

Mercurio: Del Riesgo Operacional al Riesgo Ocupacional.

Juan Carlos Sotomayor – Hernán Pablo Lijó
G.P.A. Estudios y Servicios Petroleros S.R.L.
gpasrl@ciudad.com.ar

Resumen:

La presencia de mercurio como contaminante natural procedente de reservorio, tiene para un yacimiento implicancias operativas, de seguridad y de salud ocupacional que obligan a plantear un esquema operativo fuera del habitual.

En esta contribución los autores enfatizan: los riesgos operativos, el impacto que el mercurio y sus compuestos presentan sobre la salud humana y el riesgo ocupacional que significa el ingreso de mercurio a una PTG (Planta de Tratamiento de Gas) o PTC (Planta de Tratamiento de Crudo).

Introducción:

El mercurio, simbolizado por Hg (hydrargyrum o plata líquida en latín) es el único metal de la tabla periódica que existe en estado líquido en condiciones ambientales.

Debida a su elevada tensión superficial (436 dyn/cm) no moja las superficies metálicas aunque si se adsorbe a las mismas por un mecanismo de uniones químicas de superficie conocido como quimisorción.

Nota: El fenómeno de quimisorción es también fundamento de los procesos no criogénicos de remoción de mercurio por lecho de carbón reactivo.

Podríamos definir a un contaminante como toda sustancia que ingresa a una planta de tratamiento y es:

- De aparición accidental
- No previsto durante el diseño
- De permanencia temporal o permanente

Aunque por los riesgos que implica su presencia no debería serlo, en la práctica y por motivos que luego desarrollaremos, el mercurio y sus compuestos son contaminantes imprevistos permanentes.

Nota: Aunque luego seremos más específicos, por ahora nos referimos al mercurio como expresión genérica de todas las formas químicas posibles.

El mercurio es un contaminante natural que proviene del reservorio (usualmente su presencia no se monitorea en la etapa de desarrollo del yacimiento). Se adsorbe al acero en: instalaciones de fondo, cabeza de pozo, line pipe y en toda la planta de tratamiento. (PTG o PTC).

Aunque idealmente debería ser removido tan cerca del reservorio como se pueda, en la práctica – si se conoce su presencia, se remueve en la entrada a la planta (PTG) o más usualmente aguas abajo del separador, en la corriente gaseosa. Con los líquidos efluentes del separador (agua y gasolina) el mercurio usualmente viaja disuelto y disperso (insoluble) bajo diversas formas químicas que veremos luego y no se lo remueve.

En las plantas de tratamiento de crudo (PTC) no es frecuente remover mercurio con procesos específicos, usualmente se mezcla el crudo contaminado con otros sin mercurio hasta entrar en especificación de entrega.

Una vez que el mercurio ingresa a la planta (PTG o PTC) su remoción es prácticamente imposible y requiere tratamientos químicos costosos.

Veamos en la tabla 1, niveles de mercurio medidos por los autores en una PTG de Argentina (1999).

Tabla 1 Mercurio Total. Planta sin remoción

<u>Punto de Muestreo</u>	<u>Mercurio Total Medido.-</u>
Separador Gral. De Gasolina	70 ppb
Gas de Flash @ 21°C	143 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Separador Frío de Gasolina	151 ppm
Teg Rico – Torre Deshidratadora	0,8 ppm
Agua de Purga	169 ppb
Incrustaciones de Carbonatos	3,3% p

Obsérvese que toda la planta se encuentra contaminada y que el lugar de la planta que mas mercurio acumula es el separador frío de gasolina por condensación de especies en estado de vapor en el gas.

La tabla 2 muestra mediciones del 2006 hechas por los autores en una PTG de Argentina.

Tabla 2 Mercurio Total. Planta sin remoción

<u>Punto de Muestreo</u>	<u>Mercurio Total Medido.</u>
Gas de entrada de planta	10,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Gas de salida de planta	3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Gasolina estabilizada filtrada	46 ppb
Gasolina estabilizada sin filtrar	50 ppb
Agua coproducida	140 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Obsérvese que los procesos de tratamiento habituales de gas natural remueven mercurio pero no en forma total, la diferencia queda retenida en planta o pasa a las fases liquidas que egresan también de la planta.

