



UNIVERSIDADE DA CORUÑA



ESCOLA TÉCNICA SUPERIOR DE NÁUTICA E MÁQUINAS

MESTRADO EN ENXEÑARÍA MARIÑA

Impacto ambiental de los ánodos de sacrificio en la Ría de Vigo

TRABALLO FIN DE MESTRADO

SETEMBRO 2017

AUTOR: Begoña Rodríguez Conde

DIRECTOR: Ángel Martín Costa Rial

Quiero dedicar este Trabajo Fin de Máster a mi familia, mis hermanas (Pili y Conchy), amigos, compañeros de la Escuela Náutico-Pesquera de Ribeira y profesores de la Escuela Superior de la Marina Civil de A Coruña, que en algún momento me han brindado su apoyo, a lo largo de mi vida académica, profesional y personal.

En especial quiero agradecer al director del trabajo, Ángel Martín Costa Rial, por la oportunidad de permitirme su realización y por la ayuda prestada durante estos meses; al profesor José Antonio Orosa García por su contribución y enfoque; así como también a Ignacio Pérez-Fuentes Ramos, responsable del departamento comercial y Oscar Rodríguez Peralta, técnico de la empresa ZINETI, S.A.U. por su amabilidad y compromiso incondicional para aportar información técnica imprescindible para la elaboración del proyecto.

No quiero olvidarme de mis compañeros Pilar Suárez por su amistad y su admirable y apreciada ayuda, que dio forma y fondo a este trabajo; así como a Nicasio Fernández y Agustín Lestón por sus colaboraciones que me orientaron en importantes detalles técnicos y enfoques; a mi pareja Gastón Leonel Cabreira, por su paciencia, cariño y respaldo cuyo aporte me guiaron y ayudaron en mis decisiones; y a Vicente Armental, Jefe de Máquinas del B/O García del Cid, por su profesionalidad, apoyo incondicional y valiosa ayuda.

Asimismo quiero agradecer y dedicar este trabajo a todos los amigos y compañeros del máster, por su participación y contribución, y que durante este año han estado ahí, acompañando durante el trayecto.

A todos ellos, gracias por los momentos compartidos.

RESUMEN

Entre las principales técnicas utilizadas en la actualidad en los buques, como protección de materiales metálicos inmersos frente a la corrosión, destacan mayoritariamente los ánodos de sacrificio. Pero este sistema de protección da lugar a la disolución de los ánodos, que puede ser el origen de metales en sedimentos marinos y por consiguiente la presencia y/o contaminación por estos elementos en el agua de mar.

Por lo que con el objeto de determinar, si existe una vinculación entre los sistemas anticorrosivos que se instalan en los buques, concretamente los ánodos de sacrificio y una posible contaminación por metales pesados de zonas costeras como son las rías, se evaluó el papel de los ánodos de sacrificio en su contribución de metales pesados a la ría de Vigo.

Con la finalidad de establecer las referencias reguladoras, delimitar las zonas marítimas a proteger y los valores límites de aquellos parámetros contaminantes para el medio marino, se resumió la normativa vigente para la protección del medio marino.

Mediante estudios anteriores, se pretendió presentar la labor de numerosos profesionales por su preocupación para cuantificar la presencia de metales pesados en zonas costeras, cuyo propósito es determinar la distribución y rango de concentraciones tóxicas de metales para el medioambiente, delimitar aquellas especies más idóneas como organismos indicadores y acotar el origen y la evolución de los flujos de metales presentes.

Se da una idea general de los principales sistemas de protección catódica existentes, mostrando las principales características y composición de los ánodos de sacrificio más utilizados en la actualidad en los buques. Delimitando los porcentajes de metales aleantes presentes en los ánodos como son (Zn, Al, Fe, Cu, Si, Sn, In), además de los que se incluyen en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas como son el cadmio y el plomo.

Para valorar la distribución espacial y temporal de los metales pesados y estimar el nivel de contaminación de la ría y las concentraciones de aquellos parámetros contaminantes se revisaron publicaciones existentes referentes a estudios de la contaminación de la ría de Vigo.

