



**NACIONES
UNIDAS**

EP

UNEP(DEPI)/MED IG.22/12



**PROGRAMA DE LAS NACIONES UNIDAS
PARA EL MEDIO AMBIENTE
PLAN DE ACCIÓN PARA EL MEDITERRÁNEO**

UNEP

8 de diciembre de 2015
Español
Original: inglés

19ª reunión ordinaria de las Partes Contratantes del
Convenio para la Protección del Medio Marino
y de la Región Costera del Mediterráneo y sus Protocolos

Atenas (Grecia), 9 a 12 de febrero de 2016

Tema 3 del programa: Decisiones temáticas

Proyecto de decisión: Directrices sobre Mejores Prácticas Ambientales para la Gestión Ecológicamente Racional de Sitios Contaminados con Mercurio

Por motivos ambientales y económicos, la tirada del presente documento es limitada. Se ruega a las delegaciones que lleven sus ejemplares a las reuniones y no soliciten copias adicionales.

Nota de la Secretaría

La Secretaría ha preparado las Directrices sobre Mejores Prácticas Ambientales para la Gestión Ecológicamente Racional de Sitios Contaminados con Mercurio basándose en el párrafo 5 del artículo 4 del Plan Regional para someter a la aprobación de las Partes Contratantes las Directrices sobre Mejores Prácticas Ambientales para la Gestión Ecológicamente Racional de Sitios Contaminados con Mercurio.

El encargado de elaborar estas directrices ha sido el Centro Tecnológico Nacional de Descontaminación del Mercurio (CTNDM) de España. El Centro de Actividad Regional para el Consumo y la Producción Sostenibles (SCP/RAC) se ha encargado de la coordinación y la supervisión técnica.

El objetivo general de estas directrices es que sirvan de ayuda en la planificación y toma de decisiones que se realicen en todas las fases de recuperación de sitios potencialmente contaminados, desde la fase de determinación del sitio y la elaboración de informes preliminares; pasando por la determinación de los impactos en los diferentes compartimentos ambientales; los requisitos relacionados con la toma de muestras y la realización de análisis, entre otros, los procedimientos de análisis más habituales; la introducción de la evaluación del riesgo ambiental que ayudará a decidir si poner en marcha medidas correctivas y establecer una serie de objetivos finales para la recuperación, hasta la descripción de las principales técnicas de recuperación. Incluyen además un plan de control ambiental para la fase de ejecución de las labores de recuperación y la fase posterior a su finalización.

Por último, se ofrecen cuatro estudios de caso como principales proyectos sobre descontaminación del mercurio, que abordan la recuperación de una mina de mercurio cerrada, la extracción y tratamiento de lodos altamente contaminados en un río y el desmantelamiento de una planta de producción de cloro-álcali.

Las directrices se sometieron a debate en la reunión de puntos focales del Programa Coordinado de Control e Investigación de la Contaminación en el Mediterráneo (conocido como MED POL, por sus siglas en inglés) que se celebró en marzo de 2014 y luego se sometieron a aprobación en la reunión de los puntos focales de MED POL celebrada en junio de 2015 para someterlas a examen en la reunión de puntos focales del Plan de Acción para el Mediterráneo (PAM).

Las directrices se aplicarán en estrecha colaboración con la labor que llevan a cabo el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y la Secretaría del Convenio de Minamata en la esfera de los productos químicos.

Ya se ha previsto para noviembre de 2015 la realización de una serie de actividades de formación y capacitación en estrecha colaboración con la Iniciativa Horizonte 2020 de la Unión por el Mediterráneo (UpM).

El programa de trabajo para 2016-2017 que se ha propuesto contiene una serie de actividades orientadas a ayudar a las Partes Contratantes a aplicar las directrices, en particular a la hora de realizar el inventario de sitios contaminados y elaborar los planes de desmantelamiento de instalaciones de producción de cloro-álcali.

El proyecto de decisión propuesto se sometió a revisión en la reunión de los puntos focales del PAM (Atenas (Grecia), 13 a 16 de octubre de 2015) y quedó aprobado para su presentación en la 19ª reunión de las Partes Contratantes del Convenio para la Protección del Medio Marino y de la Región Costera del Mediterráneo y sus Protocolos (COP 19).

La propuesta de proyecto de decisión contribuye a la consecución de los siguientes resultados de la Estrategia de Mediano Plazo para 2016-2021: 2.4.2, 2.5.4, 2.3.1, 2.5.1, 2.5.2.

Proyecto de decisión IG.22/9

**Directrices sobre mejores prácticas ambientales
para la gestión ecológicamente racional de sitios contaminados con mercurio**

La 19ª reunión de las Partes Contratantes del Convenio para la Protección del Medio Marino y de la Región Costera del Mediterráneo, en lo sucesivo denominado el “Convenio de Barcelona”,

Recordando los artículos 4, 5, 15 del Protocolo para la Protección del Mar Mediterráneo frente a la Contaminación procedente de Fuentes Terrestres y Actividades Realizadas en Tierra, en el que se establecen obligaciones jurídicas vinculantes para tomar medidas para retirar de manera progresiva y eliminar la contaminación de fuentes terrestres;

Recordando también las obligaciones del Plan Regional sobre reducción del uso de insumos de mercurio adoptado por la Decisión IG 20/8.1 de la COP 17 celebrada en París (Francia) en febrero de 2012, en el que se establecen los programas de medidas y calendarios para prevenir y reducir los efectos nocivos del mercurio en la salud humana, el medio marino y el entorno costero del Mediterráneo, en lo sucesivo denominado el “Plan Regional”;

Apelando al artículo 4, párrafo 5, del Plan Regional, en el que se estipula que las Partes Contratantes aprueban las Directrices sobre mejores prácticas ambientales y gestión ecológicamente racional de sitios contaminados con mercurio;

Teniendo en cuenta la labor del Convenio de Minamata sobre el Mercurio y, en particular, su labor en el ámbito de las mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales;

Habiendo examinado el informe de la reunión de los puntos focales de MED POL celebrada en Malta en junio de 2015;

Aprueba las Directrices sobre Mejores Prácticas Ambientales para la Gestión Ecológicamente Racional de Sitios Contaminados con Mercurio, en lo sucesivo denominadas las “Directrices”, que se incluyen en el anexo de la presente decisión;

Insta a las Partes Contratantes a tomar las medidas necesarias para garantizar que la gestión ecológicamente racional de los sitios contaminados con mercurio, como mínimo las minas antiguas, y el desmantelamiento de plantas de producción de cloro-álcali se llevan a cabo en consonancia con las Directrices;

Insta a las Partes Contratantes a presentar a finales de 2016 informes sobre la ejecución del Plan Regional, incluidas las medidas relacionadas con las Directrices, para someterlos a aprobación en la vigésima reunión de la Conferencia de las Partes (COP 20), tal como se establece en el artículo 6 del Plan Regional;

Alienta a todas las Partes Contratantes a ratificar el Convenio de Minamata sobre el Mercurio para reafirmar su compromiso con la región mediterránea de prevenir, reducir, eliminar y gestionar los residuos e insumos de mercurio de manera ecológicamente racional;

Solicita a la Secretaría (MED POL y SCP/RAC) que facilite la aplicación de las Directrices a las Partes Contratantes, esforzándose por garantizar la creación de sinergias con la labor llevada a cabo en el Convenio de Minamata sobre el Mercurio y las colaboraciones realizadas en el marco de la Iniciativa Horizonte 2020 de la UpM.

ANEXO
Directrices sobre mejores prácticas ambientales
para la gestión ecológicamente racional de sitios contaminados con mercurio

Índice de contenidos

| | |
|--|-----------|
| Proyecto de decisión: Directrices sobre Mejores Prácticas Ambientales para la Gestión Ecológicamente Racional de Sitios Contaminados con Mercurio | 1 |
| 1. Introducción | 2 |
| 2. Legislación internacional..... | 3 |
| 3. Determinación de los sitios contaminados con mercurio | 5 |
| 4. Determinación de los impactos ambientales | 8 |
| 5. Caracterización ambiental de sitios contaminados con mercurio | 9 |
| 6. Preparación de muestras y procedimientos analíticos..... | 16 |
| 7. Evaluación de riesgos | 19 |
| 8. Recuperación de sitios contaminados con mercurio | 22 |
| APÉNDICE 1: ESTUDIOS DE CASO..... | 0 |
| ESTUDIO DE CASO 4: ESTABILIZACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON METALES PESADOS MEDIANTE EL USO DE ÓXIDO DE MAGNESIO DE BAJA GRADUACIÓN | 28 |

1. Introducción

1. En términos generales, un *sitio contaminado* es un lugar en el que existe tal acumulación de sustancias o residuos tóxicos que pueden afectar al suelo, las aguas subterráneas, los sedimentos y, en el caso del mercurio, incluso al aire, hasta un nivel que puede suponer un riesgo para el medio ambiente o la salud humana o hasta un nivel que esté por encima del umbral de seguridad recomendado para un uso específico.

2. El mercurio elemental se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente, siendo el único metal con esta propiedad, y también se evapora a temperatura ambiente. Entre las sustancias tóxicas que se pueden encontrar en sitios contaminados, el mercurio es una de las más problemáticas: sus características físicas y químicas lo convierten en todo un reto a la hora de gestionar sitios contaminados con mercurio, especialmente cuando se trata de recuperar grandes zonas industriales y minas de mercurio. Debido a sus propiedades, permanece en el lugar, adoptando diferentes formas físicas y químicas y llegando a todos los compartimentos ambientales en mayor o menor medida: al aire, el suelo, el agua, los sedimentos e incluso los edificios donde se llevan a cabo actividades relacionadas con el mercurio.

3. En suelos y sedimentos el mercurio inorgánico se puede transformar en metilmercurio mediante la acción bacteriológica a una tasa que dependerá de las características del suelo. El metilmercurio (CH_3Hg^+) es una forma biodisponible de mercurio orgánico altamente tóxica que se puede acumular a lo largo de la cadena alimentaria. El consumo de pescado y marisco contaminado debido al vertido directo durante décadas de metilmercurio en las aguas residuales de una fábrica de productos químicos en la bahía de Minamata (Japón) fue la causa de uno de los peores episodios de contaminación con productos químicos que se ha registrado en el siglo pasado.

4. Las tres formas principales (especiación) que se pueden encontrar en el medio ambiente son:

- El mercurio elemental (Hg^0), en equilibrio líquido y gas dependiendo de la temperatura.
- El mercurio inorgánico (Hg^{2+} , HgO , HgCl_2 , $\text{HgCl}\dots$)¹
- El mercurio orgánico ($\text{CH}_3\text{-Hg-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-Hg-NH}_2$, $\text{CH}_3\text{-Hg-SH}\dots$)

5. Hay una serie de actividades que son la causa histórica de que existan sitios contaminados con mercurio, por lo general debido a la falta de reglamentos ambientales, el uso de tecnologías contaminantes y una gestión de residuos deficiente. Dichas actividades están relacionadas principalmente con: la explotación de canteras y la extracción de mercurio²; la industria de cloro-álcali; las centrales eléctricas de carbón; la industria del cemento; la producción de arrabio, acero y metales no ferrosos; el sector de los residuos; la producción de sustancias químicas, fertilizantes químicos, productos farmacéuticos y catalizadores; baterías y luces fluorescentes.

6. Las principales fuentes de emisiones de mercurio que existen actualmente en la región del mediterráneo son las centrales eléctricas de carbón³.

7. La recuperación de un sitio contaminado es una medida correctiva que sirve para mitigar o eliminar la contaminación. El primer paso para lograrlo consiste en examinar meticulosamente cuál es el origen, el nivel, el tipo y el volumen de la contaminación existente. Una vez definidos estos parámetros, el siguiente paso consiste en determinar cómo y en qué medida puede afectar al medio ambiente y a la salud humana.

¹ El mercurio puede cambiar fácilmente de estado químico en el medio ambiente debido a su escaso potencial normal de $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$, lo cual provoca cambios drásticos en su movilidad y toxicidad.

² El mineral más común del mercurio es el cinabrio (HgS). Ha sido explotado en la región mediterránea, principalmente en España, y también en Argelia, Eslovenia, Turquía e Italia.

³ “Diagnóstico del mercurio en los países mediterráneos”. CP/RAC, 2010.

Por último, y solo después de haber investigado estos aspectos, deberán proponerse y adoptarse una serie de medidas correctivas para subsanar con total seguridad el daño medioambiental causado y reducir o eliminar el riesgo de que afecte a algún vector ambiental o a la salud humana.

2. Legislación internacional

2.1 Convenio de Minamata sobre el Mercurio⁴

8. El Convenio de Minamata sobre el Mercurio establece una serie de controles y reducciones aplicables a una gama de productos, procesos e industrias en los que se emplea, se libera o se emite mercurio.

9. En el marco del Convenio global sobre el mercurio se adoptarán unas directrices sobre gestión de sitios contaminados pero no ello no supondrá una obligación con respecto a la recuperación de sitios contaminados.

10. Se alienta a las partes a que cooperen en la formulación de estrategias y la realización de actividades para determinar unas medidas pertinentes, llevar a cabo una clasificación dependiendo de las prioridades, gestionar y, según convenga, recuperar sitios contaminados.

2.2. Convenio para la Protección del Medio Marino y de la Región Costera del Mediterráneo (Convenio de Barcelona)

2.2.1 **Medidas comunes**, adoptadas en la Quinta Conferencia de las Partes (1987) del Convenio de Barcelona.

- Antes de diluirlos en el mar Mediterráneo, la concentración máxima de mercurio en los efluentes es de 50 µg/l.
- Los nuevos desagües de efluentes con mercurio que descargan en el mar Mediterráneo deberán diseñarse y construirse de un modo que permita evitar que aumente la concentración de mercurio en la biota y los sedimentos más de un 50 % por encima del nivel de fondo en un radio de 5 km desde el punto de descarga.

2.2.2 **Plan Regional sobre reducción del uso de insumos de mercurio** (2012).

11. En el ámbito de la aplicación del artículo 15 del Protocolo sobre Contaminación procedente de Fuentes Terrestres, se adoptó en 2012, en el marco del Plan de Acción para el Mediterráneo del Convenio de Barcelona, un texto vinculante jurídicamente por el que las Partes deberían establecer, entre otras medidas, unos límites de emisión para los distintos sectores industriales,

12. Debe remitirse a la Secretaría del Convenio de Barcelona **un inventario de sitios contaminados**: que incluya minas de mercurio e instalaciones de producción de cloro-álcali que utilicen o hayan utilizado en el pasado celdas de mercurio. Los países también deben **determinar y concebir medidas apropiadas para estos sitios**.

2.3. Legislación de la Unión Europea

2.3.1 Aguas de superficie y aguas subterráneas

- 2.3.1.1 **Directiva 98/83/CE del Consejo** de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. Establece un límite de 1 microgramo de mercurio por litro.

⁴ Propuesto para su firma en 2013 y su entrada en vigor en 2018

2.3.1.2 **Directiva 2006/118/CE** de 12 de diciembre de 2006 relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro.

- Contiene una serie de criterios para evaluar el buen estado químico de las aguas subterráneas.
- Establece los valores umbral de los parámetros analíticos.
- El mercurio se incluye en las listas mínimas de contaminantes o grupos de contaminantes e indicadores de contaminación que deberían establecer los Estados miembros.

2.3.2 Suelos

2.3.2.1 **Directiva 86/278/CEE del Consejo** de 12 de junio de 1986 relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en agricultura.

2.3.2.2 **Directiva 91/156/EEC del Consejo** de 18 de marzo de 1991 por la que se establece la obligación de elaborar inventarios de sitios contaminados.

2.3.2.3 En la estrategia temática para la protección del suelo, **Comunicación COM[2006]231-final**, se contemplan conceptos como:

- el establecimiento de un marco jurídico para proteger y utilizar el suelo de manera sostenible;
- la integración de políticas de protección;
- la determinación de las zonas de riesgo
- la elaboración de un inventario de instalaciones y terrenos contaminados
- la rehabilitación de suelos degradados.

2.3.2.4 En el documento **COM (2012) 46 final** se presentaron tanto la estrategia como las actividades en curso llevadas a cabo desde 2006.

2.3.2.5 **Directiva 2010/75/UE** sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación). Cuando se lleven a cabo actividades industriales en las que se manipulen sustancias peligrosas se deberá determinar mediante un informe de referencia el estado del suelo y de las aguas subterráneas antes del inicio de las actividades y una vez finalizadas.

2.3.2.6 **Directiva 99/31 relativa al vertido de residuos**. El operador será responsable del mantenimiento, supervisión y control en las fases de mantenimiento posterior durante el tiempo que estime necesaria la autoridad competente, teniendo en cuenta el período durante el cual pueden aparecer peligros en los vertederos. En algunos países este período supera los 30 días.

2.3.3 Todos los medios

2.3.3.1 **Reglamento CE 166/2006**, relativo al establecimiento de un registro europeo de emisiones y transferencias de contaminantes, por el que se establece la obligación de informar sobre las emisiones al aire, al agua o al suelo que superen los límites establecidos.

2.3.4 Salud y seguridad en el trabajo

2.3.4.1 **Directiva 2009/161/UE de la Comisión** por la que se establece una lista de valores límite de exposición profesional indicativos.

2.3.5 Transporte de residuos peligrosos

2.3.5.1 **Acuerdo europeo** relativo al transporte internacional de mercancías peligrosas por carretera (ADR)

2.3.5.2 **Reglamento CE 1013/2006** relativo a los traslados de residuos, en el que se especifican los procedimientos para el control de los traslados de residuos con objeto de mejorar la protección ambiental.

2.3.5.3 **Directiva 2008/98** sobre los residuos (Directiva marco), que contiene las condiciones de transporte de los residuos, incluidas las normas mínimas de los transportistas.

3. Determinación de los sitios contaminados con mercurio

13. En primer lugar hay que elaborar un censo de las zonas industriales que hayan albergado en el pasado o que alberguen actualmente actividades en las que es posible que se haya utilizado mercurio, ya sea intencionada o accidentalmente, o que el mercurio haya sido emitido o vertido al medio ambiente (véase la lista de actividades en la introducción). Los sitios se irán añadiendo a esta lista en función de si los análisis y diagnósticos confirman la presencia de anomalías de mercurio significativas en el suelo, el aire, el agua o los sedimentos. Para detectar dichas anomalías, es necesario comparar los resultados obtenidos en el sitio en cuestión con los antecedentes geológicos naturales o antropogénicos.

14. Para poder definir las medidas que se deben llevar a cabo para limpiar el sitio, es de vital importancia realizar estudios sobre el terreno que determinen la amplitud y el alcance de la contaminación.

15. Para ello deberán definirse los siguientes parámetros:

- En qué formas aparece presente el mercurio (mercurio elemental, metilmercurio...).
- La cantidad de mercurio.
- Qué compartimentos ambientales se han visto afectados.
- Qué extensión tiene la zona contaminada.
- El comportamiento del mercurio en los distintos compartimentos ambientales.
- Cuáles son las consecuencias de la contaminación, tanto dentro como fuera del sitio.

16. Pueden utilizarse varios instrumentos sobre el terreno:

- Para el tratamiento de zonas potencialmente contaminadas y la determinación del tipo de contaminantes potencialmente presentes, el uso de estudios históricos y bibliografía relacionada, así como recabar información que recuerden los trabajadores, puede servir para hacerse una idea general de las prácticas ambientales e industriales que se llevaban a cabo en el sitio.
- De los estudios hidrogeológicos se extraerán las características del suelo (granulometría, composición del suelo y las rocas, zonas de fragmentación...) y las redes hidrológicas subterráneas (dirección del flujo de agua, conexión entre capas freáticas, profundidad, variación en los niveles de la capa freática...). Esto sirve para determinar la posible transferencia y nivel de contaminación.

17. Recabar información también servirá para detectar problemas de seguridad en el sitio y si la contaminación sale del emplazamiento: población local, usos del medio ambiente (huertos, pesca, consumo de agua, zonas de baño, zonas de paso...), exposición de los medios y la protección de los recursos naturales.

18. En el programa de investigaciones que se realiza en el sitio se definen los compartimentos ambientales, así como las muestras de estudios que se deben tomar, a fin de elaborar en última instancia el

diseño conceptual del sitio. Este último puede establecer las relaciones entre las fuentes de contaminación, los diferentes medios de transferencia y los problemas relacionados con la protección.

19. Los compartimentos ambientales que se deben estudiar son el agua (de superficie y subterránea); la biota (peces, plantas...); el suelo, el gas del suelo y los sedimentos y el aire.

20. La recogida de muestras y los análisis se deben realizar de acuerdo a los protocolos y normas. En el caso de la contaminación con mercurio, es conveniente relacionar cada muestra con un conjunto de observaciones sobre el terreno y mediciones de parámetros para poder asignar índices de sesgos a los resultados. Las observaciones o parámetros que se pueden tener en cuenta son:

- En el aire: temperatura y presión interna, temperatura y presión del aire exterior;
- En el suelo: entorno de la zona de recogida de muestras (zona debajo de losas, suelo desnudo, suelo cubierto de hierba, suelo con árboles cerca...), tipo de suelo (natural, con rellenos, litología, homogeneidad/heterogeneidad, granulometría, humedad, etc.), temperatura del suelo, temperatura ambiente, pH, Eh, oxígeno disuelto, contenido orgánico (carbono orgánico total), hierro, sulfatos, elementos principales o rastros que permitan determinar las características de los antecedentes geoquímicos, disolventes clorados (compuestos orgánicos con alta volatilidad, compuestos aromáticos monocíclicos clorados, total de hidrocarburos, etc.), tipos de bacterias presentes en el suelo (anaeróbicas, aeróbicas...);
- En el gas del suelo: temperatura y presión del suelo, temperatura y presión del aire exterior;
- En el agua: pH, Eh, oxígeno disuelto, aceptador de electrones (nitratos, nitritos, sulfatos, hierro y manganeso), contenido de cloruros y demanda química de oxígeno;
- En los sedimentos: pH, Eh, sulfuros/sulfatos, carbono orgánico total, granulometría.