Del Riesgo Operativo

En estudios efectuados en reservorios gasiferos a lo largo de ocho años, se determinó que las líneas de acero no revestidas producían una reducción específica en la concentración de mercurio total en el gas circulante del 55% por quimisorción. En los mismos estudios se encontró 5 mg de mercurio por kg de acero.⁽²⁾

Durante los ensayos de potencial de producción de los pozos, debería incluirse como rutina el análisis de mercurio en el fluido producido, sin embargo, aun previsto esto, es posible que el mercurio no llegue al separador de ensayo por las causas citadas (quimisorción en instalaciones de fondo y de boca de pozo).

Sobre el acero, el mercurio puede fijarse en varias formas:

- Como sulfuros adheridos ($\text{HgS} + \text{FeS}_2$)
- Como metal invasivo en incrustaciones de siderita (FeCO_3), magnetita (Fe_3O_4) o hematita (Fe_2O_3)
- Como metal (Hg°) en sitios dañados por corrosión local (pits).
- Invasivo en fisuras de corrosión por ejemplo: sulfuros (cracks)

Nota: En Argentina siempre hemos encontrado mercurio asociado con sulfuro de hidrogeno en el gas natural. Cinabrio y metacinabrio, (86,2% Hg – 13,8% S) dos formas minerales del sulfuro de mercurio, son, presumiblemente, el origen geoquímico de ambos contaminantes en el gas.⁽³⁾

Al igual que otros contaminantes naturales, las consecuencias del mercurio se descubrieron antes que su propia presencia. Veamos algunos casos donde se han demostrado fehacientemente las consecuencias de la presencia de mercurio en gas natural.

En el yacimiento Groningen se sabía de la presencia de mercurio en el GN desde antes del '69, sin embargo, cuando se encontró severa corrosión en partes de válvulas de cabeza de pozos se atribuyó a corrosión dulce (por dióxido de carbono)⁽⁴⁾, el gas contiene $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de mercurio.

En 1973, la corrosión por mercurio en los intercambiadores criogénicos detuvo la producción por 14 meses de la planta de LNG Skikda (4 de 9 debieron reemplazarse).⁽⁵⁾ Aun cuando se determinó que la causa de la corrosión era mercurio, *su origen se consideró misterioso ya que no se encontró relación entre las trazas de mercurio existentes en el gas (se consideran niveles trazas aquellos inferiores a 100 ppm) y las cantidades encontradas en los intercambiadores*. El contratista concluyó que el mercurio provino accidentalmente de otras fuentes, se instalaron filtros.

En la planta de LNG de Arun⁽⁶⁾ se sabía que el gas contenía $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de mercurio, se instalaron lechos desecantes para remover todo el mercurio pero este atravesó los filtros y dañó termocuplas instaladas. Finalmente se instaló un absorbedor adicional con especificación de salida de $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para mercurio total.

Repasamos tres casos diferentes con diferentes consecuencias operativas pero con un problema en común, la presencia de mercurio en gas natural.

Los Compuestos Mercuriales

En el gas natural el mercurio se encuentra principalmente en estado elemental (Hg°) pero en los hidrocarburos líquidos (condensados, gasolinas y petróleos), además de mercurio elemental disuelto y/o disperso, existen especies mercuriales iónicas (HgX_2) y formas organomercuriales (R_2Hg , RHgX). Entre las especies iónicas se destacan los cloruros mercurioso (calomel, Cl_2Hg_2) y mercuríco (Cl_2Hg) sumamente toxico. Entre las especies organomercuriales las mas estudiadas han sido dimetilmercurio ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) y dietilmercurio ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Hg}$), ambas de elevada toxicidad.

Todas las especies, incluyendo el Hg° presentan diferentes solubilidades en las diferentes matrices solventes, esta propiedad se conoce como especiación (distribución).

La primer especiacion de la corriente que proviene del pozo se produce en el separador de ingreso a planta y en las tres fases en que se particiona el fluido: gas, hidrocarburos y agua. Cada compuesto migra a la fase donde es mas soluble y/o es arrastrado como insoluble por las fases según las condiciones fluidodinamicas.