Se delimitaron tres zonas de estudio de la ría, para demarcar sus principales fuentes de aporte de metales y calcular una aproximación del vertido originado por la tasa de descomposición de los ánodos de sacrificio según el tráfico marítimo. Por último, el estudio estadístico del vertido de metales al medio por los ánodos de sacrificio de zinc y aluminio, permitió poner en evidencia una clara correlación estadística entre los valores de plomo, cobre y zinc y su presencia en sedimentos superficiales.

ÍNDICE

	Pág.
RESUMEN	3
1 – INTRODUCCIÓN	5
1.1.- Marco Legal	6
<i>Normativa ESTATAL y AUTONÓMICA</i>	6
<i>Normativa EUROPEA</i>	6
<i>Normativa INTERNACIONAL</i>	7
1.2.- Estudios Anteriores	8
1.3.- Protección Catódica	10
<i>Métodos para controlar la corrosión</i>	11
<i>Protección Catódica</i>	12
<i>Ánodos de sacrificio</i>	17
<i>Diseño de ánodos de sacrificio</i>	19
2 – MATERIALES	22
2.1.- Valores de Referencia	22
<i>Límite de emisiones</i>	23
<i>Composición ánodos de sacrificio</i>	25
2.2.- Concentraciones de metales en la ría	27
<i>Metales pesados DISUELTOS</i>	29
<i>Metales pesados en SERES VIVOS</i>	31
<i>Metales pesados en SEDIMENTOS</i>	34
2.3.- Concentraciones de metales vertidos a la ría	43
3 – MÉTODOS	49
3.1.- Condiciones generales de la Ría de Vigo	49
3.2.- Zonas de Estudio	51
3.3.- Distribución de Metales Pesados	52
3.4.- Vías de entrada de contaminantes	55
<i>Aportes antropogénicos</i>	55
<i>Aportes terrestres y atmosféricos</i>	56
<i>Aportes por tráfico marítimo</i>	57
4 – RESULTADOS	66
5 – CONCLUSIONES	89
6 – EXPRESIONES DE GRATITUD	91
7 – GLOSARIO DE TÉRMINOS	91
8 – REFERENCIAS	93

1 – INTRODUCCIÓN

El transporte marítimo está creciendo tan rápido que numerosas publicaciones sugieren que el impacto de los barcos ha sido subestimado. La industria naviera está generando emisiones a un elevado ritmo y las diversas formas de contaminación de los buques se están haciendo notar debido a su impacto ambiental, ya que influyen significativamente en los ecosistemas y biodiversidad de océanos, cuencas, estuarios, ríos y rías.

Los océanos han sufrido durante años la influencia del ser humano, pero es en los últimos siglos cuando el avance tecnológico y la escasa concienciación medioambiental generan mayores problemas. Para alertar de los hechos, muchos profesionales muestran su preocupación en estudios recientes demostrando que la degradación, especialmente en las zonas costeras, se ha acelerado notablemente a medida que han aumentado la actividad industrial y los crecimientos poblacionales, además del tráfico marítimo, explotación marina, vertidos industriales, escorrentías de explotaciones agrarias y ciudades costeras, etc.

Es por ello, que cada vez cobra mayor relevancia la concienciación por minimizar el impacto ambiental de contaminantes en zonas con importantes recursos económicos tanto comerciales (pesca, marisqueo e industria), como recreativos (náutica deportiva, submarinismo, playas, etc.). Siendo lo más notorio la contaminación por metales pesados, ya que son uno de los grupos de xenobióticos que más negativamente afectan a las zonas costeras, constituyendo un serio riesgo para la salud de todos los organismos vivos. Muchos de estos contaminantes son acumulados por pequeños organismos marinos a través de los cuales se introducen en la cadena alimenticia global, otra gran mayoría se depositan en sedimentos, degradando el hábitat de los recursos pesqueros y otros muchos son transportados por las corrientes marinas y oceánicas afectando a otras zonas costeras.

Las vías de entrada de metales pesados en zonas costeras serán estudiados más adelante con mayor detalle, pero entre las que tienen su origen en el mar y no está siendo muy controlada o no hay una concienciación de una posible problemática, es el vertido al medio marino de los componentes que se originan por la descomposición de los ánodos de sacrificio utilizados en todos los buques para la protección de la corrosión. Debido a que a lo largo de la explotación del buque se generan una variedad de emisiones, vertidos y residuos considerados peligrosos para el medio marino; su manipulación, tratamiento, vertido y almacenamiento a bordo están sujetos a normativa. Se tratará a lo largo del trabajo de resumir la normativa vigente para la protección del medio marino y las normas que definen la composición para ánodos de sacrificio.