21. Si hay gotas de mercurio en el suelo o los sedimentos, los resultados podrán sesgarse en función de si la gota se toma en una muestra o no, especialmente si el peso de la muestra es muy bajo. En este caso, deberá prestarse especial atención a los tamaños de las muestras para minimizar el riesgo. Una buena medida de seguridad para validar los resultados es incluir también muestras y mediciones del gas del suelo.

22. Es necesario realizar la especiación del mercurio al analizar la muestra, lo cual permitirá obtener una evaluación precisa de la toxicidad, la fiabilidad y los riesgos conexos. Mediante la especiación se establecerán las diferentes formas de mercurio presentes: mercurio total, mercurio elemental disuelto, mercurio reactivo disuelto, mercurio gaseoso Hg^0 , mercurio en partículas y mercurio coloidal.

23. Teniendo en cuenta que el mercurio elemental es la forma con mayor presencia en el aire y el gas del suelo (99 %), la especiación deberá realizarse preferentemente en las muestras de agua (aguas subterráneas y de superficie), del suelo y de los sedimentos.

24. En el capítulo 5 se ofrece una descripción más detallada de la recogida de muestras.

3.1 Fase I: Informe preliminar sobre la situación

25. El informe preliminar deberá incluir un modelo teórico del sitio contaminado con mercurio que se base en toda la información previamente obtenida. Durante esta fase se adjuntarán datos sobre los siguientes aspectos:

- ✓ La ubicación, la superficie de la zona e información sobre la región fisiográfica donde se encuentra el sitio;
- ✓ Archivos históricos del sitio y la zona circundante (climatología, etc.);
- ✓ Usos del lugar en el pasado, el presente y el futuro;
- ✓ Datos analíticos de estudios anteriores;
- ✓ Un estudio del sitio y de la zona aledaña.

26. Una herramienta importante que ayuda a determinar, cuantificar y caracterizar la contaminación es la elaboración de una lista de las actividades y procesos relacionados con el mercurio que se hayan realizado en el sitio y la cantidad estimada de residuos con mercurio.

27. Una vez determinados estos factores, deberá procederse con la fase II. Esta fase implica la elaboración de un informe adicional más detallado para evaluar el nivel de contaminación con mercurio.

3.2 Fase II: Informe adicional

28. En este informe se presentará la información requerida para fundamentar las conclusiones y decidir si es necesario realizar un análisis más exhaustivo.

29. Se recomienda llevar a cabo una inspección preliminar del sitio para lograr tres objetivos específicos: a) describir el sitio, b) examinar el tipo de contaminación provocada por el mercurio y c) definir los mecanismos que permiten la movilidad del mercurio y los puntos de exposición.

30. En caso de que sea necesario llevar a cabo estudios del sitio, deberá procederse con la fase de caracterización ambiental (capítulo 5)

31. A continuación se ofrecen más detalles sobre los tres objetivos específicos.

3.2.1 Descripción del sitio

32. Esta descripción deberá incluir cuestiones generales relacionadas con la ubicación del sitio, la climatología, la hidrología, la hidrogeología, la demografía de la zona (tamaño de la población más cercana y distancia entre el sitio y dicha población), y posible impacto ambiental.

33. El informe deberá incluir, como mínimo, los siguientes datos:

- **Ubicación.** Una descripción completa de la ubicación del sitio y los accesos al mismo. Información geográfica de sitio. Posible movimiento del material depositado en el lugar, los procesos de producción llevados a cabo, el origen de los residuos de mercurio, el volumen de residuos, etc.;
- **Forma y estructura de las instalaciones existentes.** Características geométricas, sistema de construcción y secuenciación de las obras, una estimación del volumen de material, los límites del sitio y las actividades realizadas en las zonas inmediatamente contiguas;

- **Climatología.** Una descripción completa del clima basada en el conjunto de datos disponibles, la temperatura media estacional, el volumen de precipitaciones anuales y su distribución, el volumen máximo de precipitaciones, la dirección predominante del viento y los patrones estacionales del viento;
- **Geología de la zona,** para saber cuáles son las formaciones geológicas y rocas que se encuentran en el sitio y obtener una descripción de sus características;
- **Edafología y usos de la tierra.** Una descripción completa de los tipos de suelo presentes en el sitio, junto con las características y los usos que se han hecho del mismo: industriales, agrícolas, cría de ganado, silvicultura, tipos de cultivos, etc.;
- **Red de drenaje de la superficie.** Una descripción del flujo fluvial durante todo el año, ríos permanentes o estacionales;
- **Aspectos socioeconómicos.** La demografía y economía de la zona.

3.2.2 Tipo de contaminación

34. A no ser que se realicen análisis químicos, es difícil determinar con exactitud qué contaminantes se encuentran presentes en el sitio. No obstante, en una visita sobre el terreno es posible definir con suficiente claridad el tipo de contaminación con mercurio existente. Para ello, es vital saber qué actividades y procesos se llevaban a cabo en la zona de interés, por medio de entrevistas con las autoridades locales y la población de la zona circundante. La información que se recabe de este modo debe resumirse y filtrarse siempre, en concreto si las actividades causantes de la contaminación se detuvieron hace mucho tiempo.

El sitio deberá definirse con el mayor grado de detalle posible en lo que respecta a las características físicas y geométricas de la estructura o estructuras que podrían ser las causantes de la contaminación.

3.2.3 Determinar los mecanismos que propician la movilidad del mercurio y sus puntos de exposición

35. La descripción del sitio y del tipo de contaminación nos permitirá intuir los mecanismos que propician la movilidad del mercurio y los compartimentos ambientales afectados, cuando proceda. Dado que la recogida de muestras debe ser exhaustiva, es muy importante seleccionar adecuadamente los puntos de exposición.

36. Durante la primera visita sobre el terreno, el especialista encargado del estudio deberá definir asimismo las zonas donde no haya evidencias de contaminación. Estas zonas se utilizarán para extraer muestras de referencia que servirán para *establecer el nivel de fondo o natural del mercurio en la zona de estudio.*

37. **Puede decidirse como medida cautelar preliminar limitar el acceso y los usos de las zonas potencialmente contaminadas** si los datos que se desprenden de los puntos de exposición en esta primera visita llevan a la conclusión de que puede haber un riesgo de exposición para las personas y los animales. Debe informarse sobre esta decisión a las autoridades locales pertinentes. La conveniencia de esta medida cautelar podrá revisarse más tarde cuando estén disponibles los resultados de los análisis.

4 Determinación de los impactos ambientales

38. Deberán usarse los criterios nacionales de protección y seguridad ambiental como referencia para determinar los impactos ambientales ocurridos en el sitio contaminado.

39. En caso de que no existan unos reglamentos específicos, deberá procederse con prudencia a la hora de realizar el estudio del sitio contaminado con mercurio. En este caso deberán usarse como referencia los datos publicados, las recomendaciones y las directrices internacionales pertinentes. Las conclusiones que se extraigan siguiendo este método y la decisión de las autoridades pertinentes permitirán evaluar las medidas que tomar en el futuro.

40. Teniendo en cuenta que el mercurio es móvil, los impactos ambientales deberán evaluarse en los diferentes compartimentos ambientales para determinar si se dan los siguientes riesgos.

Riesgo hidrológico:

- Alteraciones en el drenaje natural de la superficie y contaminación de los cauces de los ríos debido a la escorrentía y los lixiviados procedentes del sitio contaminado;
- Cambios en el curso de los arroyos adyacentes al sitio debido a la acumulación o apilamiento de materiales en los cauces, que puedan cortar el curso natural o ser arrastrados por una inundación y causar contaminación aguas abajo.

Riesgos atmosféricos:

- Partículas de polvo procedentes del sitio contaminado con mercurio emitidas o suspendidas otra vez por causa de los vientos;
- Regasificación y liberación del mercurio presente en materiales apilados o contaminados, debido a los cambios estacionales de temperatura.

Cambios en los suelos:

- Grado de ocupación por acumulación de materiales;
- Suelos cercanos afectados por la dispersión de materiales procedentes de sitios contaminados, la deposición de polvo o la escorrentía del agua de lluvia.

Impacto en la flora y la fauna:

- Especies vegetales de la zona afectadas y desplazamiento de fauna hacia hábitats adyacentes.

Morfología y paisaje:

- Impacto visual sobre las principales cuencas del paisaje natural debido al efecto del apilamiento de material, la falta de vegetación y el cambio del color.

5 Caracterización ambiental de sitios contaminados con mercurio

41. A la hora de seleccionar los compartimentos ambientales donde recoger muestras deberán tenerse en cuenta las características del sitio contaminado o su ubicación: cada sitio es diferente, por lo tanto, criterios que podrían aplicarse en una zona pueden no ser aplicables en otra. En algunos lugares, deberán tomarse muestras del agua de superficie y los sedimentos; en otros, tomar muestras del suelo puede ser suficiente; y por último, en otros deberán medirse las emisiones y tomarse muestras del suelo, las aguas de superficie y las aguas subterráneas.

42. La recogida de muestras y la realización de análisis son elementos fundamentales a la hora de evaluar sitios contaminados con mercurio, ya que determinarán el grado de contaminación del suelo y el daño causado al medio ambiente, así como los límites exactos de las zonas contaminadas.

43. Cuando se detecte contaminación con mercurio en un sitio, deberá comprobarse si también existe contaminación en la zona circundante. La recogida de muestras deberá realizarse tanto “dentro” como “fuera” del sitio, a fin de evaluar la posibilidad de que la contaminación haya afectado a las zonas adyacentes.

44. En cualquier caso, es esencial contar con una muestra de referencia para determinar los niveles de fondo del mercurio. En caso de que el sitio sea una zona minera, deberá extremarse la precaución a la hora de establecer el nivel de referencia. La deposición de minerales se puede extender más allá de los límites de la mina, debido a la continuación de la formación geológica que contiene el depósito. Por lo tanto, podrían obtenerse resultados con un alto contenido en metales que no necesariamente se deban a la actividad minera. En estos casos, deberá prestarse especial atención a los suelos y acuíferos.

Recogida de muestras

45. Las tareas de recogida de muestras, análisis y seguimiento deberán realizarlas profesionales cualificados, en consonancia con un plan bien diseñado y usando métodos comúnmente aceptados. Deberán usarse los mismos métodos en todo el programa.

46. Es importante señalar la importancia que tiene la recogida de muestras en un proyecto de descontaminación. Los errores que se produzcan al recoger muestras o las desviaciones de los procedimientos operacionales estándar podrían dar lugar a datos perjudiciales para el programa, por eso las muestras deben ser representativas y satisfacer los niveles deseados de fiabilidad. Una vez recogidas, las muestras deberán conservarse y almacenarse en la mayor brevedad posible. El tiempo que transcurra entre la recogida de muestras y la preparación para su análisis deberá ser el mínimo posible y se recomienda mantener las muestras refrigeradas hasta que se entreguen al laboratorio.

47. Además, deberán aplicarse rigurosas medidas de control y garantía de la calidad.

48. La recogida de muestras se realizará de forma selectiva, sistemática y aleatoria, incluidas todas las matrices (suelo, sedimentos y agua):

- Recogida selectiva de muestras
Los puntos de recogida de muestras vendrán determinados por la experiencia del responsable de esta tarea y normalmente incluyen factores como la visibilidad de la zona afectada por el vertido de productos químicos, los cambios de color del suelo, las zonas donde se hayan producido perturbaciones físicas con anterioridad o las zonas sin vegetación o con vegetación muerta. En los estudios ambientales, la recogida selectiva de muestras suele ser la base de una investigación exploratoria:
- Recogida sistemática de muestras
Este método resulta útil en sitios afectados por el vertido de productos químicos o la deposición de contaminantes por efecto del aire, sirve para documentar posibles gradientes de concentración y se suele utilizar en los programas de seguimiento. Los puntos de recogida de muestras pueden formar diferentes patrones en el suelo: en zigzag, en diagonal, en forma de red, sinuosos, etc. Deberán tomarse asimismo muestras secundarias en los vértices donde cambie la dirección del patrón.
- Recogida aleatoria de muestras
Permite obtener cualquier combinación posible de unidades de muestra y el número de combinaciones posibles solo se ve limitada por el tamaño de la muestra.

Análisis

49. A fin de obtener unos resultados significativos y aceptables, el laboratorio de análisis deberá contar con la infraestructura necesaria y experiencia probada de haber trabajado con la matriz en cuestión y el

tipo de mercurio objeto del análisis. Una excelente manera de comprobar la validez de los resultados es formar parte de un programa de comparación entre laboratorios.

50. Además, deberán establecerse procedimientos como los criterios de homogeneización y aceptación para el manejo y preparación de muestras en laboratorios. El capítulo 6 trata sobre una serie de consideraciones analíticas y sobre la preparación de las muestras. Para obtener más información acerca del tratamiento previo de las muestras consúltese la norma NEN-EN-16179: 2012 “Lodos, residuos biológicos tratados y suelos: orientaciones para el tratamiento previo de muestras”

51. Los métodos para analizar las diferentes matrices de mercurio pueden evaluar el contenido total de mercurio o la especiación del mercurio. Algunos han sido definidos por la Organización Internacional de Normalización (ISO) y el Comité Europeo de Normalización (CEN). Existen otros métodos nacionales como los elaborados por el Japón o por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos de América.

52. Deberán seguirse los siguientes criterios para obtener unos resultados de alta calidad:

- a) Definición de la técnica de análisis;
- b) Presentación de informes, de conformidad con el procedimiento de calidad establecido;
- c) Mantenimiento del equipo analítico;
- d) Validación de todos los métodos utilizados (incluidos los métodos propios del laboratorio);
- e) Formación del personal del laboratorio.

53. Además, deberán establecerse procedimientos como los criterios de homogeneización y aceptación para el manejo y preparación de muestras en laboratorios.

5.1 Caracterización de las aguas de superficie y subterráneas

54. Los análisis de las muestras de agua suelen realizarse en los laboratorios y no sobre el terreno. No obstante, es posible realizar algunas pruebas sobre el terreno. Se recomienda el uso de botellas de teflón lavadas con ácido clorhídrico como buen método para evitar la contaminación cruzada. Asegúrese de que el ácido utilizado no contiene mercurio, ya que los ácidos pueden ser la fuente de varios contaminantes, incluido el mercurio.

55. La especiación en el agua es una cuestión importante para entender el comportamiento del mercurio en el medio ambiente y para el tratamiento del agua contaminada con mercurio. Es necesario hacer una distinción entre las distintas formas de mercurio que se desprenden de los distintos medios de tratamiento de la muestra de agua (por ejemplo, filtrar la muestra y tratarla con cloruro de bromo (BrCl) proporciona información sobre $Hg_D = Hg^0 + Hg_R + Hg_C$; sin embargo, la digestión ácida seguida de un análisis proporciona información sobre $Hg_T = Hg_P + Hg_D$):

- Hg_T = total
- Hg_P = en partículas
- Hg_D = Hg disuelto
- Hg_R = reactivo
- Hg^0 = gaseoso
- Hg_C = coloidal/residual

El análisis de muestras de agua para la búsqueda de metilmercurio deberá realizarse mediante trazadores isotópicos y análisis mediante espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente unido a un cromatógrafo de gases (GC-ICP-MS).

5.1.1 Aguas de superficie

56. Deberá estudiarse la presencia de mercurio en las aguas de superficie del sitio contaminado y las zonas circundantes, ya que el agua puede actuar como medio de dispersión de la contaminación mediante lixiviados procedentes del sitio contaminado.

57. Para determinar el impacto que ha producido el sitio contaminado en las aguas de superficie, se llevará a cabo un análisis aguas arriba desde el punto de origen del mercurio y aguas abajo desde todos los posibles puntos de exposición. Este análisis deberá prestar especial atención a los puntos en los que se utilice agua para consumo humano, con fines recreativos, para lavar ropa, etc.

58. Las muestras sin filtrar se suelen utilizar para analizar aguas de superficie. Además, la recogida de muestras de mercurio debe realizarse *en todas las estaciones*, es decir, en épocas de lluvia y sequía, calor y frío.

59. Siempre que se analice un cuerpo de agua de superficie, la información deberá recopilarse de los **sedimentos**. Para ello, deberán recogerse muestras simples y superficiales (de 0 a 5 cm) aguas arriba y aguas abajo desde el punto de origen de la contaminación.

60. En zonas donde se constate la contaminación del agua, es importante saber si la fauna acuática se utiliza con fines alimenticios para evaluar la posibilidad de establecer restricciones a la pesca.

61. Una vez definida la red de drenaje en el informe adicional, deberá diseñarse una campaña de recogida de muestras de líquidos y sólidos (sedimentos). El objetivo consiste en evaluar:

- 1- la calidad del agua en la zona que rodea el sitio;
- 2- la calidad de los sedimentos presentes en los lechos de los arroyos de la zona;
- 3- si los sedimentos han sido afectados por materiales contaminados o por el propio contaminante tras ser arrastrado por el agua.

62. Deberán realizarse las siguientes tareas para diseñar la campaña de recogida de muestras.

- Elaborar un inventario de puntos de abastecimiento de aguas de superficie;
- Realizar un estudio sobre el terreno de todos los tipos de puntos de abastecimiento de agua;
- Seleccionar los puntos de recogida de muestras y el período (o períodos) más adecuados para llevar a cabo esta tarea, en función de las condiciones climatológicas;
- Fijar unos niveles de fondo de mercurio en la zona. La recogida de muestras debería realizarse en puntos situados aguas arriba desde la zona de estudio para evaluar los niveles de mercurio presentes en el agua antes de que esta llegue a la zona contaminada.

63. Detectar en aguas de superficie unos niveles de mercurio que estén por encima de los límites fijados para el agua destinada al consumo humano (1 µg/l) normalmente debería bastar para justificar la realización de un análisis exhaustivo del origen de dicha contaminación. Unos niveles de ese calibre podrían deberse a la contaminación o a un proceso de enriquecimiento natural.

5.1.2 Aguas subterráneas

64. Uno de los medios más vulnerables ante la contaminación de sitios peligrosos son los acuíferos. Por lo tanto, deberán someterse a un seguimiento no solo a través de los pozos construidos por el hombre, sino también a través de muestras recogidas en manantiales y otras fuentes naturales de aguas subterráneas.

65. Deberán llevarse cabo estudios hidrogeológicos en la zona seleccionada que deberán incluir alguna de las siguientes actividades:

- a) El diseño de un régimen preliminar de las condiciones hidrogeológicas de la zona, incluida la elaboración de un inventario de puntos de abastecimiento agua (puntos de captación de agua y manantiales de la zona);
- b) La realización de un estudio sobre el terreno de los puntos de abastecimiento de agua. Deberán recopilarse los siguientes datos: características de la construcción, capacidad de extracción, nivel piezométrico y características físico-químicas del agua;
- c) Seleccionar los puntos de recogida de muestras y el período o períodos que sean más adecuados para llevar a cabo esta tarea, en función de las condiciones climatológicas.

Cuando así lo requiera la envergadura y complejidad de la situación, quizás sea necesario recopilar información adicional mediante las siguientes actividades:

- d) Perforaciones de prueba en las estructuras y formaciones de interés hidrogeológico o hidroquímico de todo el sitio. Esta actividad dará muestra de los cambios en el nivel piezométrico y permitirá detectar los gradientes verticales;
- e) Pruebas de caracterización hidráulica en las zonas que no hayan sido exploradas mediante perforaciones, a fin de determinar la permeabilidad de las principales estructuras de la zona a través de las diferentes rocas.
- f) Recogida de muestras hidroquímicas en las perforaciones, taponando los agujeros para conocer las características químicas del caudal subterráneo a distintas profundidades tanto aguas arriba como aguas abajo desde el punto de origen de la contaminación.

66. Dada la naturaleza variable de los acuíferos, ***deberán realizarse tres análisis al año como mínimo***, dependiendo de las condiciones climatológicas locales.

67. Deberán medirse en el agua los siguientes parámetros:

- Parámetros medidos *in situ*:
 - Temperatura
 - Conductividad (salinidad)
 - pH (acidez)
 - Oxígeno disuelto
 - Eh (potencial de reducción-oxidación)
- Concentraciones de metales:
 - Mercurio
 - Arsénico
 - Bario
 - Cromo
 - Hierro
 - Níquel

68. Aparte de estas comprobaciones analíticas, pueden realizarse otras pruebas en función del tipo de proceso de producción causante del depósito de mercurio y de la composición prevista del punto de origen de la contaminación.

69. Del mismo modo, pueden ponerse en marcha otras medidas para determinar la presencia de aniones como sulfatos, nitratos, nitritos, carbonatos y amonio.

70. Cuando las muestras analizadas no han sido filtradas, los niveles de mercurio en los acuíferos solo pueden compararse con valores de referencia (por ejemplo, los de la EPA de los Estados Unidos de América). El análisis deberá incluir muestras de agua del grifo de hogares, ya que la concentración de contaminantes en el agua del grifo podría contener unos valores diferentes de los que se obtienen en un pozo o manantial.

71. En cualquier caso, deberán analizarse los niveles de mercurio en el agua que estén por encima de los niveles de referencia para el consumo humano (1 µg/l) a fin de determinar su origen.

5.2 Suelos y sedimentos

72. Antes de diseñar la campaña de recogida de muestras del suelo, deberá llevarse a cabo un estudio sobre el terreno para tener en cuenta varios factores, entre otros:

- Geomorfología del sitio.
- Características topográficas y geológicas, usos de la tierra, detección de escarpaduras, pendientes, laderas con una inclinación muy acusada, inestabilidad, etc.
- Accesibilidad del sitio y zonas de recogida de muestras.
- Determinación de las zonas formadas por terreno natural y zonas formadas por acumulación de materiales depositados que se han ido moviendo. Este punto resulta de especial interés en la recogida de muestras en zonas urbanas, donde es importante determinar si se ha extraído tierra del terreno o si se ha mezclado debido a obras de urbanización.
- Usos históricos del sitio (procesos industriales, tanques, redes de tuberías, almacenamiento de residuos, vertedero...).