El mercurio elemental es adsorbido y se adsorbe sobre componentes metálicos, parafinas, arena y otros sólidos decantables en circuitos y tanques es retenido en filtros (de glicol o amina por ejemplo).

Durante los paros de planta, la limpieza mecánica puede generar residuos de alta contaminación que NO deben ir a foso de quema o a disposición final sin un adecuado manejo.

Las especies iónicas, muy solubles en el agua coproducida viajan por el circuito de disposición final y tampoco deben ir a pileta de evaporación sin el debido control, igual control debe hacerse si el agua coproducida no va a pozo sumidero profundo.

El mercurio y sus compuestos en la salud humana. (7)

El mercurio metálico, sus vapores y la mayoría de sus compuestos orgánicos e inorgánicos son venenos protoplasmáticos que pueden ser fatales a humanos, animales y plantas

El mercurio presente en la naturaleza tiene dos orígenes: antropogénico (explotaciones mineras, combustión de carbón, fabricación de instrumentos y fungicidas, industria clorosoda) y natural.

En la naturaleza el mercurio inorgánico se convierte con cierta facilidad en metilmercurio, forma bajo la cual ingresa a la ingesta humana particularmente a través de los peces. Otra vía de ingesta es mediante el consumo de aves que se alimentan con semillas tratadas con fungicidas a base de alquilmercurios.

La ingesta diaria de mercurio de alimentos diferentes al pescado se estima en 5 µg, en poblaciones con dietas ricas en pescados de mar y mariscos puede llegar a 300 µg/día.

Las intoxicaciones con monometilmercurio por ingesta parecen comenzar en 300 µg. Luego que las sales de mercurio se absorben y disocian dentro de los fluidos corporales y en la sangre, se distribuyen entre plasma y eritrocitos.

La concentración de mercurio en la atmósfera es de 20 ng/m³, eso llevaría a un ingreso aéreo diario de 0,5 µg que podría llegar a 30 µg en zonas mineras y fundiciones.

El organismo retiene aproximadamente el 80% del vapor de mercurio inhalado. El mercurio inorgánico tiene baja absorción (7% de la dosis ingerida) pero los compuestos organomercuriales se absorben en el organismo en un 100%. Se sospecha que la mayor parte de los compuestos del mercurio pueden atravesar la piel en alguna manera. El riñón acumula las concentraciones tisulares mas elevadas cualquiera sea la forma del mercurio.

La mayoría de las formas de mercurio no asimiladas se eliminan fundamentalmente por la orina y las heces aunque la excreción varia mucho con los individuos.

Según la dosis y duración de la exposición, el mercurio y sus compuestos pueden causar efectos tóxicos reversibles e irreversibles. Los metilmercurios producen lesiones neurológicas irreversibles. Entre el fin de la exposición y el principio de la intoxicación se observa un periodo de manifestación de los signos que puede ser de días y aun meses o años dependiendo del individuo. Se han advertido cambios morfológicos en el cerebro (lesión silenciosa).

Los síntomas clásicos de intoxicación por vapor de mercurio son eretismo (irritabilidad, excitabilidad, perdida de memoria, e insomnio), temblor y gingivitis.

Los estudios de la exposición ocupacional al vapor de mercurio revelan que *los síntomas clásicos del mercurialismo no se producen sino hasta que la concentración media de mercurio en el aire ponderado por el tiempo es superior a 0,1 µg/m³*

Con metilmercurio los signos y síntomas mas comunes de intoxicación son parestesia (alucinación de algún sentido corporal, sensación anormal táctil, térmica, etc.), reducción del campo visual, dificultad auditiva y ataxia (perturbación de las funciones del sistema nervioso).

La eliminación de los alquilmercurios del cuerpo es más lenta que la de los compuestos inorgánicos. Las velocidades de eliminación dependen no solo del compuesto sino también del dosaje, método de ingreso y su velocidad.

Aunque los efectos son normalmente irreversibles, puede haber un mejoramiento de la coordinación motriz. Una concentración en el aire de 0,05 ng/m³ corresponde a una media en sangre de 3,5 µg/lt y en orina de 150 µg/lt.

