanghi
- impianto modulare facilmente trasportabile, nelle nuove installazioni facilita le operazioni di dismissione del sito rispetto alle vasche di sedimentazione in cemento armato.
- se sostituisce i decantatori utilizza minor spazio.

Gli svantaggi sono:

- richiesta di una flocculazione di alta qualità per garantire una buona adesione delle bolle d'aria ai solidi sospesi

Applicabilità:

- impianti nuovi ed esistenti

Driving force per l'implementazione:

Può essere richiesto per necessità di impianti completi di depurazione acque reflue o per fattori locali specifici (es. divieto di scavo)

6.4. Riduzione del drag-out in impianti a rotobarile

Più che di una MTD si tratta di un contributo di studio effettuato dal gruppo BAT per impianti Rotobarile di Assogalvanica che ha portato ad elaborare una tabella meno semplicistica di quella originariamente adottata nel draft del BRef. Tale tabella è stata accettata nel BRef comunitario come uno dei contributi più qualificanti per la ottimizzazione degli impianti rotobarile rispetto al problema del drag out. Si sono distinte le tempistiche di sgocciolamento, i tempi di estrazione, i periodi di fermo e le rotazioni in relazione ai diversi trattamenti o pre-trattamenti.

Per ridurre il drag out il rotobarile deve essere estratto lentamente e con un tempo di drenaggio sufficiente; vengono riportati nella tabella sottostante i valori di riferimento:

Tabella 14 - Valori di riferimento: omissis.

6.5. Movimentazione triassiale

E' sfuggita all'inserimento nelle STM BRef questa tecnica brevettata in Italia di movimentazione meccanica dei pezzi immersi che migliora notevolmente le performance dell'impianto in termini di qualità della produzione, ampliando le possibilità di movimentazione meccanica rispetto all'insufflazione ad aria meno favorita come MTD . Questa tecnica viene inserita a futura memoria anche per far parte delle successive proposte della delegazione italiana alla prossima revisione del BRef on STM. Visto che lo sviluppo delle MTD è da intendersi come un processo continuo e che la tecnica risulta applicabile ai nuovi impianti per produzioni a telaio, sia di «tipo a giostra» che di «tipo a paranchi» dovrà esserne fatta opportuna menzione.

L'applicazione relativamente recente in Italia di tecniche di movimentazione meccanica dei pezzi immersi mediante movimentazione pluriassiale (doppia movimentazione od a movimenti combinati) ha dato luogo già a più di qualche applicazione sia in impianti situati in Italia che esportati. Nata nei primi impianti che l'hanno sperimentata come doppia movimentazione (su due assi) è stata quindi perfezionata e brevettata nella forma triassiale.

Il riferimento viene fatto al Brevetto così descritto: Movimentazione triassiale per processi di trattamento superficiali Brevetto n. 01293713 presentato il 20/06/97 rilasciato 10/03/99.