73. Basándose en esta información y en los datos extraídos del informe adicional, se elaborarán unas orientaciones para la campaña de recogida de muestras. La contaminación se dispersa principalmente por medio del viento, mediante resuspensión y sedimentación de materiales finos (generalmente la distribución se produce en función de la dirección de los principales vientos de la zona) y por medio del agua de superficie.

74. Teniendo en cuenta la distribución de los vientos y el agua de superficie que fluye hacia el sitio, deberá crearse una red en forma de rombo de 50 x 50 metros para la recogida de muestras. La red deberá ser simétrica con respecto a la dirección de los vientos predominantes, ya que *a priori* se considera que estos vientos tendrán la máxima concentración de partículas suspendidas en el gradiente de contaminación. Además de esta red, deberán recogerse muestras en una serie de puntos separados entre sí de manera uniforme siguiendo un patrón concéntrico alrededor del límite del sitio contaminado para comparar y evaluar el impacto de los vientos no predominantes en el movimiento de partículas sólidas.

75. Las muestras de la superficie del suelo se tomarán extrayendo una fina capa de tierra y recogiéndola con una espátula limpia. Las muestras a más profundidad se recogerán en el mismo punto donde se tomaron las muestras de superficie usando un equipo apropiado (barrena).

76. En el caso del suelo o los sedimentos, deberá utilizarse un tubo de muestreo, ya que permite observar en una muestra inalterada el perfil y la profundidad de la contaminación.

77. Los agujeros de las pruebas hidrogeológicas pueden usarse como muestras, preferentemente extrayendo de forma continua el núcleo de las perforaciones.

78. Para garantizar que se obtiene una muestra representativa, se tomarán muestras de aproximadamente un kilo de peso, de la cual se extraerá posteriormente en el laboratorio una parte homogeneizada de unos 100 ml para su posterior análisis. El resto de la muestra se almacenará con una referencia distintiva por si fuera necesario llevar a cabo más pruebas en fases posteriores. En el caso de los sedimentos, el peso de las muestras puede ser inferior ya que no es necesario que pesen tanto para realizar los análisis.

79. En el caso de actividades mineras, las muestras del suelo deberán recogerse en tres niveles: en la superficie simple (0-5 cm), a una profundidad de 0,5 m y en muestras de rocas extraídas de las perforaciones, si procede. Las muestras recogidas en los dos primeros niveles sirven para comprobar si existen posibles variaciones entre el suelo de superficie y a más profundidad debido a un enriquecimiento de mercurio que haya migrado desde el suelo y a la concentración de este en la superficie de contacto con el lecho de rocas. La recogida exhaustiva de muestras en red se puede llevar a cabo a mitad de cada punto y alternándolos.

5.3 Caracterización del aire y los alimentos

5.3.1 Aire

80. Los niveles de mercurio en el aire exterior deberán tenerse en cuenta debido a su alta dispersión y la facilidad con la que este metal se evapora. Tal como se ha mencionado antes, a la hora de seleccionar los puntos de recogida de muestras deberán tenerse en cuenta las actividades industriales que se han llevado a cabo dentro y fuera del sitio, así como las condiciones meteorológicas.

81. Es posible que existan diferentes fuentes de mercurio en el aire exterior. No obstante, la detección de niveles altos de mercurio de forma natural indica que existe mercurio en la zona. Una forma rápida de confirmar la presencia de mercurio es medir las concentraciones de este metal en el aire. Esto se debe a que los contaminantes se suelen dispersar por medio del aire, pero no permanecen en él. Como resultado, los niveles de concentración descienden una vez eliminada o reducida la fuente de la contaminación.

82. En sus Guías de calidad del aire para Europa, la Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció el valor orientativo de 1.000 nanogramos/m³ (1 microgramo/m³) como media anual del mercurio en el aire exterior.

83. La EPA ha establecido como concentración de mercurio de referencia la cantidad de 300 ng/m³ en zonas residenciales expuestas.

84. La Directiva 2009/161/UE de la Unión Europea establece como máximo una exposición profesional (8 horas al día) de 20.000 ng/m³.

85. Se pueden elaborar modelos para identificar los puntos de origen más probables de la contaminación (deberán tomarse siempre muestras del aire exterior). Las muestras de aire pueden recopilarse en períodos de 24 horas siguiendo un calendario que tenga en cuenta las condiciones meteorológicas que se suceden durante el año.

86. Deberá mantenerse un registro detallado de las condiciones meteorológicas y de todas las actividades que se han estado llevando a cabo en la zona en el momento de recogida de cada muestra.

5.3.2 Alimentos

87. Deberá determinarse el contenido de mercurio en muestras de plantas y animales procedentes de alimentos producidos en la zona y de otros alimentos consumidos habitualmente por la población. Deberán tomarse muestras de alimentos procedentes de la pesca y la caza, así como de fuentes agrícolas.

En caso de que haya sedimentos contaminados, deberán recogerse muestras de especies que se alimentan en el fondo de los ríos, arroyos y lagos. No resulta interesante incluir peces que se alimenten en la columna de agua.

88. De acuerdo con el principio de precaución, no deberán sobrepasarse los niveles de ingesta descritos en las recomendaciones de la OMS. En 2008, la OMS publicó una guía http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/mercury/en/ orientada a ofrecer información sobre el posible impacto de la exposición al mercurio y para ayudar a determinar, en la medida de lo posible, cuáles son las poblaciones en riesgo.

89. La OMS señala en su guía que existen dos grupos particularmente vulnerables ante los efectos del mercurio. Los fetos son especialmente sensibles a los efectos del mercurio. La exposición al metilmercurio a través del consumo materno de pescado (especialmente atún, pez espada, tiburón...) o marisco podría causar daños en el sistema nervioso y el cerebro del bebé. Las principales consecuencias del metilmercurio son posibles desórdenes en el desarrollo neurológico. Como resultado, la exposición a esta sustancia durante la etapa fetal podría afectar las capacidades cognitivas, la memoria, la capacidad de concentración, el lenguaje, las capacidades motrices y las capacidades visuales y espaciales del bebé. Por lo tanto, deberá hacerse especial hincapié en las mujeres embarazadas, lactantes y en edad de procrear.

90. El segundo grupo lo conforman las personas que se ven expuestas de manera sistemática (exposición crónica) a altos niveles de mercurio. Este grupo comprende personas que consumen pescado como alimento básico (pesca de subsistencia) o individuos que se ven expuestos por motivos profesionales.

91. En caso de que los hábitos alimentarios de la población impliquen una ingesta de mercurio que roce los límites establecidos, se recomienda restringir el acceso a los alimentos contaminados e incluso regular el uso de la tierra o los tipos de cultivos que se pueden cultivar en la zona afectada, a fin de garantizar la protección de la salud de la población circundante.

6 Preparación de muestras y procedimientos analíticos

92. En la sección que viene a continuación se ofrece una descripción de una metodología bien contrastada, teniendo en cuenta que se podrán usar otras técnicas diferentes en función de cada caso, de los conocimientos especializados de los analistas y de los medios técnicos disponibles.

A. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

a) Suelos saturados de agua y sedimentos

Se describen dos procedimientos alternativos, el secado de la muestra a temperatura ambiente o la liofilización.

a.1 Secado a una temperatura ambiente controlada (máx. 20-22 °C)

- 1- Si la muestra está saturada de agua, deberá filtrarse para separar la fase líquida. Si la muestra original está lo suficientemente seca, procédase entonces directamente con la fase de homogeneización (apartado 3). En cualquier caso, el contenido de humedad de una muestra

secundaria deberá determinarse en paralelo en un horno o en una termobalanza (véase la nota de pie de página⁶).

- 2- La parte sólida se coloca sobre papel absorbente a una temperatura ambiente controlada (que no supere los 20-22 °C), y se pesa regularmente hasta que el peso sea constante.
- 3- Homogeneizar la muestra.
- 4- Si no se dispone de información previa sobre la concentración aproximada de mercurio, una opción sería realizar un análisis ESCHKA⁵ para obtener orientaciones sobre la técnica más adecuada para determinar el contenido de Hg de la muestra.
- 5- Realizar el análisis en función de la concentración prevista, siguiendo las orientaciones que se ofrecen más adelante en la letra B. Para ello, salvo cuando se utilice la técnica de la pirólisis, será necesario llevar a cabo una disolución previa de la muestra. El procedimiento más habitual es atacar con agua regia, pero existen otros métodos alternativos que se podrán usar dependiendo de las características de la muestra.
 - ISO 11466.3 (agua regia)
 - EPA 3050B (HNO₃-H₂O₂-HCl).
 - DIGESTIÓN ÁCIDA ASISTIDA CON MICROONDAS EPA 3015, 3051, SW 846
- 6- Obtener los resultados relativos a la materia seca, con la fórmula de corrección de la humedad (véase la nota⁶)

a.2 Liofilización

93. La liofilización (secado en frío) es un método que minimiza la pérdida de componentes volátiles como el mercurio durante el proceso de secado de muestras con humedad, por lo que su uso resulta muy conveniente en tejidos orgánicos (pescado, marisco, algas, etc.). Como resultado se obtiene una muestra con un contenido de humedad muy bajo que se puede analizar directamente. La liofilización resulta especialmente adecuada cuando se trata de muestras de pequeño tamaño.

⁵ El método ESCHKA se basa en el proceso de amalgamación del mercurio sobre una placa de oro. La muestra del suelo se introduce en un crisol de porcelana y se cubre primero con una capa de polvo de hierro y luego con una capa de óxido de zinc. A continuación, se cubre el crisol de porcelana con una placa de oro. Después el crisol se somete a un proceso de calcinación, lo que hace que el mercurio se convierta en gas y se fije a la placa de oro. La diferencia de peso en la placa de oro nos permitirá determinar el contenido de mercurio que hay en la muestra del suelo. El rango de mercurio que se puede medir va desde un 0,2 % a más de un 30 %.

⁶ Corrección de la humedad: La concentración de mercurio resultante que se obtenga de la muestra original, expresada sobre la muestra seca será:

$$R = \frac{L \cdot b \cdot F}{1000 \cdot M} \cdot \frac{100}{100 - H}$$

R: concentración de mercurio en sólido seco mg/kg (partes por millón [ppm])

L: concentración de mercurio en la solución analizada (microgramos/litro)

b: volumen de la digestión final en mililitros.

F: factor de dilución de la digestión, si se da el caso

M: peso de la muestra sólida original digerida, en gramos.

H: valor de la pérdida a 105 °C, como % de la muestra original.



Dispositivo de laboratorio para liofilización

Muestra de suelo seca

- 1 - Disolver la muestra, por lo general en agua regia, salvo cuando se utilice una técnica de pirólisis.
- 2 - Realizar los análisis correspondientes.
- 3 - Comparar los resultados con una muestra secundaria secada a 105 °C, tal como se ha descrito antes.

b) Determinación de Hg en muestras líquidas

94. En el caso de los análisis de mercurio en muestras líquidas, las mediciones se realizan directamente (antes de llevar a cabo la filtración al vacío con un filtro de 0,20 micras) dependiendo del rango de mercurio previsto (véase la letra B).

B. PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS MÁS COMUNES

1. En el caso de las muestras sólidas con concentraciones de mercurio superiores a las 300 ppm, la concentración exacta de mercurio se puede determinar directamente siguiendo el método ESCHKA (véase la nota a pie⁵)
2. En el caso de las muestras sólidas con una concentración de mercurio de entre 20 y 300 ppm, la concentración exacta de mercurio se puede determinar directamente aplicando una técnica de pirólisis sobre la muestra (por ejemplo, el accesorio RP-91C de la empresa LUMEX ha sido concebido para descomponer una muestra y reducir el mercurio desde un estado ligado a un estado atómico usando la técnica de la pirólisis) y realizando los análisis posteriores mediante espectrofotometría de absorción atómica.
3. En el caso de las muestras con una concentración de mercurio de entre 0,05 y 20 ppm, la concentración exacta se puede determinar mediante espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), también conocida como espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), mediante una digestión previa de la muestra en una mezcla ácida.
4. Como alternativa se puede utilizar, en caso de más de 1 ppm, la técnica del sistema de vapor frío (CVAAS) seguido de las mediciones pertinentes mediante espectrometría de absorción atómica (basándose en la norma ISO 12846 2012), que es la práctica más extendida en los laboratorios, o sus sistemas equivalentes por inyección de flujo FIAS y FIMS. Pueden surgir problemas

relacionados con el hecho de que los compuestos formados por sustancias orgánicas con mercurio no responderán ante la técnica de absorción atómica con vapor frío y pueden producirse interferencias con cloruros, yoduros, sulfuros, cobre y compuestos orgánicos volátiles. Se recomienda en primer lugar eliminar los enlaces orgánicos con agua regia en caso de muestras sólidas y con ácido nítrico en muestras líquidas, seguido de una oxidación de todo el mercurio hasta alcanzar su estado bivalente con permanganato o bicromato, y por último reducir como se suele hacer con borohidruro o cloruro de estaño. Una opción segura podría ser el uso del método de adición de patrón para confirmar los resultados o cambiar la técnica si el problema persiste.

5. Las muestras sólidas con una concentración de mercurio inferior a 0,05 ppm, aunque también se puede utilizar en concentraciones más altas, pueden analizarse directamente sin una disolución de la muestra sólida original mediante descomposición térmica (por ejemplo, el accesorio RP-91C de la empresa LUMEX ha sido concebido para descomponer una muestra y reducir el mercurio desde un estado ligado a un estado atómico usando la técnica de la pirólisis), luego mediante amalgamación por medio de espectrometría de absorción atómica (por ejemplo, el equipo AMA-254). El método se basa en la norma EPA 7473 SW 846.

En cualquier caso, si se utiliza el proceso pirolítico y se sospecha que el mercurio está ligado a silicatos u otras matrices que puede que no se descompongan por acción térmica, la validación de los análisis directos del sólido deberá confirmarse mediante un método apropiado de digestión ácida total (como el método EPA 3052), seguido de un análisis mediante AMA-254 u otras técnicas analíticas equivalentes.

7. Evaluación de riesgos

95. La evaluación del riesgo ambiental servirá para dar respuesta a las siguientes cuestiones:

- ¿El sitio supone un riesgo real o potencial para la población humana y/o la biota?
- ¿Cuál es la magnitud del riesgo?
- ¿Debería recuperarse el sitio para reducir el riesgo?
- ¿En caso de no recuperar el sitio, podría aumentar o propagarse el riesgo?

96. La evaluación del riesgo ambiental es un proceso que atribuye una serie de magnitudes y probabilidades a los efectos adversos de la contaminación. Por lo tanto, se trata de un instrumento que puede ayudar a decidir si se deben tomar o no medidas ambientales en un sitio contaminado. Mediante la evaluación de riesgos se puede establecer la urgencia con que se debe actuar: cuanto mayor sea el riesgo de que la contaminación afecte a seres vivos, mayor será la necesidad de poner en marcha programas de rehabilitación.

97. La evaluación de riesgos se puede utilizar para definir objetivos de recuperación de un sitio, que pueden ser alcanzados: a) los límites máximos aceptables establecidos por la legislación en vigor o las autoridades pertinentes, o b) los límites específicos del sitio en función de la evaluación.

98. La evaluación del riesgo ambiental constituye una herramienta para decidir si llevar a cabo acciones correctivas en el sitio contaminado y para fijar el objetivo de recuperación final, seleccionando para ello las mejores estrategias de limpieza. El objetivo ideal es recuperar el sitio y sus usos, dejando unas concentraciones iguales a los niveles que se podían encontrar en el medio ambiente antes de que se produjese la contaminación, mediante las técnicas descritas en el apartado 7.1. No obstante, esta solución puede ser inviable desde el punto de vista económico, por lo que podrán considerarse otras opciones, tal como se señala en dicho apartado.

99. Establecer como meta un nivel de limpieza basándose en una evaluación de riesgos implica reducir la contaminación al nivel máximo aceptado, que no necesariamente tiene que ser cero (la especiación, la labilidad y la biodisponibilidad del mercurio son parámetros que se pueden tener en cuenta). Por tanto, la concentración residual del contaminante en el punto final no supondrá un riesgo para la población humana y la biota.

100. Las evaluaciones de riesgos pueden realizarse en cuatro fases claramente definidas con unos objetivos específicos:

1. Descripción y caracterización de lo que es un riesgo. Todos los análisis de estas características deberán ayudar a evaluar los riesgos para la salud humana y para los ecosistemas.
2. Análisis del nivel de peligrosidad y toxicidad. Esta fase tiene como finalidad determinar elementos o compuestos que pueden ser peligrosos, caracterizar el tipo de efectos que pueden tener y evaluar la relación que existe entre dosis y efectos, con objeto de anticipar una respuesta contra los efectos del contaminante para una amplia gama de dosis. Este análisis se fundamenta en datos y características del contaminante, en lo que respecta a su comportamiento toxicológico y ambiental.
3. Análisis de la exposición. La finalidad de este análisis es calcular la tasa de contacto con el contaminante en cuestión. El análisis se basa en una descripción de posibles escenarios de exposición y en la caracterización de la naturaleza y el alcance de la contaminación.
4. Análisis de los riesgos. Los resultados de las fases anteriores se combinan para calcular de manera objetiva la probabilidad de que se produzcan efectos adversos en los elementos protegidos teniendo en cuenta las condiciones específicas en las que se encuentra el sitio.

101. Existen otros contaminantes, aparte del mercurio, que pueden tener efectos negativos. Por consiguiente, si existen evidencias de la presencia de otros contaminantes en el sitio, el responsable del proceso debe tomar la decisión de incluirlos en el estudio y la evaluación.

7.1 Caracterización de los efectos toxicológicos

102. Esta parte de la evaluación de riesgos valora y describe los efectos que tiene el contaminante en cuestión (mercurio) en los receptores seleccionados mediante las diferentes rutas de exposición.

103. Los receptores de la contaminación expuestos frecuentemente a riesgos en sitios contaminados con mercurio son:

7.1.1 Los humanos

104. Los efectos y síntomas potenciales de una intoxicación por mercurio en los humanos y algunos animales varían en función de la forma química del mercurio, la ruta de exposición (inhalación o ingestión) y la dosis de exposición, además del tiempo de exposición y la concentración del mercurio.

105. Las principales rutas de exposición de todos los habitantes que viven en un sitio contaminado con mercurio son las siguientes:

- Por vía respiratoria (absorción mediante inhalación de mercurio y/o polvo);
- Por vía oral (absorción mediante ingesta). Se considera que el mercurio ingerido a través de la comida tiene principalmente forma de metilmercurio (un compuesto orgánico del mercurio);
- Por vía tópica.

7.1.2 Los animales terrestres

En términos generales, los síntomas de intoxicación de los que se tiene constancia en animales envenenados con mercurio no son específicos y dependen de las rutas de exposición, al igual que en los humanos.

7.1.3 La biota acuática

106. El potencial de toxicidad del mercurio para la biota acuática se ve influenciado por diversos factores. Entre ellos cabe señalar la forma en que se encuentra el mercurio, la fase de desarrollo de los organismos afectados y la composición química del agua.

107. Los cambios de temperatura, la salinidad y la dureza del agua también alteran los efectos tóxicos que puede tener el mercurio en la biota.

108. Es un hecho ampliamente aceptado que la forma más tóxica del mercurio es el **metilmercurio**. Para que la metilación tenga lugar son necesarias unas condiciones reductoras (es decir, concentración baja en oxígeno). Es bien conocido que la acción bacteriológica fomenta la metilación, que es el principal proceso responsable de transformar el mercurio inorgánico en una formulación orgánica capaz de entrar en toda la cadena alimentaria.

109. En los sistemas acuáticos, los peces son los principales receptores del mercurio mediante ingesta, ya que están expuestos a este elemento tanto por estar en el agua como por ingerir plantas y microinvertebrados.

110. Los peces y los microinvertebrados como el marisco también pueden absorber el mercurio a través de sus branquias.

111. Los microinvertebrados también pueden estar expuestos al mercurio presente en los sedimentos, al igual que algunas especies de peces que se alimentan de materiales depositados sobre los sedimentos. Debido a que se sitúan a la cabeza de la cadena alimentaria en los sistemas acuáticos, se supone que los peces tienen los niveles más altos de concentración de mercurio que se pueden encontrar en cualquier biota acuática.

7.1.4 Las plantas

112. Las plantas no suelen ser sensibles a las formas inorgánicas del mercurio (es decir, el mercurio elemental y el mercurio iónico), probablemente debido al alto grado de absorción del metal que presentan las partículas del suelo. Esto previene en gran medida la absorción de mercurio y la toxicidad en plantas, que no suelen presentar concentraciones de metales pesados⁷, pero son más propensas a absorber formas orgánicas del mercurio, como el metilmercurio, que a absorber formas inorgánicas.

7.2 Evaluación de la exposición

113. En esta fase ya sabemos cuáles son las rutas de exposición, los receptores, las concentraciones y la toxicidad.

⁷ Medidas preventivas contra la contaminación ambiental con mercurio y sus efectos en la salud. Asociación japonesa para la salud pública, 2002

114. La evaluación de la exposición consiste en combinar los resultados de la evaluación de los riesgos para los humanos y ecosistemas con estudios de dispersión a fin de evaluar el grado de movilidad de los contaminantes y analizar las concentraciones presentes en los distintos medios afectados.

115. Las fuentes de exposición que deberán tenerse en cuenta en un sitio contaminado con mercurio son los medios analizados en la caracterización ambiental, es decir, partículas en suspensión, emisiones de gases, aguas de superficie, aguas subterráneas, suelo y sedimentos.