Por regla general, las partículas de vapor en el aire respirado (aerosoles) depositadas en el tracto superior respiratorio se eliminan rápidamente mientras que las depositadas en el tracto inferior son retenidas y el organismo puede absorber el mercurio acumulado en función de la solubilidad del compuesto.

Las formas mas peligrosas de mercurio para la salud del hombre son los vapores de mercurio elemental y los alquilmercurios de cadena corta (metil, dimetil, etil y dietilmercurio).

Los principales factores que determinan el efecto de envenenamiento por mercurio son: la cantidad y velocidad de absorción, las propiedades físico-químicas de las especies y la susceptibilidad del individuo.

Del Riesgo Ocupacional

Una fuga de un contaminante del sistema cerrado de proceso al ambiente laboral puede alterar la evaluación primaria del lugar.

Tan pronto como se detecte la presencia del contaminante en el yacimiento o planta debe darse aviso a los responsables de higiene industrial () como así también a mantenimiento, planta, producción y proyectos para que se acuerde una estrategia de reevaluación del lugar de trabajo.*

Solamente una exhaustiva revisión de los procesos, equipos y operaciones; un completo reconocimiento de los efectos, una evaluación del impacto con mediciones y una implementación de métodos de eliminación del riesgo, garantizan una efectiva minimización del impacto del “nuevo contaminante” sobre el ambiente laboral.(8)

La concentración total del mercurio que llega a la planta de procesamiento típicamente aumenta con el tiempo debido a la desorción que tiene lugar aguas arriba o bien por saturación de líneas.

Si el gasoducto se corroe por efectos de dióxido de carbono (corrosión dulce) y/o sulfuro de hidrogeno (corrosión agria) una cantidad importante de mercurio queda adsorbida a los productos de corrosión. *Las maniobras de remoción de productos de corrosión con chancho terminan en el manejo manual de los residuos como ya los mencionamos, estos no deben ir a quema o disposición final sin el adecuado control del contenido de mercurio en todas sus formas.*

(*)Ver en anexo definiciones funcionales

Los mayores riesgos para la salud humana derivados de la presencia de mercurio y sus especies en plantas y yacimientos son:

1. *El inadecuado manejo de residuos por ejemplo: la quema*
2. *La exposición del operario a la inhalación de excesivos vapores de mercurio en operaciones en caliente (soldaduras y vaporizaciones de tanques y líneas)*
3. *La absorción dérmica de compuestos organomercuriales.*

Ya hemos mencionado el primer caso, nos referimos ahora a la exposición por inhalación de vapor de mercurio.

El límite de exposición permisible (PEL) para OSHA^(*) es 0,1 mg/m³ para vapor de mercurio y de 0,01 mg/m³ para dialquilmercurios. Para NIOSH el límite de exposición recomendado (REL) para vapor de mercurio es 0,05 mg/m³ en jornadas de 8 horas y ACGIH es más estricta con un valor umbral de 0,025 mg/m³

Una atmósfera cerrada en equilibrio con depósitos de mercurio elemental puede generar concentraciones de mercurio superiores a 20 mg/m³. Es por ello que el control de atmósferas libres de hidrocarburos para ingresar a instalaciones no es suficiente cuando el hidrocarburo está acompañado de mercurio.

El vapor de mercurio no está clasificado como cancerígeno aunque el mercurio y sus compuestos son contaminantes neurotóxicos, tanto la ingesta como la absorción dérmica resultan en disfunciones neurológicas.

Los trabajos de soldadura, corte con disco y otros trabajos en caliente vaporizan el mercurio y los compuestos adheridos al metal. En el entorno del punto de trabajo la concentración de vapor de mercurio puede exceder 50 mg/m³. Los respiradores de cartucho no son efectivos por encima de 1 mg/m³ (NIOSH) y el operario debe tener protección total que incluya suministro de aire externo.

En la Tabla 3 se indican las temperaturas de ebullición (vaporización) del mercurio y sus compuestos donde se puede observar que todos los compuestos vaporizan por trabajos en caliente y muchos de ellos con las vaporizaciones efectuadas en las PTG durante los paros anuales de mantenimiento.