Es por lo tanto que el enfoque del trabajo se centra en la observación de uno de los problemas que preocupa en la contaminación de zonas costeras, que es la acumulación y aumento descontrolado de metales pesados en aguas, sedimentos y seres vivos, ya que son un recurso para la economía y salud de la zona.

Por lo que, el objetivo del presente trabajo es determinar, si existe una vinculación entre los sistemas anticorrosivos que se instalan en los buques como son los ánodos de sacrificio y una posible contaminación por metales pesados de zonas costeras como son las rías gallegas, y en concreto la ría de Vigo.

1.1.- Marco Legal

Se pretende enumerar la normativa vigente para la protección del medio marino, con el objetivo de establecer las referencias reguladoras, delimitar las zonas marítimas a proteger y los valores límites de aquellos parámetros contaminantes para el medio marino.

Normativa ESTATAL y AUTONÓMICA

- **Ley 9/2010, de 4 de noviembre, de aguas de Galicia**

Dicha Ley deroga la Ley 8/2001, del 2 de agosto (Ref. BOE-A-2001-17998) y la Ley 8/1993, de 23 de junio (Ref. BOE-A-1993-21442). Tiene por finalidad garantizar las necesidades básicas de uso de agua de la población, favoreciendo el desarrollo económico y social de la Comunidad Autónoma de Galicia y compatibilizándolo con la preservación del buen estado de los ecosistemas acuáticos y ecosistemas terrestres asociados [1].

- **Ley 41/2010, de 29 de diciembre, de protección del medio marino**

La presente ley incorpora al derecho español la Directiva 2008/56/CE y engloba la regulación de otros aspectos de la protección del medio marino que hasta ahora no se habían abordado en la legislación estatal, por lo que se constituye como el marco general para la planificación del medio marino, con el objetivo de lograr su buen estado ambiental [2].

Normativa EUROPEA

- **Directiva marco sobre el agua (DMA):** Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, del 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas [3].

Esta Directiva establece un marco para la protección de las aguas superficiales continentales, las aguas de transición, las aguas costeras y las aguas

subterráneas a fin de prevenir y reducir la contaminación, fomentar un uso sostenible del agua, proteger el medio acuático, mejorar la situación de los ecosistemas acuáticos y paliar los efectos de las inundaciones y las sequías. Salvo en caso de excepciones específicas, todas las aguas deben alcanzar un buen estado ecológico mediante el uso de planes hidrológicos de cuenca [3].

- **Directiva marco sobre estrategia marina (Directiva marina):** Directiva 2008/56/CE, de 17 de junio de 2008, por la que se establece un marco de acción comunitaria para la política del medio marino [4].

Cuyos objetivos son alcanzar un buen estado ambiental de las aguas marinas antes de 2020, perseverar en su protección y conservación y evitar su deterioro. Se trata del primer instrumento legislativo de la Unión relacionado con la protección de la biodiversidad marina. En la directiva se definen las regiones y subregiones marinas europeas dentro de los límites geográficos que fijan los convenios marinos regionales [4].

Para su desarrollo, la Comisión Europea aprobó la Decisión de la Comisión 2010/477/UE sobre los criterios y las normas aplicables al buen estado ambiental de las aguas marinas, donde se definen los criterios e indicadores asociados que permiten evaluar el buen estado ambiental, y su relación con los descriptores cualitativos, en que basar la aplicación de las estrategias marinas [4].

Normativa INTERNACIONAL

La protección de las aguas marinas en Europa se rige por cuatro estructuras de cooperación (convenios marinos regionales) entre los Estados miembros y los países vecinos con los que comparten aguas [5]:

- **Convenio sobre la protección del medio marino del Atlántico Nordeste (convenio OSPAR), suscrito en París el 22 de septiembre de 1992 (basado en los convenios anteriores de Oslo y París).** Dicho Convenio es de obligado cumplimiento para las Partes Contratantes: Bélgica, Dinamarca, Finlandia, Francia, Alemania, Irlanda, Islandia, Luxemburgo, Holanda, Noruega, Portugal, España, Suecia, Suiza, Reino Unido y la Comunidad Europea [6].