7.3 Caracterización de los riesgos

116. La caracterización de los riesgos es la fase final de la evaluación de riesgos. Durante esta fase se evalúa la probabilidad de que se produzcan efectos adversos a causa de la exposición al mercurio, y se establecen las bases de las medidas que se deben tomar en el futuro.

117. Además, los datos y conclusiones obtenidas en las fases en las que se examinaron las características toxicológicas y los efectos de los contaminantes relevantes se analizan en conjunto, junto con la evaluación de la exposición. Todos estos datos se combinan siguiendo el razonamiento que se desprende del modelo conceptual propuesto.

118. En lo que respecta a la salud humana, la dosis de contaminante que recibe un individuo (calculada a partir de la caracterización del escenario de exposición) se compara con los valores de referencia toxicológicos establecidos para la sustancia en cuestión y los diferentes segmentos de población.

119. Se deberán obtener los siguientes resultados:

- a. Una serie de conclusiones sobre el riesgo real de contaminación que presenta el sitio para los receptores humanos y ecosistémicos, así como el riesgo de dispersión (futuro riesgo);
- b. Una estimación sobre el nivel de incertidumbre del análisis de riesgos, a fin de evaluar con precisión las conclusiones de la caracterización.

120. Para llevar a cabo esta fase pueden utilizarse programas informáticos validados que permitan simplificar los cálculos, teniendo en cuenta que deberá justificarse su idoneidad para las características y condiciones específicas del sitio. En caso contrario, se deberá utilizar otro método de cálculo. Si se utiliza un programa informático, deberán facilitarse capturas de pantalla del proceso para confirmar los valores introducidos y las conclusiones obtenidas.

121. Se han desarrollado varios enfoques para la fase de caracterización de los riesgos, cada uno con su correspondiente programa informático especializado disponible en el mercado.

-Acción correctiva basada en el riesgo (RBCA)

-Evaluación probabilística del riesgo (PRA)

-Evaluación directa de la toxicidad basada en la biotecnología

8. Recuperación de sitios contaminados con mercurio

122. Las medidas de recuperación de sitios contaminados con mercurio dependen de varios factores relacionados principalmente con la ubicación del sitio y con el impacto potencial que puede tener sobre el medio ambiente y la salud humana.

123. Puede considerarse el uso de más de un tipo de tecnología de recuperación, teniendo en cuenta los resultados del estudio, el nivel de limpieza establecido como meta, la capacidad de las tecnologías de recuperación disponibles y el uso que se pretende hacer del sitio en el futuro.

124. Los principales factores que influyen en la selección de un conjunto inicial de tecnologías de recuperación son:

- a) Los receptores (aguas de superficie o aguas subterráneas, suelo, aire, biota, humanos...);
- b) La (posible) movilidad del mercurio dentro del sistema hidrológico;
- c) La posibilidad de que se generen lixiviados de mercurio desde el suelo o los sedimentos;
- d) El punto de origen de la contaminación;
- e) Las concentraciones de mercurio en los receptores humanos, animales y vegetales, que muestran los niveles de exposición;
- f) Los estados químicos en que se presenta el mercurio en el sitio contaminado;
- g) La biodisponibilidad para la biota, los invertebrados y las plantas comestibles del medio acuático;
- h) La cantidad de mercurio liberado durante las operaciones;
- i) La posibilidad de que tenga lugar la metilación del mercurio;
- j) Los niveles de fondo de contaminación con mercurio y la deposición atmosférica de mercurio a nivel regional que no estén relacionados con las fuentes locales;
- k) Los reglamentos locales y nacionales relativos a la limpieza del agua, los suelos, los sedimentos y el aire;
- l) En situaciones en que se hayan llevado a cabo operaciones mineras, es importante conocer con precisión las formaciones geológicas que permitieron la extracción del mercurio para no incluirlas como suelos contaminados debido a las actividades mineras.

125. Una vez evaluados estos factores se puede proceder a realizar un análisis más exhaustivo sobre cuáles son las técnicas de recuperación más apropiadas.

126. Dependiendo de los receptores y de la gravedad, magnitud, grado y tipo de contaminación causada por el mercurio y otros contaminantes, es posible que el plan de recuperación requiera la aplicación de diferentes técnicas o medidas que permitan reducir o contener el volumen o toxicidad de la contaminación de la manera más efectiva y eficiente posible.

127. A continuación se ofrece una descripción de los posibles tratamientos que se pueden aplicar en medios contaminados con mercurio. Estas técnicas se pueden utilizar, tanto de manera independiente como combinadas, para recuperar un sitio contaminado. En general, la finalidad de las técnicas que se presentan a continuación consiste en recuperar la zona gracias a la eliminación del mercurio.

128. Tal como se indica en el apartado 3.2.3, cabe la posibilidad de restringir el uso de la zona contaminada y de limitar su acceso, al menos hasta que se puedan poner en marcha las labores de recuperación del sitio.

129. Como alternativa se puede contener la contaminación de un sitio mediante técnicas de impermeabilización basadas en el uso de materiales naturales como arcillas o materiales geosintéticos como planchas de polietileno de alta densidad, a fin de evitar que se produzcan evaporaciones y lixiviaciones de mercurio.

130. Además, los residuos se pueden transportar para almacenarlos en vertederos especialmente diseñados para este propósito.

131. Otra opción sería proponer distintos tratamientos para cada zona o producto de la zona contaminada con mercurio.

8.1 Tratamiento de suelos y efluentes contaminados con mercurio⁸

132. Pueden utilizarse diferentes técnicas en el tratamiento de efluentes contaminados con mercurio. Algunos procesos son meramente físicos (sedimentación), otros son fisicoquímicos (coagulación-floculación, adsorción, etc.) y otros son químicos (oxidación-reducción, precipitación, etc.). Elegir la opción adecuada depende de varios factores, principalmente de la especiación del elemento y la presencia de otros agentes.

133. En el apartado 8.1.1 se trata específicamente de la recuperación de las aguas subterráneas y de superficie

a) Precipitación

134. Una de las prácticas más habituales usadas en el tratamiento de efluentes es la precipitación del mercurio en forma de sales insolubles.

135. El precipitante más importante es el sulfuro. El sulfuro de mercurio es una de las sales más insolubles y es la forma más común en que se presenta el mercurio en la corteza terrestre (cinabrio).

136. El nivel óptimo de pH para que se produzca la reacción es 7. A continuación, el precipitado que se forma es sometido a un proceso de sedimentación, para lo cual se pueden añadir floculantes que ayuden al proceso. Los valores relativos a la concentración de mercurio una vez realizada la precipitación del sulfuro ronda entre los 10 y los 100 µg/litro.

137. Este proceso presenta algunos inconvenientes, como la generación de grandes volúmenes de lodos que requieren un tratamiento posterior y la formación de especies solubles debido a un exceso de sulfuro. Por lo tanto, no resulta ser la técnica más adecuada para el tratamiento de efluentes contaminados con mercurio.

b) Adsorción

138. Los tratamientos que implican técnicas de adsorción producen unos niveles de concentración de mercurio más bajos que los que se obtienen mediante precipitación. A medida que aumenta la concentración del adsorbente, disminuyen los niveles del mercurio remanente. La especiación del mercurio y el pH son otros factores que pueden perjudicar el proceso.

El adsorbente de uso más extendido es el carbón activado. Por lo general se encuentra en forma de carbón activado granular, cuya forma presenta unas partículas relativamente más grandes y se puede utilizar para rellenar columnas.

c) Intercambio iónico

139. Se trata de una de las principales técnicas de tratamiento de efluentes que contienen mercurio. Existe una amplia gama de resinas capaces de capturar las diferentes especies de mercurio. La tecnología ha sido

⁸ (Fuente EPA 1997)

concebida principalmente para crear enlaces con el mercurio iónico. No resulta muy efectivo en el caso de los compuestos organomercuriales o el mercurio elemental.

140. El proceso se lleva a cabo en columnas o tanques llenos de la correspondiente resina y dotados de sistemas de entrada y salida del efluente, así como agua limpia para el enjuagado, y una solución regenerante.

141. Los sistemas de intercambio de iones ofrecen muchas ventajas: actúan según las necesidades, son relativamente insensibles ante la variabilidad del efluente, con ellos se pueden obtener concentraciones de valor cero y son compatibles con una amplia gama de resinas. Entre las desventajas cabe citar el agotamiento repentino de su capacidad, lo que significa que es necesario hacer un seguimiento constante del proceso, la formación de un efluente de agua salada con mercurio, que deberá someterse a tratamiento, y los posibles problemas derivados de utilizar en el proceso agua con un total de sólidos disueltos muy alto.

d) Oxidación-reducción

142. En algunos casos se puede utilizar la oxidación y reducción para modificar el estado de oxidación del mercurio y propiciar así su disolución o decantación.

143. La oxidación se aplica en efluentes que contienen mercurio metálico o compuestos organometálicos para cambiarlos a su forma iónica o disolverlos como haluro de mercurio. El proceso puede llevarse a cabo en un reactor discontinuo o un fermentador de flujo de pistón. Las sales de mercurio se separan de las matrices de los materiales residuales y luego se someten a un proceso de tratamiento que puede consistir, por ejemplo, en métodos de precipitación o extracción ácida.

144. Los oxidantes más comunes son el hipoclorito de sodio, el ozono, el peróxido de hidrógeno, el dióxido de cloro y el gas de cloro.

La reducción se utiliza como método para eliminar el mercurio de una solución, transformándolo en mercurio metálico y luego, por ejemplo, se puede filtrar, centrifugar o sedimentar. Los agentes más utilizados en procesos de reducción son el aluminio, el hierro, el zinc, la hidracina, el cloruro de estaño y el borohidruro de sodio.

145. Con los procesos de reducción se pueden obtener altas tasas de descontaminación siempre que la concentración de mercurio sea relativamente alta (hasta 2 g/l). No obstante, el proceso resulta menos eficaz cuando los niveles de mercurio son bajos. En este caso, será necesario llevar a cabo tratamientos adicionales.

e) Otros

146. Existen otros métodos que han dado buenos resultados en el tratamiento de efluentes contaminados con mercurio, como los procesos de separación por membranas (como la ultrafiltración y la ósmosis inversa).

147. Otros métodos, algunos en fase experimental, son los tratamientos biológicos (microorganismos capaces de absorber o reducir el mercurio), la extracción mediante membranas líquidas emulsionadas y la fotocatalisis solar con dióxido de titanio.

8.1.1 Tecnología para la recuperación de aguas subterráneas y de superficie (*Biester, 2013*)

148. En muchos casos, puede que no sea posible eliminar el contaminante, por lo que será necesario recurrir a la contención hidráulica para proteger el entorno circundante. En estos casos, la tecnología que más se utiliza actualmente para la recuperación de aguas subterráneas y de superficie es la de bombeo y

tratamiento. Básicamente, los sistemas de bombeo y tratamiento consisten en la instalación de pozos de extracción por debajo de la capa freática dentro de la zona de contaminación o un gradiente ligeramente inferior. Dado que la masa de contaminación permanece en la zona subsuperficial, los sistemas de bombeo y tratamiento deben funcionar constantemente para evitar que la contaminación salga del sitio. El agua extraída debe tratarse en la superficie, por lo que tanto la ubicación del pozo como el caudal de bombeo deberán escogerse de modo que se garantice la captación de aguas subterráneas contaminadas y se limite la recuperación de agua limpia. Deberán instalarse pozos de control en torno al penacho de contaminantes para valorar la contención y evaluar las condiciones hidrogeológicas.

149. Las tecnologías usadas en el proceso de tratamiento en los casos en que hay altas concentraciones de mercurio son similares a las que se utilizan en los procesos de recuperación de mercurio de efluentes líquidos industriales, tal como se ha descrito anteriormente (mercurio presente en salmuera procedente de aguas residuales de plantas de producción de cloro-álcali, etc.). Para lograr unas concentraciones inferiores a las establecidas como metas de descontaminación, el tratamiento del agua contaminada en su conjunto comprenderá una serie de fases de tratamiento que podrían incluir, entre otras, la sulfuración, la reducción química (hidracina), la coprecipitación y adsorción y el intercambio iónico. Estas tecnologías resultan eficientes con altas concentraciones (más de 1 mg/l) y caudales bajos (menos de 10 m³/hora). Se suelen utilizar en procesadores discontinuos. Debe tenerse en cuenta que este tratamiento con caudales bajos podría reducir la capacidad que tiene la bomba de captar el penacho contaminado.

150. En los casos con bajas concentraciones (inferiores a 10 µg Hg/l), la técnica de tratamiento más recomendable es la filtración de las aguas subterráneas mediante carbón activado granular impregnado en azufre (véase el cuadro a continuación).

151. Tecnologías de filtración más utilizadas para eliminar el mercurio del agua (HPC AG Freiburg, 2011):

| | Carbón activado granular modificado | Carbón activado granular impregnado con azufre | Resinas para el intercambio iónico (p. ej. Ambolite) |
|--|--|---|---|
| Fuente de información | Proveedor | Proveedor | Proveedor |
| Principio | Sorción | Intercambio iónico y sorción de azufre | Intercambio iónico en grupo tiol (-SH) |
| Eficiencia (µg Hg/l) | <1 | <1 | <1 |
| Capacidad de adsorción (g Hg/kg medios de filtración) | 4 (3-5) | 8 (5-10) | 50 |
| Costos (€/kg medios de filtración) | 3,6 | 4,5 | 40 |
| Costos específicos (€/g Hg) | 0,9 (0,7-1,2) | 0,56 (0,45-0,9) | 0,8 |

152. En el cuadro anterior se aprecia la baja capacidad de filtración y adsorción del carbón activado granular. Además, la baja cinética de sorción del carbón activado granular obliga a reducir el caudal para que la filtración y la eliminación de mercurio del agua se realicen de manera eficiente. Asimismo, téngase en cuenta que el mercurio suele asociarse a otros compuestos orgánicos o inorgánicos en matrices de agua complejas (con un pH alto o bajo, con alta salinidad), lo cual provoca una sorción competitiva y una drástica reducción en la eficiencia de la filtración tradicional que utiliza el carbón activado granular.

153. En el caso de las técnicas de recuperación tradicionales que utilizan tecnologías para el intercambio iónico y carbón activado granular, sus bajas capacidades cinéticas y de adsorción y sus elevados costos específicos, generan unos altos costos de capital, así como de funcionamiento y mantenimiento.

154. En cualquier caso, los residuos mercúricos como los lodos, los filtros o el carbón granular saturado que se generen deberán manipularse como si se tratase de residuos de mercurio.

8.2 Tratamiento de residuos sólidos contaminados con mercurio ⁹

155. Los tipos de tratamiento que reciben los residuos sólidos contaminados con mercurio se han clasificado en cuatro categorías:

a) Tratamientos termales (sistema de retorta o calcinación, entre otros)

b) Solidificación/estabilización (incluida la amalgamación)

a) Lavado/extracción ácida

b) Vitrificación

a. **Tratamientos termales** El uso de sistemas de desorción térmica y de retorta son dos métodos habituales usados en el tratamiento térmico a gran escala de residuos contaminados con mercurio y para el tratamiento de suelos y sedimentos.

156. Estos tratamientos volatilizan el mercurio mediante la aplicación de calor a baja presión y luego lo condensan en una superficie fría.

157. El mercurio elemental que se obtenga mediante este método puede almacenarse o reutilizarse en otros procesos. Los efluentes de gases deberán tratarse para evitar que se produzcan emisiones de mercurio o de otros componentes.

a.1 Sistemas de retorta/calcinación (Fuente: ITRC 1998)

158. Los residuos previamente tratados se envían a una cámara de desorción o a un sistema de retorta donde se someten a calor a baja presión para volatilizar el mercurio. El calor puede aplicarse de forma directa, a través del contacto con los gases de combustión, o de forma indirecta, mediante una pared metálica.

159. Al poner en funcionamiento las cámaras de desorción, los residuos que contienen se agitan constantemente. El movimiento aumenta la transferencia de calor y de masa, lo que permite obtener unas tasas de evaporación más altas. En cambio, los residuos tratados en sistemas de retorta y calcinación se mantienen estáticos.

160. Las cámaras de desorción más comunes son hornos rotatorios a los que se aplica el calor directamente y sistemas de tornillo a los que se aplica calor indirectamente.

161. Para tratar grandes cantidades de residuos, los sistemas que aplican calor directo requieren grandes cantidades de gases de combustión. Por lo tanto, es necesario recurrir a complejos sistemas de control, y las emisiones de gases deben someterse a tratamiento. En estos casos, los costos de inversión y funcionamiento podrían ser mucho más altos que los de los sistemas que aplican calor de forma indirecta, en los cuales el gas de combustión no se mezcla con los residuos peligrosos.

a.2 Tratamiento de gases

⁹ Fuente: *Treatment technologies for Mercury in Soil, Waste and Water, EPA 2007*

162. Los gases procedentes del sistema de retorta se pasan por filtros de mangas para eliminar las partículas que puedan contener. Posteriormente, el gas se enfría en un condensador para transformar el mercurio gaseoso en líquido. A continuación, el gas se somete a tratamiento en una serie de sistemas de control formados por filtros de carbón activado y oxidantes catalíticos que capturan cualquier fuga de vapor de mercurio y materia orgánica volátil.

b. **Solidificación/estabilización** La solidificación y estabilización son procesos fisicoquímicos que tienden a reducir hasta cierta medida la movilidad del mercurio al contenerlo físicamente (solidificación) o al crear enlaces químicos con él (estabilización). La amalgamación, que consiste en formar una aleación sólida o semisólida de mercurio con otros metales, es una forma de solidificación.

163. Existen dos procesos de solidificación básicos:

- Microencapsulación: el material de recubrimiento se vierte sobre la masa de residuos.
- Microencapsulación: los residuos se mezclan con el material de recubrimiento antes de que se produzca la solidificación.

b.1 Estabilización con azufre

164. Este proceso consiste en convertir el mercurio líquido en sulfuro de mercurio (HgS), que es la forma más insoluble y común en la naturaleza.

165. Existen dos formas cristalinas del sulfuro de mercurio: alfa HgS y beta HgS, ambas prácticamente insolubles y con una solubilidad en el agua muy similar.

166. Si los residuos contienen mercurio elemental, este se mezcla con azufre a temperatura ambiente y se agitan rápidamente. La energía que se genera al mezclarlos es suficiente para provocar la activación. Como método alternativo, se puede obtener una reacción entre el vapor de mercurio y el azufre dentro de una mezcladora con una atmósfera inerte, para evitar la formación de óxido de mercurio (HgO).

167. Deberá evitarse la oxidación del mercurio que genera HgO, dado que esta especie es más soluble que el sulfuro. Por lo tanto, se recomienda trabajar en una atmósfera inerte y añadir antioxidantes como el sulfuro de sodio (Na₂S).

b.2 Azufre-estabilización con polímeros

168. Se trata de una modificación del proceso con azufre. Consiste en estabilizar el mercurio mediante una reacción con azufre para luego solidificarlo/microencapsularlo en una matriz polimérica.

169. Se lleva a cabo en dos fases:

1. La estabilización: Consiste en una reacción entre el mercurio elemental y el cemento polimérico con azufre (una mezcla con un 95 % de azufre y un 5 % de policiclopentadieno).
2. Solidificación (y microencapsulación): Calentar hasta los 135 °C.

170. Este proceso presenta varias ventajas: el producto que se obtiene es monolítico y tiene una superficie específica baja. Lo que hace que sea menos volátil y existan menos probabilidades de lixiviación.

b.3 Amalgamación

171. Este proceso consiste en la formación de una aleación de mercurio con otros metales (amalgama). A medida que la concentración de metales aumenta, la amalgama se vuelve más sólida. Los metales que se suelen utilizar son el cobre, el selenio, el níquel, el zinc y el estaño. Para acelerar el proceso se añaden al mercurio metales finamente divididos.

b.4 Otros agentes estabilizantes-agentes solidificantes

172. Otras sustancias utilizadas a modo de agentes son, entre otras, el cemento, el polisulfuro de calcio, el fosfato cerámico enlazado químicamente, los fosfatos, el platino y resinas de poliéster.

173. De entre las distintas matrices utilizadas en los procesos de solidificación, podemos distinguir entre las que requieren una estabilización previa y las que no. Para garantizar que no se libere mercurio, esta distinción se realiza función de la resistencia del material.

c. **Lavado/extracción** El lavado de suelos y la extracción ácida se utilizan en tratamientos *ex situ* de suelos y sedimentos contaminados con mercurio.

174. El lavado de suelos es un proceso que utiliza el agua como principal agente y combina la separación física de partículas por tamaño y la separación química mediante agua para reducir las concentraciones de contaminantes en los suelos. Este proceso se basa en el hecho de que la mayoría de contaminantes tienden a aglomerarse más con las partículas más pequeñas del suelo (arcilla y limo) que con las partículas más grandes (arena y grava). Se puede recurrir a métodos físicos para separar las partículas limpias relativamente más grandes de las partículas más pequeñas porque estas últimas se aglomeran con partículas más grandes mediante procesos físicos (compactación y adhesión). Por tanto, este proceso hace que la contaminación se aglomere con las partículas más pequeñas para su posterior tratamiento.

175. Entre los métodos más utilizados en el tratamiento de aguas residuales cabe citar el intercambio iónico y la extracción por medio de disolventes.

176. En la extracción ácida se utilizan productos químicos a modo de agente extractor, como el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico, para extraer contaminantes de una matriz sólida mediante un método de disolución en ácido. Luego se separan las fases sólidas y líquidas por medio de hidrociclones y los sólidos se pasan a un sistema de aclarado, donde se enjuagan con agua para eliminar los ácidos y contaminantes que contienen.

177. Es posible que haya que aplicar un tratamiento adicional a los sólidos precipitados o que haya que depositarlos en un vertedero y, además, deberá tratarse el fluido procedente de la extracción ácida y el agua de aclarado para eliminar los metales pesados que contengan.