Tabla 3 – Temperaturas de ebullición de los principales compuestos de mercurio

Mercurio Metálico: 357°C
Cloruro Mercúrico: 276°C
Sulfuro Mercúrico (cinabrio) 584°C
Metil Mercurio: 96°C
Etil Mercurio: 159°C
Isopropilmercurio: 170°C
Propil Mercurio: 190°C
Butil mercurio: 260°C
Fenil Mercurio: 121°C

(*) Ver acrónimos en anexo

La absorción dérmica es el aspecto menos estudiado para los compuestos de mercurio. Es particularmente de riesgo para el personal de laboratorio que manipula condensados, gasolinas y petróleo con fines analíticos.

Aunque la literatura cita casos de muerte, se trata de situaciones de manejo de alquilmércurios puros sin embargo, está efectivamente demostrado que la absorción dérmica de los alquilmércurios y todos los compuestos organomércuriales es más fácil que la de otros compuestos mércuriales. Algunos materiales con los que se fabrican guantes de laboratorio (látex) son penetrados instantáneamente por los alquilmércurios

Del Riesgo Operativo al Riesgo Ocupacional – Epílogo

Durante el desarrollo del yacimiento no se evaluaron los fluidos producidos por los pozos adecuadamente y cuando se conectaron estos a la nueva planta – que no se diseñó con proceso de remoción de mercurio porque se desconocía su existencia en reservorio, los fluidos ingresaron con mercurio que contaminó todos los rincones de la planta.

Pregunta: ¿Qué queda entonces por hacer?

Respuesta: Solo queda por minimizar el impacto sobre las instalaciones y el personal. Todo paro de planta debe considerar que las instalaciones están contaminadas y toda operación donde intervengan operarios debe ser tratada como de máximo riesgo. El responsable de higiene debe establecer líneas de base con análisis de mercurio en sangre y orina en todo el personal operativo (de planta, de mantenimiento, de laboratorio), el responsable de seguridad debe proveer equipos adecuados de protección, monitoreo de atmósferas y procedimientos de maniobras y operación adecuadas. Toda área de riesgo operativo debe estar sujeta a revisión periódica y toda anomalía de instrumentos debe ser advertida y registrada debidamente, los discos de ruptura, las conexiones de instrumentos y los fondos de tanque deberán ser exhaustivamente monitoreados entre otros puntos de riesgo. Una doble válvula de purga en puntos fríos donde pudiera acumularse mercurio es una práctica recomendada para evitar descargas a tierra

Conclusiones

1. El mercurio debe monitorearse en las primeras etapas de desarrollo de yacimiento junto a otras propiedades de petróleos, gasolinas naturales, condensados y gas natural.
2. Toda remoción física o química debe preverse tan cerca como sea posible de la boca de pozo.
3. Debe medirse mercurio en todas las fases coproducidas.
4. *Si el mercurio está presente y no se remueve*, contamina todas las instalaciones y obliga a medidas especiales operativas y ocupacionales.
5. *Si el mercurio está presente y se remueve*, debe preverse el monitoreo del proceso de remoción en forma periódica, ya que los procesos no criogénicos son selectivos a ciertas especies únicamente.

Referencias

- 1) Contaminantes en Plantas de Acondicionamiento de Gas Natural: Origen y Consecuencias 1° Jornadas Técnicas sobre Acondicionamiento de Gas Natural – IAPG Neuquén 2004 – J.A. Lijó – J.C. Sotomayor – También como Nota Técnica N° 32 G.P.A. S.R.L.
- 2) ¿Y el mercurio donde está? Acerca de la Sorción Química y Especiación del Mercurio y sus Compuestos en la Producción de Petróleo y Gas. J.A. Lijó – J.C. Sotomayor – Congreso IAPG de Producción – Mendoza 2006. También como Nota Técnica N° 46 G.P.A. S.R.L.
- 3) Nota Técnica N° 10 – El Mercurio y sus Compuestos en los Hidrocarburos G.P.A. S.R.L.
- 4) G. Grotewold, H. Fuhrberg, W. Phillip – Production and Processing of Nitrogen – Rich Natural Gases From Reservoirs in the NE part of the Federal Republic of Germany – Proc 16th WPC (1979), V4, 47-54
- 5) G Kensey – Skikda LNG Plant – Oil and Gas Journal 15/9/1975, 192-193
- 6) J Ockon – P Suyanto – Operating History of Arun Liquefied Natural Gas Plant – JPT, May 1985, 863 – 867.
- 7) Organización Panamericana de la Salud. Criterios de Salud Ambiental Publicación Científica N° 362 (1978)
- 8) C. Nava – Contaminantes en el Ambiente de Trabajo. 1° Congreso de Seguridad y Salud Ocupacional. – Mendoza. IAPG.