178. La principal ventaja que presentan el lavado de suelos y la extracción ácida es que los contaminantes peligrosos acaban separados de los suelos y sedimentos, reduciendo así el volumen de residuos peligrosos que necesitan ser tratados o depositados.

Los resultados y viabilidad del proceso de lavado de suelos dependen de ciertos factores como el tipo de suelo, su composición, la distribución de partículas por tamaño, su homogeneidad y el carbón orgánico total presente. Además, las composiciones de contaminantes complejas y heterogéneas pueden complicar la formulación de una solución de lavado simple, por lo que será necesario utilizar múltiples procesos de lavado secuenciales para eliminar los contaminantes.

d. En la **vitrificación** se utilizan corrientes eléctricas para calentar, fundir y vitrificar el material de tratamiento en el mismo lugar, incorporándolo luego al producto vitrificado final, que es resistente a la lixiviación y sostenible desde el punto de vista químico. La corriente eléctrica se pasa a través del suelo mediante una serie de electrodos insertados de forma vertical en la superficie de la zona contaminada.

179. La temperatura del suelo contaminado puede alcanzar entre 1.600 y 2.000 °C. Mediante un único proceso de fundición se pueden tratar hasta 1.000 toneladas.

180. La vitrificación se utiliza para tratar residuos que se encuentren a una profundidad de hasta 6 metros. Las zonas contaminadas de gran extensión se tratan en diferentes bloques que en conjunto forman una zona tratada de gran extensión.

181. Los gases generados deben recogerse y enviarse a una unidad de tratamiento. Podrían formarse además dioxinas y furanos si hay una presencia excesiva de cloruros y estos entran en el sistema de tratamiento de efluentes de gases.

182. Tratar el mercurio podría resultar complicado debido a su alta volatilidad y su baja solubilidad en el cristal (menos del 0,1 %), pero podría tratarse de manera efectiva si se presenta en bajas concentraciones.

183. Normalmente el exceso de cloruros en un porcentaje de peso del 0,5 se suele evaporar y pasar a los efluentes de gases. Si existe una concentración excesiva de cloruros podrían acumularse sales de álcali, tierra alcalina y metales pesados en los residuos sólidos recogidos en el tratamiento de efluentes de gases. Así pues, es posible que haya que separar las sales de cloruro de los residuos si los residuos vuelven a pasar al proceso de tratamiento.

El cuadro que se muestra a continuación ofrece un resumen de las ventajas y desventajas de las estrategias y tratamientos más usuales:

| | | | | | |
|---|---|---|--|------------------------------|--|
| <p><u>Eliminación de la fuente mediante excavación</u></p> | <p>Excavación de los materiales contaminados en toda la zona contaminada o en algunos focos concretos de contaminación donde se concentran las masas de mercurio.</p> | <p>Permite una recuperación total, radical sin concentraciones residuales que gestionar si se excava toda la zona.</p> | <p>Podría resultar caro debido a los requisitos en materia de salud y seguridad relacionados con los trabajadores y el entorno. Riesgo de que el mercurio elemental lábil se vuelva a mover. Limitaciones geotécnicas debido al nivel de las aguas subterráneas o las infraestructuras existentes. Transporte del suelo contaminado al vertedero. Necesidad de un vertedero construido expresamente para residuos de Hg. Si solo se extraen los focos de contaminación, gestionar con otras tecnologías de suelos residuales no excavados.</p> | <p>Mercurio lábil total.</p> | <p>Tecnología fiable pero con problemas inherentes a la presencia de mercurio.</p> |
| <p><u>Contención <i>in situ</i> con barreras verticales e impermeabilización</u></p> | <p>Aislamiento de las zonas de contaminación existentes en la subsuperficie con respecto del entorno circundante no contaminado.</p> | <p>-Relativamente simple y rápido de ejecutar. -Requiere equipos estándar de construcción. -Puede resultar más económico que la excavación y eliminación de residuos o el tratamiento térmico. -Puede aplicarse a zonas de gran extensión o grandes volúmenes de residuos. -Evita el uso de monoceldas y los riesgos asociados con la retirada y el transporte. -Ofrece un remedio total que aborda todo el mercurio presente en la zona en cuestión. -Ofrece un sistema relativamente pasivo que no depende de una gestión activa.</p> | <p>El mercurio permanece en el sitio y no hay una reducción de la toxicidad ni las masas; esto supone un posible riesgo en caso de que falle o se degrade el contenedor. Limitaciones geotécnicas debidas a las infraestructuras existentes. Barreras verticales limitadas a una profundidad de menos de 20 m debido al aumento de los costos de capital. Tratamiento de los vapores mediante gas-drenaje-impermeabilización.</p> | <p>Mercurio lábil total.</p> | <p>Hay disponibles una gama de materiales de barrera.</p> |

Lavado de suelos con procesamiento previo (separación mecánica)

Técnica *ex situ* en la que los suelos y materiales contaminados se lavan, por lo general con agua o soluciones ácidas oxidantes. Las soluciones acuosas y el agua de lavado se pueden tratar y reciclar.

Posibilidad de reutilizar los materiales tratados *in situ* para rellenos.

Reducción de los residuos que hay que tratar/depositar en vertederos.

-Es necesario extraer la fuente.

-Puede que haya que realizar un procesamiento previo con separación física, clasificación y molienda del material.

-La dificultad técnica aumenta dependiendo del tipo de suelo y contaminante.

-El uso de la tecnología solo es viable con volúmenes importantes debido a los costos.

Hg⁰ y mercurio inorgánico.

Las unidades de lavado de suelos han tratado los suelos y los residuos de mercurio de manera eficiente en diferentes países.

Inmovilización in situ: estabilización y solidificación, amalgamación con eliminación in situ o ex situ

Reacción química (estabilización) y encapsulación física (solidificación) para reducir el potencial de peligrosidad de un material contaminado, al convertir el contaminante en una forma menos soluble, menos volátil, menos móvil o menos tóxica. Eliminación *in situ* o *ex situ* en vertederos especialmente contruidos y con licencia para acoger residuos de mercurio.

-Apenas hay que clasificar los residuos, basta con cumplir los criterios relativos a la lixiviación;

-Menos riesgo durante el transporte.

-Permite el almacenamiento en contenedores en vertederos especialmente contruidos (monoceldas).

-Es necesario excavar.

-Es necesario realizar pruebas específicas del sitio en laboratorio y a una escala experimental antes de su aplicación a gran escala.

-Posible pasivación del mercurio elemental durante el mezclado e ineficacia del tratamiento cuando se producen gotas de Hg⁰ (alto contenido de mercurio elemental).

-Aumento del volumen de residuos en general.

-La estabilidad a largo plazo de los medios estabilizados es incierta o no ha sido evaluada con algunos reactivos.

-Huella de carbono al transportar los residuos fuera del sitio.

-Costos elevados cuando se trata de grandes volúmenes de residuos (de 800 a 1.000 € por tonelada).

-Es necesaria una supervisión a largo plazo.

Mercurio lábil total, especialmente el Hg⁰.

**Desorción térmica
*in situ***

Aplicación de calor *in situ* a suelos contaminados para lograr la volatilización directa-eliminación de productos volatilizados mediante extracción de vapores de los suelos.

- No es necesario excavar.
- Extracción selectiva del mercurio lábil (que es el problema ambiental).
- La operación es de corta duración.

- Llevarlo a cabo puede ser caro y difícil desde el punto de vista técnico.
- Requiere de redes densas de pozos de sondeo combinados tanto para el calentamiento como la extracción del vapor de los suelos.
- Debe gestionarse el mercurio capturado a través del sistema de tratamiento del vapor.
- Deben controlarse las fugas de emisiones de vapor de mercurio.
- Podría resultar complejo el tratamiento secundario de arroyos de aguas residuales del agua condensada.
- Gran consumo de energía.

Hg⁰ y mercurio inorgánico.

Se ha demostrado comercialmente que la desorción térmica *in situ* es eficaz a gran escala en la descontaminación de compuestos orgánicos con puntos de ebullición altos.

**Desorción térmica
*ex situ***

La desorción térmica *ex situ* es un proceso continuo que normalmente se realiza en hornos rotatorios (o equivalente).

- Recuperación del mercurio y separación del material que podría reutilizarse en rellenos *in situ*.
- Alta eficiencia de reducción.

- Requiere de excavación y almacenamiento temporal.
- Podría ser necesario tratar los residuos otra vez.
- Gran consumo de energía.
- Deben controlarse las fugas de emisiones de vapor de mercurio.
- Debe gestionarse el mercurio capturado a través del sistema de tratamiento del vapor.
- Podría resultar complejo el tratamiento secundario de arroyos de aguas residuales del agua condensada.

Hg⁰ y mercurio inorgánico.

Se ha demostrado comercialmente que la desorción térmica *ex situ* es eficaz a gran escala en la descontaminación del mercurio solo en bajas concentraciones (< 10 mg Hg/kg).

Sistema de retorta discontinuo

Proceso *ex situ* donde los suelos contaminados se calientan de una forma controlada-volatilizando los contaminantes (p. ej. el mercurio) que posteriormente se recupera en los efluentes de gases.

Desorción térmica en condiciones controladas.

-Recuperación del mercurio y separación del material que podría reutilizarse en rellenos *in situ*.

-Alta eficiencia de reducción.

-Requiere de excavación y almacenamiento temporal.

-Limitado a las capacidades de tratamiento del orden de una a cinco toneladas al día.

-Sistema caro, con un alto consumo de energía, es necesario tratar los vapores, hay que realizar esfuerzos significativos en el manejo y requiere de tiempos prolongados para el tratamiento (de uno a diez años basándose en la capacidad de 5 toneladas al día).

-El funcionamiento y mantenimiento probablemente sean técnicamente difíciles y caros.

-Es necesario realizar pruebas específicas del sitio a una escala experimental antes de su aplicación a gran escala.

-Requiere de redes densas de pozos de sondeo combinados tanto para el calentamiento como la extracción del vapor de los suelos.

-Debe gestionarse el mercurio capturado en el sistema de tratamiento del vapor. Las fugas de emisiones de vapor de mercurio deben controlarse.

-Podría resultar complejo el tratamiento secundario de arroyos de aguas residuales del agua condensada.

-Gran consumo de energía.

-La estabilidad a largo plazo de los medios inmovilizados *in situ* es incierta o no ha sido evaluada (metaestabilidad de materiales vítreos).

Hg⁰ y mercurio inorgánico.

Se ha demostrado comercialmente la eficacia a gran escala en pequeños volúmenes de materiales altamente contaminados.

Todas las formas y combinaciones del mercurio.

Se tiene noticia de una aplicación a gran escala con tratamiento *ex situ* en los Estados Unidos de América para residuos de mercurio.

Vitrificación *in situ*

Proceso a alta temperatura que inmoviliza los contaminantes al incorporarlos a una matriz vitrificada que es sostenible y resistente a la lixiviación.

-Alta eficiencia de reducción.

-No es necesario excavar.

8.3 Medidas de seguridad. Prevención de los riesgos laborales durante las tareas de limpieza

184. Las tareas de recuperación podrían implicar exposiciones al mercurio y otra serie de riesgos, además de los riesgos habituales relacionados con la propia actividad. Para evitarlos, resulta esencial conocer los niveles de mercurio a los que están expuestos los trabajadores.

185. Llevar a cabo un control ambiental de la concentración de una toxina en el aire es el principal instrumento para la prevención de los riesgos laborales relacionados con la salud en general y con el mercurio en particular. Existen dos formas de realizar el control ambiental. La primera consiste en tomar muestras del aire en la zona de trabajo. La segunda se centra en el personal y consiste en tomar muestras del nivel de exposición de los trabajadores durante su jornada laboral, dado que el personal suele moverse de un sitio a otro durante el día.

186. Otro tipo de control que se puede aplicar de manera individual a cada trabajador expuesto es el seguimiento biológico. En este procedimiento de control de la salud laboral se realizan mediciones de una posible toxina, en este caso el mercurio, sus metabolitos o un efecto químico no deseado en una muestra biológica, a fin de evaluar la exposición individual.

187. Dichas mediciones se conocen como indicadores de la exposición biológica o biomarcadores. El seguimiento biológico mide la cantidad del agente que ha sido absorbido, independientemente de sus vías. Tiene en cuenta las vías de eliminación, la toxicocinética y la toxicodinámica de la sustancia correspondiente. Como medida preventiva, el seguimiento biológico debería realizarse periódica y constantemente, pero no debería confundirse con procedimientos de diagnóstico de enfermedades laborales.

188. Los valores límite de exposición ambiental por día en el caso del mercurio y de compuestos inorgánicos divalentes de mercurio, incluido el óxido de mercurio y el cloruro de mercurio (medido en el mercurio), es de $0,02 \text{ mg/m}^3$, medido o calculado para un período de referencia de 8 horas. Estos valores están en consonancia con la Directiva 2009/161/UE de la Comisión por la que se establece una tercera lista de valores límite de exposición profesional indicativos.

189. Existen varios procedimientos para la determinación ambiental de mercurio, pudiéndose utilizar sistemas activos o pasivos. La utilización de uno u otro sistema dependerá del tipo de evaluación que se desea realizar, de las condiciones instrumentales y técnicas disponibles y de la forma en que se encuentre el contaminante. Si se desea medir una concentración puntual pueden utilizarse aparatos de lectura directa.

190. El caso más frecuente es la captación de mercurio en estado vapor, para lo cual se pueden utilizar tubos adsorbentes (hopcalita, bióxido de manganeso, carbón activo, etc.) o monitores pasivos (placas de oro, plata, etc.) que amalgaman el mercurio. Si se ha captado en tubos adsorbentes, lo más frecuente es determinar el mercurio mediante espectrofotometría de absorción atómica y si se han utilizado monitores pasivos se acostumbran a medir variaciones de conductividad eléctrica. Si el mercurio se encuentra en forma de materia particulada (polvo) su captación se realizará en filtros y su análisis por espectrofotometría de absorción atómica. Para la determinación analítica también se pueden utilizar técnicas electroquímicas (polarografía, potenciometría de redisolución química).

191. En el caso del mercurio elemental y los compuestos inorgánicos se pueden fijar una serie de indicadores biológicos. Estos parámetros son adecuados en medios biológicos de un trabajador (orina y sangre) y pueden medirse en un momento concreto.

192. El valor límite biológico para el mercurio inorgánico total puede establecerse en $35 \text{ } \mu\text{g/g}$ de creatina antes de la jornada laboral, es decir, tras 16 horas sin exposición. El valor límite para el mercurio inorgánico total en sangre se puede fijar en $15 \text{ } \mu\text{g/l}$ al final de la semana de trabajo, esto es, tras 4 o 5 días

consecutivos de exposición en el trabajo. Estos valores se corresponden con los establecidos en los Límites de exposición profesional para agentes químicos en España (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, 2012).

193. Se puede reducir el nivel de exposición de los trabajadores si se toman medidas preventivas, como el uso de sistemas de ventilación que ayuden a renovar el aire en los lugares de trabajo. Se introduce aire limpio en la zona de trabajo y el aire contaminado se extrae y se pasa por filtros de carbón activado. Otra medida preventiva es el uso de ropa protectora y mascarillas con filtros Hg P3, de acuerdo con las normas europeas de protección de las vías respiratorias (EN 141: 2000).

8.4 El control ambiental como requisito durante las labores de recuperación

194. Aparte de las actividades propias de la labor de recuperación, los proyectos de recuperación ambiental de sitios contaminados con mercurio deberían contar también con un plan de control ambiental.

195. Dicho plan tiene como objetivo determinar y evaluar el impacto o el daño ambiental en la zona que rodea el sitio que hay que recuperar durante todas las fases de las labores de recuperación. Por tanto, el plan de control ambiental ofrecerá medidas adecuadas para mitigar o evitar los efectos ambientales negativos derivados de las actividades de recuperación. Las medidas se aplicarán durante el diseño y ubicación de las actividades de recuperación, los procedimientos de recuperación, la purificación y los mecanismos que se utilicen para proteger el medio ambiente en general.

196. Las actividades de control y de medición se definirán a partir del plan de control ambiental de las actividades de recuperación de un sitio contaminado con mercurio. Las mediciones se dividirán en dos grupos:

1. Las que se realizan durante la ejecución de las labores de recuperación.
2. Las que se realizan después de las labores de recuperación o las actividades de control.

197. En estos dos grupos se hará especial hincapié en:

- La calidad de las aguas subterráneas y de superficie.
- Emisiones de partículas y gases que afecten a la calidad de vida de los habitantes de la zona.

198. Además, se realizará un control topográfico y un registro fotográfico de las actividades de recuperación. Se recopilarán datos meteorológicos.

199. El plan de control ambiental recogerá el modo de supervisar las actividades de recuperación, es decir, el tipo de informes que se deben presentar, el contenido de los informes, cada cuánto deben elaborarse y cuándo deberán expedirse en el marco del proyecto de recuperación.

200. El control de la calidad de las labores de recuperación y de los aspectos ambientales más significativos que se hayan indicado para el proyecto (en las fases de diseño, ejecución y mantenimiento) se realizará de acuerdo a las directrices recogidas en el plan de control ambiental.

Al final del capítulo se ofrece un ejemplo de los principales aspectos que se deben incluir en el plan de control ambiental de un proyecto de recuperación en un sitio contaminado con mercurio.

8.5 Control y seguimiento de los resultados previstos y de las actividades de ejecución

201. Una vez se haya optado por la recuperación, deberá diseñarse, aplicarse y ponerse en marcha un plan de control. En este plan se determinarán las horas y lugares en los que se deben realizar los controles a fin

de evaluar los avances de las actividades de recuperación y confirmar que se han alcanzado las metas y que el sitio no representa un riesgo para la salud humana ni el medio ambiente.

202. El diseño y aplicación del plan de control depende mucho del tipo de recuperación que se lleve a cabo y del sitio contaminado. Las labores de control deberán complementarse con evaluaciones de los indicadores para verificar si se han logrado avances en las diferentes actividades que forman parte del sistema o del proyecto objeto de evaluación.

203. Los indicadores básicos de control y seguimiento deberán tener por finalidad verificar que:

- Los procesos que se llevan a cabo dentro del sitio contaminado que se ha recuperado se realizan de acuerdo a lo planificado.
- Los sistemas de protección ambiental funcionan tal como se había propuesto en el proyecto de recuperación.
- Se cumplen las condiciones que permiten el uso autorizado del sitio contaminado.

204. Deberán evaluarse como mínimo los siguientes indicadores durante el período que establezca la autoridad pertinente:

1. Datos meteorológicos. Es de vital importancia definir los datos meteorológicos que se recogerán en el sitio:

- Volumen de precipitaciones (valores diarios y mensuales).
- Temperatura mínima y máxima (media mensual).
- Dirección y fuerza del viento predominante.
- Evaporación (valores diarios y mensuales).
- Humedad atmosférica (media mensual).

2. Datos sobre emisiones:

- Control de las aguas de superficie en ciertos puntos representativos. El control de las aguas de superficie **deberá realizarse en dos o más puntos**, incluidos puntos situados aguas arriba y aguas abajo desde el sitio contaminado.

Las muestras se recogerán en diferentes estaciones, preferentemente cada seis meses. Los parámetros variarán dependiendo de las características de sitio que se va a recuperar. En el caso de la contaminación con mercurio, los parámetros deberán incluir la concentración de mercurio y de otros metales pesados, aniones, pH, conductividad, etc.

- Control de las aguas subterráneas. Se realizará en uno o más puntos, uno situado aguas arriba desde la toma de agua del sitio, siguiendo la dirección del caudal del agua subterránea, y dos situados aguas abajo desde la toma de salida de agua del sitio.

El número de puntos de control podría aumentarse en función de un estudio hidrogeológico de la zona.

La frecuencia en la recogida de muestras variará dependiendo de cada ubicación y se establecerá a partir de los conocimientos y evaluaciones que se tengan del caudal de las aguas subterráneas. Los parámetros que se recomienda incluir son el pH, la conductividad, los metales pesados y los aniones.

- El control de las emisiones de vapor de mercurio y partículas con mercurio. Se deberá establecer una red de control tanto dentro como fuera del sitio que se va a recuperar a fin de determinar los niveles de mercurio en el medio ambiente y poder así comprobar la efectividad de las acciones de recuperación.

3. Estudio de muestras del suelo

205. La duración del plan de control y la frecuencia en la recogida de muestras y datos dependen normalmente de la autoridad encargada del medio ambiente.

A continuación se presenta un cuadro con algunos de los principales parámetros que se deben incluir en un plan de control de un proyecto de recuperación en un sitio contaminado con mercurio durante la ejecución de las actividades de recuperación y una vez finalizado el proyecto.

| PLAN DE CONTROL | | | |
|--|--|---|--|
| MEDIO SOMETIDO A CONTROL | FRECUENCIA DE LOS CONTROLES | UBICACIÓN | PARAMETROS DE CONTROL |
| Aguas de superficie | Mensuales, durante los dos primeros años | Aguas arriba en el entorno inmediato del sitio que se va a recuperar | Temperatura pH Conductividad Oxígeno disuelto Potencial de reducción-oxidación (Eh) Nitritos Demanda química de oxígeno Amoniacio Mercurio |
| | | Aguas abajo en el entorno inmediato del sitio que se va a recuperar | |
| | Semestrales, años restantes | Aguas arriba en la zona cercana al sitio que se va a recuperar | Temperatura pH Conductividad Metales pesados: mercurio |
| | | Aguas abajo en la zona cercana al sitio que se va a recuperar | Temperatura pH Conductividad Metales pesados: mercurio |
| | Anuales | Aguas arriba en una zona alejada del sitio que se va a recuperar | Temperatura pH Conductividad Mercurio |
| | | Aguas abajo en una zona alejada del sitio que se va a recuperar | |
| Aguas subterráneas | Mensuales, durante los dos primeros años | Perforaciones en torno al sitio que se va a recuperar | Mercurio |
| | Semestrales, años restantes | Perforaciones en torno al sitio que se va a recuperar | Mercurio |
| | Anuales | Pozos y manantiales en torno al sitio que se va a recuperar | pH, conductividad, HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺ , mercurio |
| Control de datos meteorológicos | Mensuales | Sitio y alrededores | Dirección, velocidad y frecuencia del viento predominante |
| Control del nivel de mercurio en el aire | Mensuales, durante los dos primeros años Trimestrales, años restantes | Sitio y alrededores | Nivel de mercurio en el aire |
| Control del nivel de mercurio en el aire | Mensuales, durante los dos primeros años Trimestrales, años restantes | Sitio y alrededores | Nivel de mercurio en partículas en suspensión |

APÉNDICE 1: ESTUDIOS DE CASO

- 1.Rehabilitación de las minas de Almadén.
- 2.Descontaminación del embalse de Flix en el río Ebro.
- 3.Desmantelamiento sin riesgos para el medio ambiente de una celda de mercurio de una planta de producción de cloro-álcali
- 4.Estabilización de suelos contaminados con metales pesados mediante el uso de óxido de magnesio de baja graduación

AVISO LEGAL: Estos estudios de caso se han seleccionado de entre otros proyectos recientes relacionados con la descontaminación del mercurio y se ofrecen meramente a título informativo, sin que ello suponga necesariamente que el PNUMA/PAM certifican o aprueban todos los procedimientos empleados en cada sitio ni los niveles de contaminación que puedan quedar en ellos.

ESTUDIO DE CASO 1: REHABILITACIÓN DE LA ESCOMBRERA DEL CERCO DE SAN TEODORO MINAS DE ALMADÉN (CIUDAD REAL, ESPAÑA).

Antecedentes

Minas de Almadén y Arrayanes, S.A. (MAYASA) es una empresa pública que pertenece a la Sociedad Estatal de Participaciones Industriales (SEPI), que gestiona las minas de mercurio de Almadén (Ciudad Real).

La actividad minera en Almadén empezó hace más de 2.000 años, con una producción que representa un tercio de la producción histórica mundial.

El complejo minero y metalúrgico de Almadén se encuentra en una zona conocida como el Cerco de San Teodoro, cerca de la zona urbana y de la carretera que va hasta Córdoba. En el sitio se encuentran minas con muchos años de antigüedad y otras que estuvieron en funcionamiento hasta julio de 2003.

Minas de Almadén asumió en 2005 el proyecto ambiental más importante de su historia, que consistía en rehabilitar la escombrera del Cerco de San Teodoro.



ESCOMBRERA DEL CERCO DE SAN TEODORO, MAYO DE 2005. Fotografía realizada por Paisajes Españoles

La escombrera del Cerco de San Teodoro ha servido como vertedero de estériles procedentes de las labores mineras y escorias de los procesos metalúrgicos, alcanzando un tamaño cercano a los 3,5 millones de toneladas y cubriendo una superficie de 10 hectáreas.

ACCIONES

Para decidir el modelo de rehabilitación que se debía seguir, se llevaron a cabo diversos estudios de la escombrera y la zona circundante. Como resumen de estos estudios se puede concluir que los **materiales depositados en la escombrera tienen la consideración de peligrosos por su contenido**

en mercurio y que la permeabilidad del sustrato sobre el que descansa la escombrera es baja, no apreciándose cambios litológicos o fracturas que pudieran constituir vías preferentes de drenaje.

Con las consideraciones anteriores se decidió la ***rehabilitación de la escombrera con un encapsulamiento in situ que garantizase la impermeabilización superior de la escombrera, evitando la recarga de la misma y minimizase, por tanto, los efectos sobre las aguas subterráneas y de superficie, además de reducir la dispersión del material depositado en la escombrera que pudiera afectar a los suelos del entorno.***

Los trabajos de rehabilitación de la escombrera del Cerco de San Teodoro se llevaron a cabo de 2005 a 2008 y el costo fue de cerca de 9 millones de euros.

Aparte de las labores ambientales citadas anteriormente, la rehabilitación de la escombrera del Cerco de San Teodoro ha servido para convertir el complejo minero y metalúrgico en un espacio social y cultural abierto al público, el Parque Minero de Almadén (www.parqueminerodealmaden.es).

METODOLOGÍA EMPLEADA

La escombrera queda englobada en el casco urbano en su parte más oriental y constituye un alto topográfico respecto al relieve del resto de la zona; su parte baja está bien definida, limita al sur con la carretera de Córdoba, al oeste por propiedades de terceros y al norte por el camino que lleva a Virgen del Castillo.

Los materiales están apilados en una escombrera fuera del Cerco de San Teodoro que se extiende hacia el sudeste y el noroeste, rodeando la mina, y en otra escombrera dentro del Cerco en la zona más sudoccidental.

Los estudios que determinaron las características de la escombrera y la zona circundante arrojaron los siguientes datos:

MATERIALES DE LA ESCOMBRERA

- Residuos antiguos procedentes de la metalurgia
- Residuos actuales procedentes de la metalurgia
- Residuos de la actividad minera
- Otros

EFECTOS AMBIENTALES

- Riesgo hidrológico
- Riesgo atmosférico
- Uso de la tierra
- Efectos en la fauna y la flora, procesos geofísicos (morfología y paisajismo) e infiltración

Se ha elaborado el siguiente plan para alcanzar los objetivos establecidos:

A) movimiento de tierras

La finalidad de esta fase ha sido la remodelación de la escombrera para mejorar la estabilidad e integrar sus formas en el entorno adyacente. Para ello, se ha movido tierra de un lado al otro de la escombrera para reducir las pendientes de los taludes, lo cual ha permitido montar un paquete geosintético para sellar la escombrera.



*REMODELACIÓN DE LA ESCOMBREIRA DEL CERCO DE SAN TEODORO, MARZO DE 2006.
Fotografía realizada por Paisajes Españoles*

B) sellado de la escombrera

La finalidad de esta fase ha sido impedir la entrada de agua en la escombrera, con la consiguiente generación de lixiviados, evitar la dispersión de materiales y formar una capa de aislamiento térmico en toda la superficie de la escombrera. Se montó un paquete de geosintéticos compuesto de 5 capas.

Este paquete constaba de: una capa geotextil, una manta bentonítica, una lámina de polietileno de alta densidad, otra capa de geocompuesto drenante y por último una geomalla de refuerzo, o geoceldas, dependiendo de la inclinación de los taludes tras la remodelación.



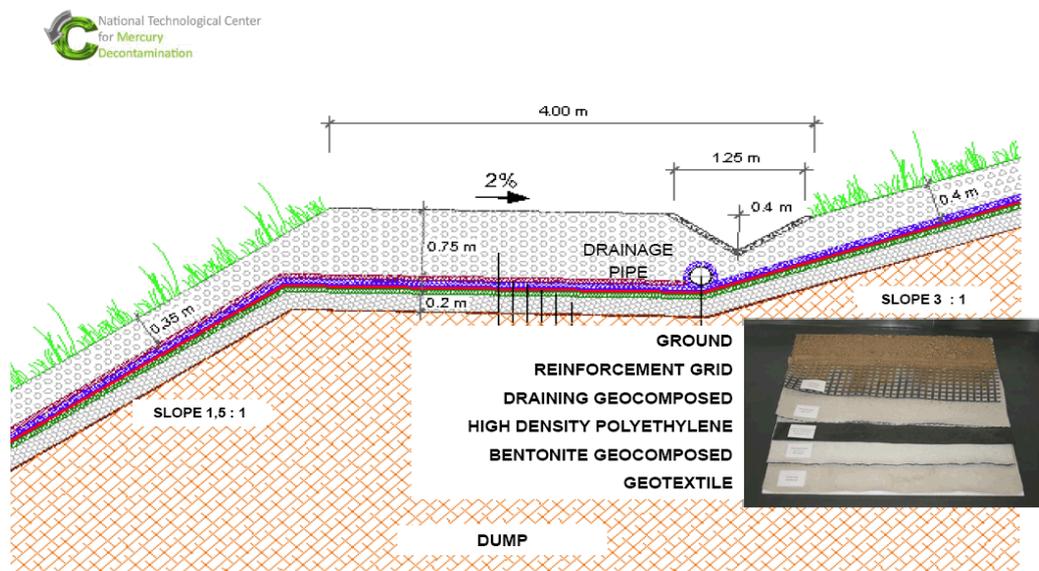
ESCOMBRERA DEL CERCO DE SAN TEODORO, MARZO DE 2007.

Los geosintéticos tienen diferentes funciones:

- **GEOTEXTIL:** La capa geotextil evita las perforaciones.

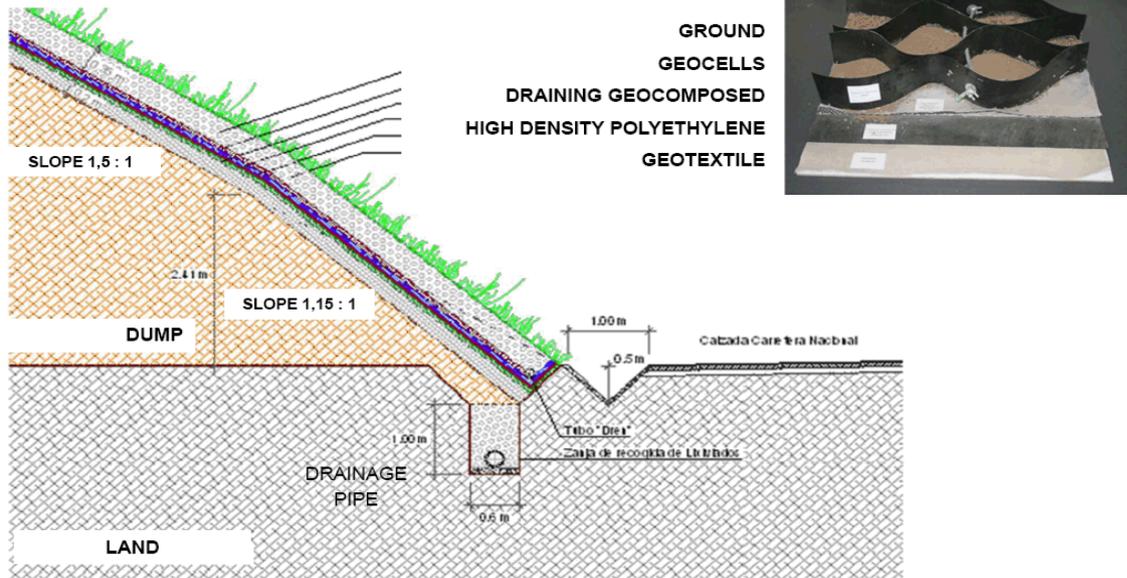
- **MANTA BENTONÍTICA:** Impermeabiliza la superficie, reduciendo la generación de lixiviados y la migración de gases.
- **POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD:** Es el componente más importante del paquete geosintético, ya que garantiza que la zona sellada es totalmente impermeable.
- **GEOCOMPUESTO DRENANTE:** Transporta el agua, separando y filtrando el suelo sobre el que yace el geocompuesto.
- **GEOMALLA DE REFUERZO FLEXIBLE 80 kN/m:** Al instalar esta capa se mejora la estabilidad de la tierra en la superficie de muchas pendientes de la escombrera.
- **GEOCELDAS:** Las geoceldas drenantes están hechas de tiras de polietileno de alta densidad, que sirven para estabilizar la tierra en las pendientes más pronunciadas.

Los diagramas que se ofrecen a continuación muestran la distribución del paquete geosintético según la pendiente.



SEALING SURFACE SCHEME

LOW INCLINATION SLOPE



SEALING SURFACE SCHEME

HIGH INCLINATION SLOPE

Crear recorte de pantalla

(Windows+5)

C) instalación de un sistema de captación, circulación y descarga de agua

Esta fase de la recuperación tiene como finalidad evitar la erosión que pueda afectar a la estabilidad de la escombrera. Se ha establecido un sistema de captación, circulación y descarga de agua, mediante la excavación de zanjas, la instalación de tubos de drenaje y la construcción de canales perimetrales que recogen la escorrentía y evitan la futura erosión, lo cual podría afectar a la estabilidad de las pendientes.

D) recuperación de la vegetación

Mediante esta acción se pretende recuperar la flora de la superficie rehabilitada e integrar la escombrera en el entorno adyacente. Para ello se han añadido 50 cm de tierra por toda la superficie, que suma un total de 180.000 m³, y luego se ha recurrido a la hidrosiembra mecánica para sembrar unas 16 hectáreas y ayudar así a que se regenere la vegetación.



ESCOMBRERA DEL CERCO DE SAN TEODORO, ENERO DE 2008. Fotografía realizada por Paisajes Españoles

EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Desde la finalización de las labores de rehabilitación en 2008, los resultados más obvios que se han observado son:

- Integración de la escombrera en el paisaje.
- Fin de la dispersión de residuos en la zona adyacente.
- Niveles aceptables de evaporación de mercurio en la atmósfera.
- La generación de lixiviados es casi nula, sin que pase a los arroyos o aguas subterráneas cercanos.

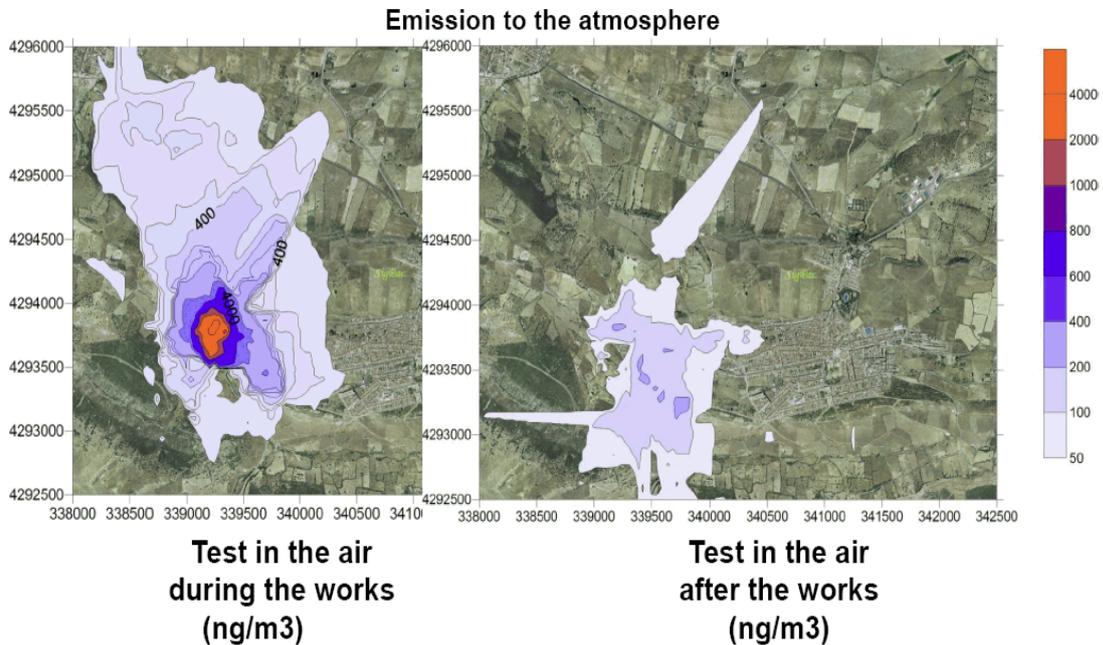
El control de calidad durante la ejecución de las obras y los aspectos ambientales más significativos indicados para el proyecto se han desarrollado de acuerdo a lo establecido en el plan de control ambiental que se ha diseñado para el proyecto de rehabilitación.

Actualmente siguen en curso las labores de control posteriores a la finalización del proyecto, tal como se establece en el plan de control ambiental. Hasta la fecha, el resultado más fiable que se puede observar es el descenso de los niveles de mercurio en el aire, tal como se desprende de las cifras que se muestran a continuación procedentes de un estudio de las emisiones en el aire realizado durante las labores de rehabilitación y una vez finalizadas estas.



RESTORATION OF THE WASTE HEAP IN THE SAN TEODORO ENCLOSURE

The first results:



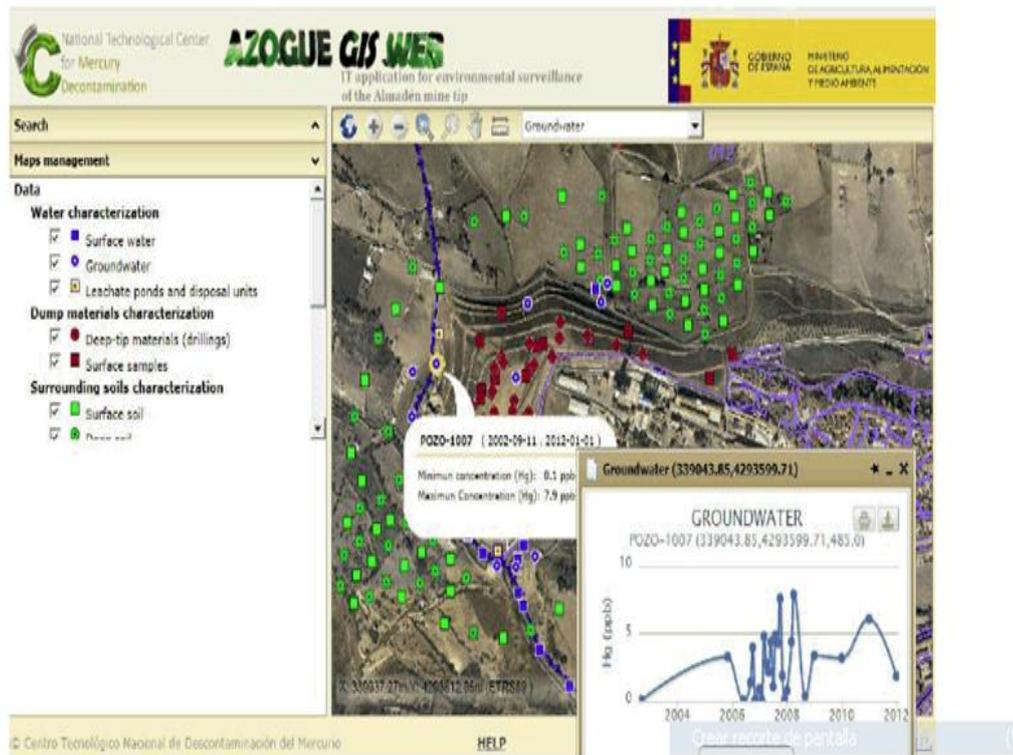
Source: Dr Pablo Higuera (UCLM)

[Crear recorte de pantalla](#)

[\(Windows+3\)](#)

En lo que respecta a la calidad del agua, aunque se han apreciado notables mejoras en algunas aguas de superficie, es necesario más tiempo antes de obtener unos resultados significativos.

Se puede hacer un seguimiento de la evolución de los datos analíticos relativos a estas aguas en el sitio web del Centro Tecnológico Nacional para la Descontaminación de Mercurio (CTNDM): <http://www.ctndm.es/proyectos/1-in.php> donde se introducen mensualmente los datos obtenidos en el marco del plan de control ambiental para la rehabilitación, que incluye la recopilación mensual de muestras en una serie de puntos de la superficie y las aguas subterráneas que rodean la escombrera.



[Aplicación informática para la vigilancia ambiental de la escombrera de la mina de Almadén](http://www.ctndm.es/proyectos/1-in.php)

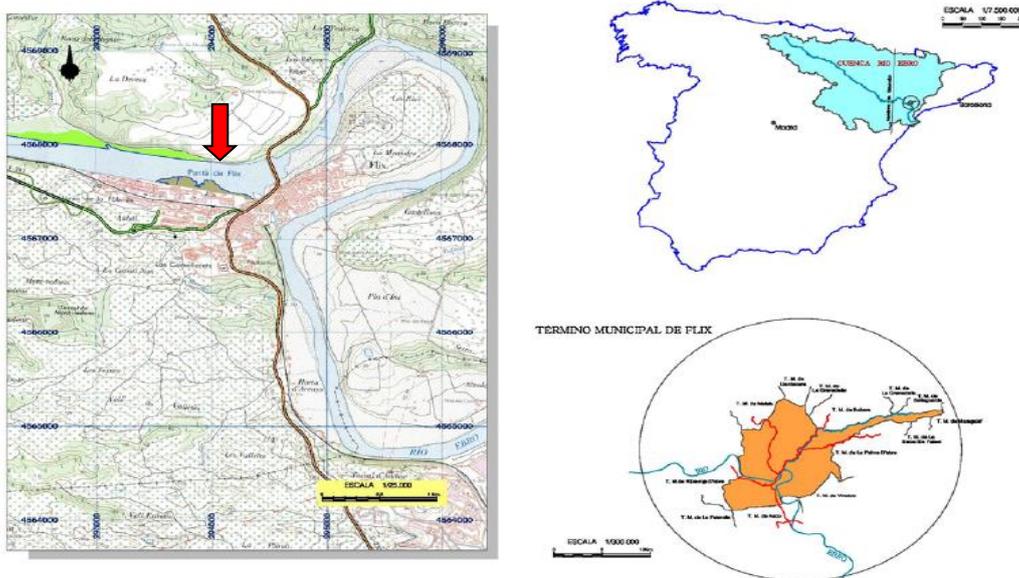
<http://www.ctndm.es/proyectos/1-in.php>

ESTUDIO DE CASO 2: DESCONTAMINACIÓN DEL EMBALSE DE FLIX EN EL RÍO EBRO (Tarragona, España)

Autores: Marc Pujols, Director de Proyecto, y Gracia Ballesteros, Directora Adjunta de Ingeniería y Construcción. **ACUAMED.**

RESUMEN

El embalse de Flix, situado en el tramo bajo del río Ebro retiene actualmente en su vaso unos 600.000 metros cúbicos de lodos, presumiblemente vertidos por una industria química que se asienta en su margen derecha. Estos lodos son elementos residuales de las actividades de la instalación y están constituidos por compuestos químicos mezclados con otros de carácter inerte. Existen tres grandes grupos de contaminantes: organoclorados (con contaminantes orgánicos persistentes como los DDT y los PCB), metales pesados (principalmente mercurio) y radionucleidos.