Anexo

Definiciones Funcionales

Salud ocupacional: su finalidad es promover y mantener el mas alto grado de bienestar físico, mental y social de los trabajadores en todas las profesiones, evitar todo daño a la salud causado por las condiciones laborales, protegerlos en sus ocupaciones de los riesgos resultantes de la presencia de agentes nocivos, ubicar y mantener a los trabajadores en tareas adecuadas a sus aptitudes fisiológicas y psicológicas. En suma, adaptar el trabajo al hombre y cada hombre a su trabajo (OIT/OMS)

Accidente laboral: Toda lesión corporal sufrida en ocasión o como consecuencia del trabajo que se realiza. Es un hecho repentino y violento de resultados inmediatos. Generalmente su acción es mecánica o traumatizante.

Enfermedad profesional: Es aquella de aparición previsible, de manifestación lenta y gradual, resultante de una acción débil o insensible pero prolongada originada en las condiciones en que se realiza el trabajo.

Medicina laboral: Es la rama de la medicina dedicada a satisfacer necesidades y problemas de salud ocupacional. Se encuentran entre las funciones del médico laboral:

- Evaluar la capacidad física y las características mentales y emocionales de cada individuo para que le sean asignadas tareas compatibles con su salud, a fin de que pueda trabajar sin incurrir en riesgos indebidos para el, su entorno y la empresa.
- Ayudar a preservar la salud en forma preventiva.
- Prever asistencia medica en emergencias.

Higiene Industrial: Ciencia que tiene por objeto la determinación, evaluación y control de los factores ambientales o tensiones que se originan en el lugar de trabajo que puedan causar enfermedades o perjuicios a la salud. El punto de partida de la higiene industrial es la premisa de que los factores ambientales que contribuyen a crear las situaciones de riesgo pueden ser identificados y medidos, en consecuencia pueden determinarse las modificaciones necesarias para corregir condiciones que de otro modo resultan perjudiciales para la salud.

Son funciones del higienista industrial:

- Reconocer
- Evaluar
- Controlar

Seguridad Industrial: Es la ciencia que tiene por objeto la prevención de accidentes en el trabajo. Su acción se manifiesta sobre el individuo y sobre las fábricas y maquinas.

Acrónimos:

O.S.H.A.: Occupational Safety and Health Administration _USA.

N.I.O.S.H.: National (US) Institute for Occupational Safety and Health.

A.C.G.I.H.: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

Curriculum de los Expositores

Juan Carlos Sotomayor – Trabajo ocho años en Yacimientos Petrolíferos Fiscales –DID M. y G. De Explotación entre 1970 y 1978, en las áreas de Estimulación y Recuperación Asistida (procesos inmiscibles). Desde 1978 a 1989 se desempeño en Inlab S.A., como encargado del análisis de aguas, petróleos y como coordinador de servicios geológicos. Entre 1989 y 1994 ocupó el cargo de supervisor del servicio analítico de campo en Operaciones Especiales Argentinas S.A. En 1994 constituye GPA Estudios y Servicios Petroleros S.R.L., empresa de servicios de toma de muestra, análisis y consultoría para gas, petróleo y agua, en la industria petrolera, donde actualmente se desempeña como socio gerente. Es autor de diez trabajos técnicos publicados y expuestos en congresos del IAPG.

Hernán Pablo Lijó – Operador de laboratorio y a cargo de servicios informáticos en G.P.A. Estudios y Servicios Petroleros desde 2001. Estudiante de Medicina en la U.B.A.