Ubicación del sitio contaminado en el margen del Ebro

La concentración de contaminantes en el lodo es relativamente alta y estos contaminantes son susceptibles de desplazarse; de hecho, ese desplazamiento ya se ha producido, tal como se muestra en el registro de episodios puntuales en los que se han sobrepasado los límites de tolerancia de contenido de componentes agresivos en el ecosistema.

Ante esta situación, el Ministerio de Medio Ambiente español decidió iniciar un proceso de diseño, análisis, desarrollo, comparación y, por último, selección de los medios necesarios para corregir y evitar, o mitigar, la transmisión de dichos elementos tóxicos al medio ambiente.

Como resultado, el proyecto de eliminación de la contaminación química del embalse de Flix se concedió a la empresa estatal Aguas de las Cuencas Mediterráneas, S. A. (ACUAMED).

ANTECEDENTES

La acumulación histórica de vertidos puede provocar situaciones que afecten a la vulnerabilidad de los ecosistemas debido a fenómenos naturales como las inundaciones, los vientos o los cambios repentinos de temperatura. Este tipo de escenario es el que encontramos en el embalse de Flix.

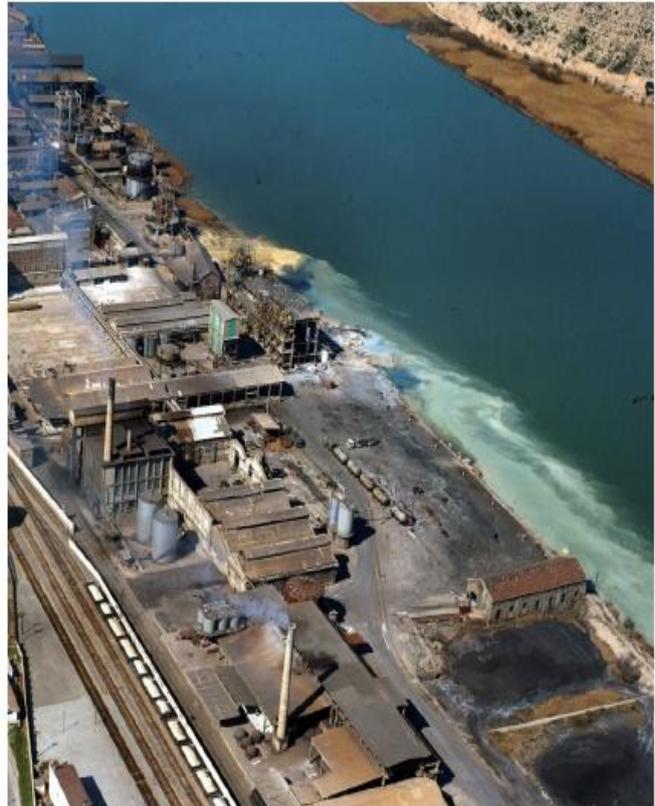
La fabricación de productos químicos en sus orillas se inició a finales del siglo XIX y, desde entonces, los productos generados han sido muchos y variados, con arreglo a los avances de la tecnología y las tendencias de la demanda

Los procesos iniciales tenían como base el cloro y la sosa obtenidos de la sal común como materia prima, mediante un proceso electrolítico que utiliza mercurio. Más recientemente se ha introducido el apatito como materia prima masiva adicional para producir fosfato bicálcico. Este apatito contiene naturalmente cierto porcentaje de radionucleidos, que durante el proceso se concentran físicamente en el vertido. Por otra parte, en rigor no puede excluirse que alguno de los materiales contaminantes depositados tenga su origen incluso en arrastres procedentes de río arriba.

También la morfología del río Ebro ha evolucionado notablemente a lo largo del siglo pasado. Cada vez que se construye una presa de embalse en el río, una consecuencia inmediata es que el remanso producido en sus aguas induce una mayor sedimentación, motivo por el cual los embalses tienden a colmatarse. La presa de Flix no es distinta en este aspecto. La fuerza erosiva y de arrastre que mantiene de forma natural el río Ebro a su paso por la zona quedó reducida después de su construcción. Hasta entonces, la mayor parte de los vertidos de la fábrica eran arrastrados por la corriente hacia aguas abajo, mientras que, tras la construcción del embalse, la gran mayoría han venido quedando retenidos en el vaso del embalse.



Vista aérea, 1985



Vista aérea, 1970

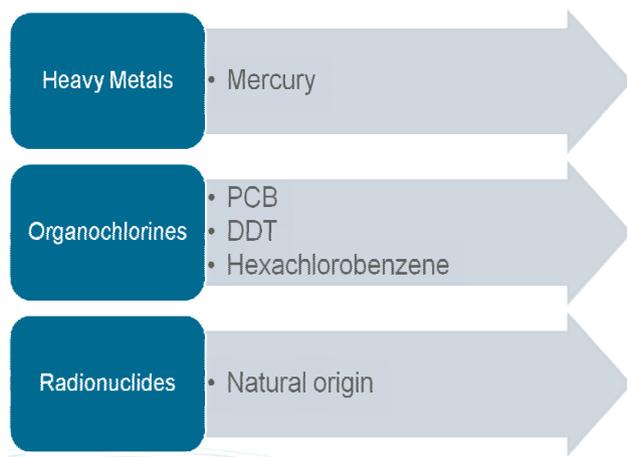
Con todas estas consideraciones de partida, se acomete la búsqueda de soluciones para evitar el riesgo de contaminación, continua o episódica.

PROCESOS GENERADORES DE RESIDUOS

Los materiales que conforman el margen del embalse a la altura de la fábrica son, en buena parte, procedentes de residuos de la actividad de la propia fábrica. Los procesos que han podido generar o causar la mayor parte del volumen de estos materiales acopiados o sedimentados en el margen son los siguientes:

- a) **La combustión de carbón.**
- b) **La disolución de sal.**
- c) **El tricloroetileno.**
- d) **El percloroetileno y el tetracloruro de carbono.**
- e) **El fosfato bicálcico.**

PROCESOS POTENCIALMENTE CONTAMINANTES



Tal como se dijo antes, los contaminantes pertenecen a tres grandes grupos: metales pesados (principalmente mercurio), organoclorados y radionucleidos (procedentes de los minerales usados en los procesos con fosfatos).

Dada la variedad de procesos que se han llevado a cabo en la fábrica, aparte de los que ya se han mencionado, podrían encontrarse otros contaminantes procedentes de los procesos de clorinación, como el DDT (1945-1975), los PCB (1959-1987), el hexaclorobenceno y otros subproductos de ciertas reacciones.

POSIBLES SOLUCIONES

Los estudios realizados establecieron que existían dos grandes grupos de soluciones posibles, dependiendo de si los residuos se mantuvieran finalmente en el embalse (soluciones *in situ*) o, por el contrario, fueran extraídos y ubicados en otro punto (soluciones *ex situ*).

Los elementos clave que definen la solución óptima en cada grupo son:

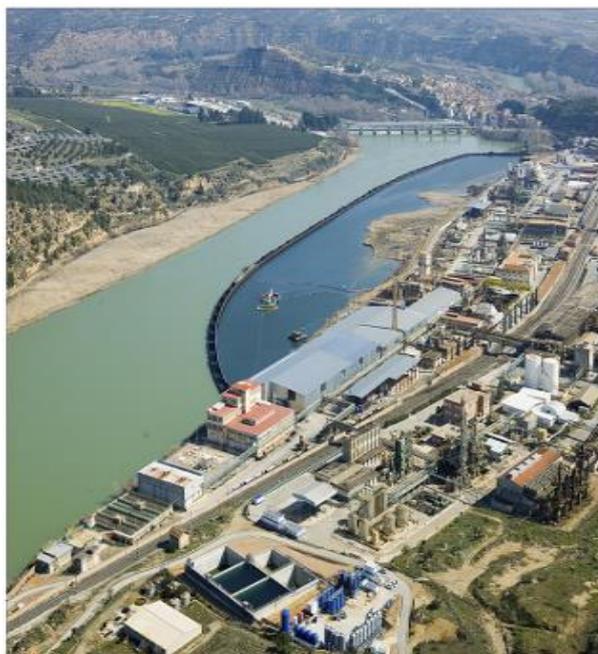
- Solución *in situ*: la creación de una zona de trabajo, la recuperación y tratamiento de los residuos y la protección contra la erosión del río.
- Solución *ex situ*: la creación de un sitio de trabajo, la extracción y tratamiento de los residuos, y su transporte a un vertedero y la propia zona de vertedero.

SOLUCIÓN ADOPTADA

La Comisión de Seguimiento, integrada por varios organismos gubernamentales, entre otros, la Confederación Hidrográfica del Ebro, el Ministerio de Medio Ambiente español, el Gobierno de Cataluña, el Ayuntamiento de Flix, el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, el Consorcio para la Protección Integral del Delta del Ebro (CEPIDE) y el promotor del proyecto (ACUAMED), tras examinar todas las respuestas recibidas de más de 80 organizaciones a las que se consultó para que estudiaran las posibles alternativas, incluida la posibilidad de no actuar, decidió que la solución *ex situ* era la alternativa que presentaba menos riesgos para el medio ambiente, y tal es así que ha reducido el nivel de contaminantes y ha ofrecido más garantías.¹⁰

Durante el diseño y planificación de las actividades se tuvieron en cuenta una serie de medidas correctivas para minimizar el impacto en la vida silvestre, dado que existía una reserva natural cerca localizada río arriba, con pastizales inundados y una fauna silvestre muy diversa, como el águila real, la garza imperial o la nutria.

¹⁰ BOE (Boletín Oficial del Estado español), Resolución de 25 de octubre de 2006, de la Secretaría General para la Prevención de la Contaminación y el Cambio Climático, por la que se formula declaración de impacto ambiental sobre la evaluación del proyecto “Eliminación de la contaminación química del embalse de Flix (Tarragona)”.



Vista del sitio con las labores de descontaminación en curso (2012)



Actividades de dragado dentro del muro de tablestacas

OBRAS PREVIAS

- Construcción de un **muro de doble línea de tablestacas de 1.300 m de longitud**, creando así una zona de trabajo delimitada en el margen derecho del embalse para aislar los lodos contaminados del río. Dicha obra deberá ejecutarse antes de manipular el importante volumen de lodos contaminados. Su objeto esencial es la creación de un recinto abrigado (con agua quieta) e independiente del agua fluyente del Ebro, de forma que durante la actuación (durante las obras en el embalse) pueda mantenerse el flujo del río a modo de canal por el margen izquierdo del embalse y que, caso de producirse alguna incidencia en el proceso, esta se mantenga confinada y no envíe contaminación hacia agua abajo.
- Construcción de un **muro de protección con pilotes secantes de 1.100 m de longitud** en la línea litoral del margen derecho del embalse para evitar desprendimientos de tierras en el margen al extraer los residuos, al tiempo que se impide el flujo de subsuperficie entre la fábrica y el río.
- Construcción de un **colector interceptor de los desagües de residuos** en la fábrica.
- Construcción, dentro del recinto de la fábrica, **varios edificios industriales para albergar las instalaciones de tratamiento del agua y el material extraídos**, así como centros colectores.
- Construcción de **siete pozos para el abastecimiento de agua a las poblaciones situadas aguas abajo**. Su utilización está reservada exclusivamente en caso de emergencia.



Uno de los pozos construidos para el abastecimiento de agua potable a las poblaciones situadas aguas abajo en caso de emergencia

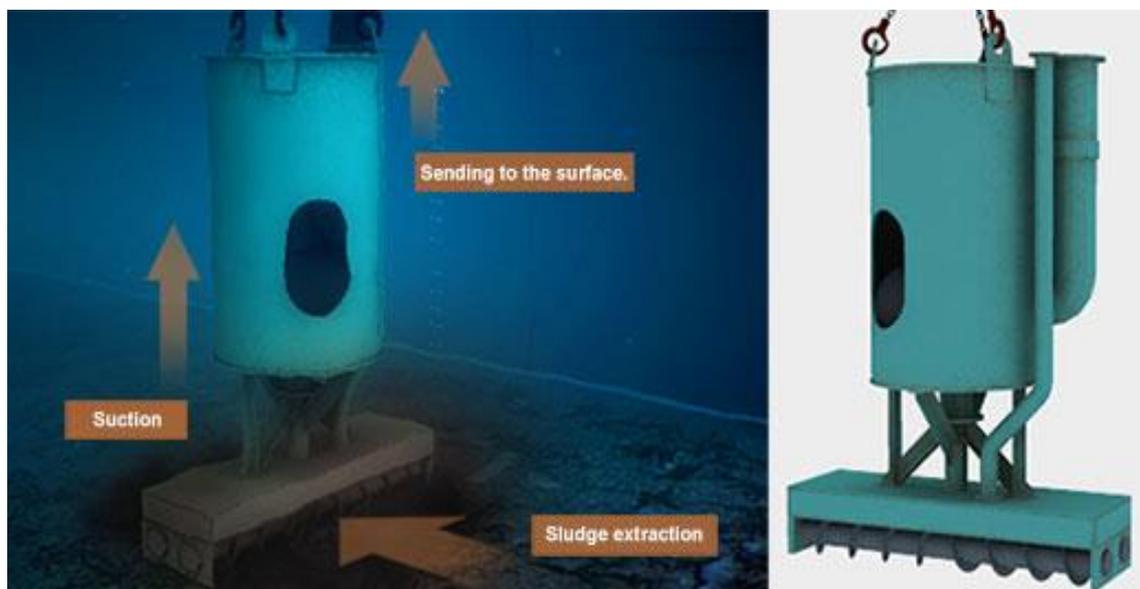
- **Habilitación e impermeabilización de un depósito controlado de clase II** (tipo de depósito controlado construido para albergar residuos ya sean tóxicos o inertes) en la zona denominada Racó de la Pubilla (a 6 kilómetros de distancia del río), siguiendo unos exigentes criterios que van más allá de lo exigido por la legislación vigente.



Obras de acondicionamiento en el vertedero de Racó de la Pubilla

OPERACIONES DE DESCONTAMINACIÓN

Tras haber terminado de construir el sitio se han podido iniciar las labores de extracción de residuos. La extracción de la fracción sumergida de los lodos se realiza mediante draga ecológica de succión trabajando en un segundo recinto formado con cortinas plásticas flotantes. Esto permite minimizar la movilización de contaminantes y la creación de una depresión en la zona de la draga, lo que hará difícil la tendencia del agua hacia fuera. Esto se complementa con la disposición de una pequeña bomba que puede operar en las paradas de la draga. Para evitar la movilización de contaminantes, el dragado ha de ser necesariamente bajo.



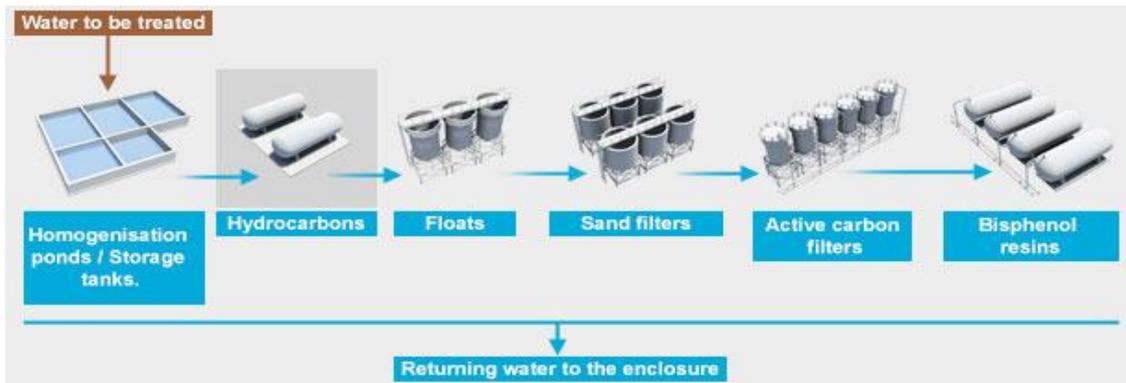
Dragado con poca movilización de contaminantes

Una vez extraído el material, éste debe ser objeto de tratamiento cuyo objetivo es lograr que los residuos adquieran unas condiciones tales que sean admitidos para su confinamiento final en el vertedero previsto.

El tratamiento consiste en:

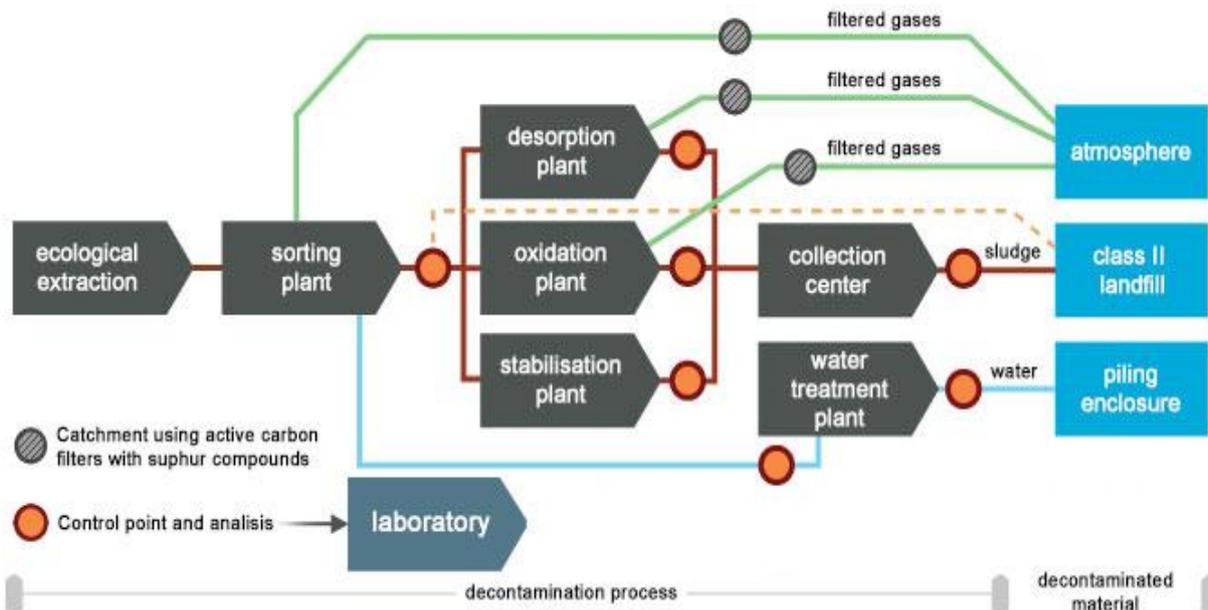
- **La clasificación granulométrica**, que se realiza por medio de cribas e hidrociclones, seguida de la deshidratación de todo el material extraído, mediante depósitos de decantación y filtros prensa.
- La fracción sólida se clasifica según las concentraciones de contaminantes presentes, conduciendo directamente las fracciones más limpias a vertedero y tratando específicamente aquellas otras que no pueden ser llevadas al vertedero. Tras estudiar todas las posibilidades, los tratamientos seleccionados (alternativos o secuenciales) son:
 - **La desorción térmica** (frente a los compuestos orgánicos): El material se introduce en el horno de desorción a menos de 350°C para evitar que el mercurio se evapore. Los gases resultantes del horno de desorción pasan a un horno de oxidación térmica, donde se calientan de nuevo, esta vez a 1.100 °C. Tras esto, la temperatura se enfría rápidamente hasta por debajo de 200 °C para evitar la formación de dioxinas. El gas resultante del horno de oxidación térmica pasa por el filtro de mangas para recoger las partículas en suspensión.

- **Oxidación:** si los contaminantes principales del lodo deshidratado son compuestos volátiles en concentraciones moderadas, este se oxidará en el tanque de mezclado mediante la adición de reactivo y agua. Tras el mezclado el material pasa a los depósitos de reacción. Tras 2 horas, dan como resultado un compuesto inerte no soluble en agua y listo para trasladar al vertedero.
- **Estabilización** (frente a metales pesados): Si los lodos resultantes tienen una alta concentración de mercurio y otros metales pesados, se procesan en la planta de estabilización. Pasando por unas tolvas, el lodo se mezcla con agua, cemento y aditivos específicos, consiguiendo estabilizar el mercurio y evitando la presencia de este en el posible lixiviado del lodo.
- El **agua** se envía a la **planta de tratamiento** de aguas (EDAR), cuya producción es de alrededor de cien litros por segundo.



En el siguiente gráfico se puede apreciar que los controles de contaminación al final de cada proceso, antes de aprobar la continuación en la cadena de descontaminación, son de crucial importancia. Asimismo se siguen unas estrictas normas de seguridad en la manipulación de los materiales, para evitar la afección tanto a las personas como al medio ambiente.

Después del tratamiento, el material es transportado mediante camiones al depósito controlado de clase II (tipo de depósito controlado construido para albergar residuos ya sean tóxicos o inertes) de Racó de la Pubilla.



OBRAS DE DESMANTELAMIENTO

Se prevé que las obras finalicen a finales de 2015 y ello implicará llevar a cabo las siguientes acciones:

- Cierre del vertedero.
- Desmantelamiento del muro de tablestacas.
- Desmantelamiento de los introductores de agua de superficie y reubicación del vertedero con respecto al embalse para drenar el agua de la lluvia.
- Retirada de los elementos móviles y mecánicos de la planta de tratamiento.
- Desmantelamiento del edificio de la planta y los elementos fijos integrados en esta.
- Refuerzo mediante un talud de escombros gruesos apilado contra el muro de pilotes a lo largo de toda la zona donde se ha extraído material al lado del muro de protección con pilotes secantes.

MEDIDAS DE SEGURIDAD

Las medidas de seguridad incluyen las ya mencionadas cortinas flotantes y el doble muro de tablestacas, así como un intenso control diario de la calidad del agua, aguas arriba y aguas abajo, tanto dentro como fuera del recinto cerrado.



Puntos de control diario de la calidad del agua

Estos ensayos, así como los análisis del material dragado, se llevan a cabo en el laboratorio montado especialmente para la actuación, el cual dispone de los siguientes equipos:

- Cromatografía de gases acoplada a espectroscopía de masas.
- Cromatografía iónica con detector de conductividad.
- Fluorescencia atómica.
- Espectrofotometría de absorción molecular visible y ultravioleta.
- Espectroscopía de emisión por plasma inducido.
- Sistema de electrodos selectivos.
- Medidores de radiación alfa con detectores de sulfuro de zinc.
- Medidor de radiación beta por detector proporcional de flujo de gas.
- Medidores de radiación gamma por detector de germanio y yoduro de sodio.



INFORMACIÓN PARA EL PÚBLICO

Laboratorio montado especialmente para la actuación

Existe una página web dedicada a publicar información con todos los detalles y noticias sobre el proyecto.



www.decontaminationflix.com/

COSTOS DEL PROYECTO

Los costos totales estimados, que ascienden a 192.000.000 € y de los cuales el 70 % se ha cofinanciado mediante fondos de la Unión Europea, se pueden desglosar según los principales conceptos:

| | |
|--|----------------------|
| Planta de tratamiento | 50.000.000 € |
| Acondicionamiento de la zona de vertedero | 38.000.000 € |
| Muro de tablestacas | 21.000.000 € |
| Muro con pilotes | 15.000.000 € |
| Dragado | 12.000.000 € |
| Otros | 56.000.000 € |
| Total | 192.000.000 € |

ESTUDIO DE CASO 3: DESMANTELAMIENTO SIN RIESGOS PARA EL MEDIO AMBIENTE DE UNA CELDA DE MERCURIO (PLANTA DE PRODUCCIÓN DE CLORO-ÁLCALI)

Autor: Antonio Caprino. Gerente de Producción Electrólisis. SOLVAY IBERICA, MARTORELL.

El desmantelamiento de una celda de mercurio (planta de producción de cloro-álcali) es potencialmente uno de los procesos en los que hay más probabilidades de que se liberen grandes cantidades de mercurio en el medio ambiente. Implica una serie de fases que requieren una planificación constante y meticulosa. El volumen y la composición de los residuos generados pueden variar mucho, desde equipos de protección de los trabajadores hasta escoria, equipos de producción, contenedores, escombros, etc.

A continuación se indican las fases que se deben seguir para desmantelar una celda de mercurio. Se hace especial hincapié en las precauciones que se deben tomar para garantizar la seguridad y salud humanas y para evitar la contaminación del medio ambiente. Todo ello se ha realizado basándose en documentación de Eur Chlor relacionada con tareas de desmantelamiento y en la experiencia de Solvay en la materia.

1. Introducción

En el siglo XX la electrolisis de mercurio era una técnica muy utilizada en la producción de cloro-álcali. Sin embargo, el uso de mercurio y la llegada de nuevas tecnologías puso fin hace ya tiempo a esta técnica. De hecho, no se ha construido ninguna planta de de electrolisis que utilice esta técnica desde la década de 1960.

Ante el reto que suponía para el sector este cambio de tecnologías, Euro Chlor (una organización que agrupa a la mayor parte de fabricantes europeos de cloro) tomó la decisión de abandonar voluntariamente la producción de cloro basada en el mercurio en Europa de aquí a 2020. A partir de 2020 no deberá quedar ninguna planta basada en el mercurio en funcionamiento en la región mediterránea¹¹.

A nivel global se está siguiendo un proceso similar: en 2002 había 92 plantas basadas en mercurio, mientras que en 2011 solo había 53. El PNUMA llegó a un acuerdo en 2013 (Convenio de Minamata sobre el Mercurio) por el cual las plantas de producción de cloro-álcali con celdas de mercurio deberán cesar sus actividades entre 2025 y 2035 en aquellos países que hayan ratificado el acuerdo.

Ante esta situación, parece conveniente elaborar un documento con las buenas prácticas que se deberán seguir durante el desmantelamiento de este tipo de plantas.

2. El caso de Solvay

Solvay es uno de los líderes mundiales en la producción de cloro con 13 plantas que producen unos 2.000.000 de toneladas de cloro al año. Cuatro de estas plantas siguen usando tecnologías basadas en celdas de mercurio. Entre 2006 y 2011 se realizaron tres conversiones pasando de las celdas de mercurio a las celdas de membranas:

En 2006 en Rosignano (Italia)

En 2007 en Bussi (Italia)

En 2009 en Santo André (Brasil)

En 2013 se completarán dos conversiones: Lillo (Bélgica) y Tavaux (Francia).

¹¹ Requisitos jurídicos del Plan Regional del Convenio de Barcelona para la reducción de los insumos de mercurio. PNUMA PAM, 2012.

A partir de estas experiencias se ofrece una explicación sobre cómo gestionar el desmantelamiento de una planta con celda de mercurio durante el proceso de cambio de tecnología. Se citarán los documentos de referencia, así como el equipo a cargo del proceso y se presentará un desglose de las operaciones que se van a realizar a nivel local, todo ello basándose en los casos más recientes de Rosignano y Santo André. Por último, se ofrece un resumen de las principales lecciones extraídas de estos procesos en una lista de buenas prácticas que se deberán tener presentes.

2.1 Gestión del proceso de desmantelamiento

2.1.1 Documentos de referencia

- Euro Chlor Env Prot 3, *Guidelines for Decommissioning of Mercury Chlor-Alkali Plants*.
- Euro Chlor Env Prot 19, *Guidelines for the preparation for permanent storage of metallic mercury above ground or in underground mines*.
- Documentos locales como: SHD (Syndicat des Halogènes et Dérivés) de Francia: **Protocole de démantèlement de salle d'électrolyse à cathode de mercure**,
- Los documentos de la propia empresa (procedimientos internos, calendarios, planes de acción, etc.)

2.1.2 Organización

Con objeto de llevar a cabo los procesos de desmantelamiento previstos se decidió reunir a un equipo para determinar cómo se deberían gestionar estos procesos en los casos de las diferentes plantas del Grupo.

El equipo se compuso de expertos en procesos y expertos en seguridad, salud y medio ambiente, los cuales definieron el proceso y su ámbito de aplicación, y crearon una base de datos técnicos sobre equipos contaminados con mercurio y el tratamiento recomendado.

El equipo también estaba integrado por expertos en contrataciones y adquisiciones para garantizar una buena gestión económica durante el período de inversión.

2.1.3 Fases del proceso de operaciones

2.1.3.1 Fase 1: preparación y planificación

Debe hacerse una estimación de los residuos contaminados que se van a tratar, incluido el volumen y la concentración de mercurio previstos.

Del mismo modo, debe decidirse qué equipos seguirán funcionando durante el proceso de desmantelamiento para evitar la exposición de los trabajadores al mercurio o la contaminación del medio ambiente. En general suelen tratarse de instalaciones de tratamiento de aguas residuales o de depuración de gases.

Basándose en la experiencia, el volumen de material contaminado que se va a tratar puede variar entre las 1.000 y las 6.000 toneladas (excluidos los edificios), se ofrece a continuación una lista no exhaustiva a modo de ejemplo:

- Acero al carbono y otros metales como el cobre y el aluminio
- Mercurio
- Grafito y carbón activado
- PVC reforzado con poliéster y no reforzado, resinas de poliéster, otros plásticos
- Revestimientos, como ebonita, neopreno y butilo
- Juntas hechas de diversos materiales

- Arena y arcilla
- Equipos eléctricos
- Cemento, ladrillos, escombros
- Otros

Esta lista se utiliza para establecer el tratamiento de cada tipo de residuo o si es necesario enviarlo al vertedero. El tratamiento de cada tipo de residuo se determina en función de la descripción que figura en la base de datos que ha preparado el equipo central y según lo estipulado en las legislaciones de cada país.

Una cuestión importante que se debe tener en cuenta es que, al inicio del proceso, deberán ponerse a disposición contenedores de metales aptos para almacenar temporalmente el mercurio metálico procedente de los electrolizadores.

Luego puede organizarse una convocatoria de licitación entre los contratistas y elaborarse un plan detallado del proceso. Este plan deberá incluir el informar a las autoridades de que se han tenido en cuenta todos los aspectos relacionados con los residuos, incluido el tratamiento, el control ambiental durante el proceso de desmantelamiento y todos aquellos aspectos relativos a la protección del personal involucrado.

Por último, deberá especificarse el número de trabajadores que se necesitan, tanto los incluidos en nómina como los autónomos, así como los equipos de protección, la vigilancia biológica y el control ambiental.

2.1.3.2 Fase 2: Operaciones

Esta fase se divide a su vez en tres etapas.

La primera etapa, que se conoce como “Disposiciones Básicas sobre Salud y Seguridad”, comprende las siguientes operaciones:

- Vaciado de las instalaciones que contienen mercurio metálico y fluidos de procesos.
- Limpieza a fondo y confinamiento de las distintas celdas contaminadas y, en caso de que sea necesario, cubrirlas con agua, para evitar emisiones de mercurio en la atmósfera.
- Desmantelamiento de equipos no contaminados (p. ej. ánodos, paneles de celdas, etc.).

Este trabajo debe realizarlo personal cualificado que normalmente será el mismo que estaba involucrado cuando la planta estaba en funcionamiento.

En **segunda fase** el equipo contaminado con mercurio se desmantela y se somete a un tratamiento adecuado de acuerdo con lo estipulado en el plan. Quedará sin desmantelar únicamente el equipo que deba permanecer en funcionamiento por cuestiones relacionadas con la seguridad, la salud y el medio ambiente. En caso de que no haya suficiente personal fijo, este trabajo podrán realizarlo los contratistas.

Por último, en la **tercera fase**, se desmantela el equipo que queda (p. ej. el equipo de control, las unidades de tratamiento, etc.). Este trabajo lo realizan principalmente los contratistas.

3. Fotos de estudios de caso

A continuación se muestran algunas fotos de estudios de caso que ilustran los pasos descritos.



Confinamiento de las celdas para el desmantelamiento



Confinamiento de las celdas (conectadas a la unidad de tratamiento del aire)

Zona de trabajo para la manipulación segura de equipos contaminados conectados a la unidad de tratamiento de efluentes con mercurio, lavados periódicamente con agua



Suelo de la sala de celdas lavada periódicamente





4. Buenas prácticas extraídas

El desmantelamiento de una planta de producción de cloro-álcali con celdas de mercurio debe gestionarse como un proyecto específico:

1. Mediante un equipo a tiempo completo, motivado y comprometido con el proyecto, capaz de aportar soluciones innovadoras que mejoren los procedimientos actuales. El personal debe poseer unas calificaciones y experiencia adecuadas, especialmente los encargados de vaciar los circuitos y desmantelar las celdas contaminadas en la primera etapa.
2. El proyecto debe planificarse cuidadosamente a partir de la documentación disponible y de acuerdo a las características específicas de cada planta.
3. Deben definirse una serie de cuestiones en la fase inicial:
 - a. Cómo cerrar la sala de celdas (todas a la vez o por secciones)
 - b. Qué celdas deberían permanecer en funcionamiento por cuestiones relacionadas con la seguridad, la salud y el medio ambiente.
 - c. Elaborar una lista de las celdas contaminadas y de los tipos de residuos con su correspondiente tratamiento, que servirá de apoyo para cuando se informe a las autoridades y para elaborar las solicitudes de licitación de los contratistas.
4. La protección de los trabajadores y del medio ambiente es una cuestión fundamental. Antes de empezar con los trabajos, deberá especificarse qué equipo se debe utilizar, qué celdas permanecerán en funcionamiento para garantizar una exposición mínima, qué controles del medio ambiente y del agua se deben realizar y la vigilancia biológica que se debe llevar a cabo.
5. Por último, para garantizar que los procesos se realizan con éxito, resulta vital utilizar indicadores de los avances para llevar a cabo el control y seguimiento del proyecto.

5- Tratamiento seguro de los residuos procedentes del desmantelamiento de una planta de producción cloro-álcali

El cuadro siguiente muestra algunas formas recomendadas de tratar residuos con mercurio de la industria de cloro-álcali, de conformidad con el documento de referencia con las las mejores técnicas disponibles.¹²

| Tipo de residuo | Características | Cantidades típicas | Contenido de Hg antes del tratamiento | Tratamiento | Hg Mercurio Final |
|---|----------------------|--|---------------------------------------|--|--|
| Lodos de salmuera | Residuos inorgánicos | hasta 20.000 dependiendo de la calidad de la sal | <0,150 | Vertedero después de la estabilización | |
| Lodos del tratamiento de efluentes | Carbón activado | 50-400 | 10-50 | Destilación/vertedero después de la estabilización | Hg recuperado / <10 pulgadas de residuos |
| Lodos de carbón de filtración cáustica | Carbón activado | 20-50 | 150-500 | Destilación/vertedero después de la estabilización | Hg recuperado / 20-200 pulgadas de |

¹² Comisión Europea (2001): Prevención y control integrados de la contaminación (IPPC), *Documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles en la industria de producción de cloro-álcali*.

| | | | | | |
|--|-----------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--|---|
| Filtros para las emisiones de gases | Carbón activado | 10-20 | 100-200 | Tratamiento químico Vertedero después de la estabilización | Hg recuperado / 20-200 pulgadas de residuos |
| Lodos de depósitos de almacenamiento, sumideros, etc. | | Pueden contener grandes cantidades | Alto contenido de Hg en general | Destilación | Hg recuperado |
| Revestimiento de caucho | Variable | | Variable | Baño ácido, criogenización, lavado o incineración. | 300 |
| Materiales con revestimiento metálico | Contaminación de superficie | | En general, <0,1 % | Aplicación de calor, picado, lavado o criogenización | |
| Partes de acero y hierro del edificio | | Cantidades variables | No homogéneas En general, <0,1 % | Baño ácido/vendido como residuo | <5-10 |
| Cemento y otros residuos de construcción | | Cantidades variables | No homogéneos En general, <0,1 % | Vertedero como residuo peligroso o otro residuo según el contenido | >10 /<10 |

En el cuadro siguiente se muestran los materiales típicos de los residuos generados tras el desmantelamiento de una planta de producción de cloro-álcali y sus posibles tratamientos para la recuperación del mercurio ¹³

| <u>Contaminación típica del material</u> | | | <u>Posible tratamiento</u> | | | |
|--|---------------------------------|---------------|-----------------------------|-----------------|----------------|--------------------|
| Material | Porcentaje en peso típico de Hg | Estado físico | tratamiento físico/mecánico | Lavado con agua | Lavado químico | Sistema de retorta |
| Lodos de depósitos de almacenamiento y sumideros | 10-30 | Sólido húmedo | | | | |
| Lodos de depósitos de sedimentación, desagües, etc. | 2-80 | Sólido húmedo | | | | |
| Carbón vegetal sulfurado o iodizado procedente de la purificación de hidrógeno | 10-20 | Sólido seco | | | | |
| Carbón de filtros de sosa | Más de 40 | Sólido húmedo | | | | |

¹³ *Desmantelamiento de plantas de producción de cloro-álcali*. 5ª edición. Septiembre de 2009, Euro Chlor

| <u>Contaminación típica del material</u> | | | <u>Posible tratamiento</u> | | | |
|--|--|----------------------|--|------------------------|-----------------------|---------------------------|
| Material | Porcentaje en peso típico de Hg | Estado físico | tratamiento físico/mecánico | Lavado con agua | Lavado químico | Sistema de retorta |
| Grafito de los descomponedores | 2 | Sólido poroso | | | | |
| Caucho/envasado | Variable | Variable | | | | |
| Ladrillo/cemento | 0,01-0,1 | Sólido seco | | | | |
| Componentes de la celda de Hg (ánodos, paredes laterales, tuberías...) | Variable | CNH | | | | |
| Acero (celdas, descomponedores, desechos metálicos, condensadores de H ₂ , bombas, tuberías...) | 0,001-1 | SCS | | | | |
| Equipos de plástico | <0,1 | SCS | | | | |
| Conductores de cobre | 0,04 | SCS | | | | (Para placas flexibles) |
| Sellado de la celda (capas de cemento) | 0,01 | | | | | |
| Asfalto | 1-20 | CNH | | | | |
| Cemento y subsuelo | Variable | CNH | | | | |
| Madera | Variable | | | | | |
| Suelo | Variable | CNH | | | | |
| Aislamiento térmico | 0,03 | | No necesita tratamiento antes de llevar al vertedero | | | |
| Residuos en sistema de retorta | <0,1-0,1 | Sólido seco poroso | | | | |
| Suelos de madera | 0,05-0,08 | CNH | | | | |

CNH: contaminación no homogénea / SCS: sólido con contaminación superficial

ESTUDIO DE CASO 4: ESTABILIZACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON METALES PESADOS MEDIANTE EL USO DE ÓXIDO DE MAGNESIO DE BAJA GRADUACIÓN

Autor: José María Chimenos. Universidad de Barcelona (UB)

El uso de una solución química amortiguadora de pH en el tratamiento de estabilización es una opción a tener en cuenta cuando la mejor alternativa que se tiene es extraer tierra contaminada con metales pesados de su ubicación, sin un proceso de descontaminación, y trasladarla a un vertedero adecuado o a una celda de seguridad.

Este proceso de estabilización química minimiza la solubilidad de los metales pesados. Normalmente se utiliza cal o una mezcla de cemento y cal como agente amortiguador en muchos tipos de residuos pero, debido a los altos niveles de pH que se obtienen con la cal —un álcali fuerte—, las aguas de lixiviado recogidas en el vertedero podrían contener altas concentraciones de metales pesados ya que los hidróxidos metálicos que se pueden haber formado previamente podrían volver a disolverse.

Los hidróxidos de metales pesados más comunes alcanzan su nivel de solubilidad más bajo con un pH situado en un intervalo de entre 8 y 10. En la estabilización química de suelos contaminados con metales pesados debería utilizarse un producto alcalino que permita equilibrar la solubilidad en ese intervalo de pH y que tenga un precio competitivo en comparación con la cal.

El hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, puede ser la opción más adecuada, ya que tiene un impacto ambiental mínimo, una baja solubilidad y un equilibrio de pH al entrar en contacto con el agua cercano a 9,5. No obstante, el hidróxido de magnesio natural (brucita) tiene poca capacidad reactiva y el hidróxido en el mercado cuesta diez veces más que el óxido o el hidróxido de calcio. El óxido de magnesio (MgO) de baja graduación resulta más rentable, puede utilizarse como agente estabilizante y se obtiene a partir de la calcinación de magnesita mineral.

En caso de que el suelo contenga mercurio, deberá considerarse meticulosamente la posibilidad de que se haya formado metilmercurio o se haya producido una reacción de complejación con materia orgánica, como el ácido húmico. En ese caso el agente estabilizante no sería efectivo.

A continuación se ofrece una descripción de algunos casos de estabilización de suelos contaminados con metales pesados por medio de MgO de baja graduación.

- 1- En 1998 Inabonos S.A. (una empresa del Grupo Roullier), con la intención de construir una urbanización, llevó a cabo la limpieza y descontaminación de una parcela de 74.408m² en un antiguo emplazamiento en Lodosa (Navarra, España), trasladando el suelo contaminado a una celda de seguridad. El proceso causante de la contaminación fue la producción de ácido sulfúrico a partir de pirita (sulfuro de hierro), un mineral con un alto contenido en metales pesados. Los residuos generados en el proceso contenían óxidos de hierro y metales pesados como el plomo, el zinc, el arsénico, el cobre, el mercurio, el cobalto, el cadmio, el cromo, el níquel, el estaño, el selenio, el telurio y el antimonio, y podían encontrarse a una profundidad de 2,5 metros. Las concentraciones de mercurio alcanzaban un pico de 1,7 g/kg en el primer medio metro de profundidad.

Se extrajeron del sitio 120.000 m³ de suelo contaminado que se transportó a una celda de seguridad y se sometió a estabilización. La estabilización fue un proceso gradual en el que se fueron alternando capas de tierra, de unos 0,5 m de espesor, con capas de hidrato obtenido de la calcinación de magnesita natural y producido y comercializado por la empresa Magnesitas Navarras S.A. Esta capa funcionó como lecho para las percolaciones procedentes de las capas superiores. En cuanto al porcentaje de estabilizador añadido, este rondó entre un 5 % y un 6 % del peso del suelo contaminado descargado en la celda de seguridad. Tras la descarga y la estabilización se procedió a cerrar la celda de seguridad. Por tanto, los lixiviados recogidos en las canaletas de la celda de

seguridad se podrían descargar directamente en cursos de agua naturales sin tener que someterlos a un tratamiento previo.

- 2- La estabilización *ex situ* de 12,5 hectáreas con cenizas de la calcinación de pirita, así como pirita con una alta concentración de azufre, procedentes de una antigua fábrica de fertilizantes inorgánicos, se llevó a cabo en una ciudad costera cerca de Barcelona y para ello se utilizó un 10 % de óxido de magnesio de baja graduación. El objetivo final de este tratamiento era mover la tierra estabilizada a un depósito controlado de clase II.
- 3- Se llevó a cabo en una ciudad de la costa española un estudio previo experimental sobre la estabilización *in situ* con óxido de magnesio de un suelo contaminado a causa de los vertidos incontrolados de una antigua fábrica de fertilizantes. La zona tratada abarcaba una superficie de 200 m² y 2 metros de profundidad. Se añadieron agentes estabilizantes mediante inyección y el suelo contaminado se homogeneizó con un rotovator. De los resultados obtenidos se desprende que los lixiviados de las muestras estabilizadas con óxido de magnesio de baja graduación hacen posible mantener un pH de entre 9,5 y 10,5, que es el intervalo óptimo para minimizar la solubilidad de los metales pesados.