Su objetivo es conservar los ecosistemas marinos, la salud humana y restaurar cuando sea posible, las áreas marinas que hayan sido afectadas negativamente por las actividades humanas mediante la prevención y eliminación de la contaminación y su protección. Para llevar a cabo este objetivo, OSPAR establece cinco puntos estratégicos en cuanto a diversidad biológica y ecosistemas, sustancias peligrosas, sustancias radiactivas, eutrofización e industria del gas y del petróleo en alta mar [6].

La estrategia sobre sustancias peligrosas tiene por objeto prevenir y combatir la contaminación en la zona OSPAR mediante la reducción continua de las descargas, emisiones y pérdidas de sustancias peligrosas, con el fin de conseguir concentraciones en el medio marino próximas a los niveles de base para las sustancias naturales, y próximas a cero cuando se trate de sustancias sintéticas. La meta a alcanzar es el cese de las descargas, emisiones y pérdidas de sustancias peligrosas para el año 2020. Para ello OSPAR mantendrá la “Lista OSPAR de sustancias peligrosas de acción prioritaria” (Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, del 12 de agosto de 2013, por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas [7]), recopilará datos regionales sobre sustancias peligrosas, y promoverá acciones y medidas para reducir de manera continuada los vertidos, emisiones y pérdidas de las sustancias de acción prioritaria o de otros químicos que representen un motivo de preocupación para el medio marino del área OSPAR [6].

1.2.- Estudios Anteriores

La preocupación para cuantificar la presencia de metales pesados en zonas costeras, no es un hecho reciente. Un gran número de profesionales llevan realizando estudios cuya finalidad es determinar la distribución y rango de concentraciones tóxicas de metales para el medioambiente, delimitar aquellas especies (animales y vegetales) más idóneas como organismos indicadores “*bioindicador*”, para controlar las variaciones de concentraciones y acotar el origen y la evolución de los flujos de metales presentes.

David R. Young y George V. Alexander (1975), analizaron en varios artículos la utilización de la especie de mejillón de roca “*Mytilus Edulis*”, como organismo indicador en sus estudios de contaminación por metales. En dichas publicaciones revelaron que los análisis de muestras recolectadas durante 1974-1975, presentaban niveles anormalmente altos de cobre y zinc en ciertos puertos de San Diego y Newport Harbors (EE.UU.). Por lo que ampliaron el análisis para incluir otros metales como (Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn y Zn), los cuales parecían estar más presentes en cantidades significativas en el ecosistema marino costero. En sus investigaciones, se observan valores elevados de diversos metales asimilados por el mejillón de roca de las zonas a estudio, también mostraron que los sedimentos del puerto de Newport estaban altamente contaminados con determinados metales. Concluyeron que las altas concentraciones tanto en el mejillón como en los sedimentos, no eran consecuencia del aporte de los ríos y su origen era principalmente por el uso y mantenimiento de embarcaciones de recreo, comerciales

y navales (ánodos de sacrificio, pinturas, actividades de mantenimiento, etc.) y a la descarga submarina de aguas residuales municipales de Southern California Bight (EE.UU.) [8].

K. W. Bruland y M. C. Lohan (2003), recopilaron y estudiaron las concentraciones de los elementos del agua de mar, así como de las sustancias inorgánicas predominantes que se prevé encontrar en los océanos. Determinaron el rango de concentraciones observadas en el océano abierto y una estimación media de cada elemento. En su estudio dan una visión básica de los controles de las concentraciones y distribuciones de metales traza en el océano abierto. Los metales traza que muestran el mayor rango de concentraciones (hierro, zinc y cadmio), tienden a ser involucrados en los principales ciclos biogeoquímicos y asimilados activamente por el fitoplancton en aguas superficiales [9].

C. Rousseau, F. Baraud, L. Leleyter y O. Gil (2009), realizaron un experimento a gran escala durante 12 meses, con la finalidad de evaluar el impacto ambiental de la continua disolución de los ánodos de zinc y determinadas operaciones de limpieza de las superficies de los ánodos. Para ello midieron la concentración de determinados metales (Cr, Cu, Pb y Zn) en muestras de agua y sedimentos. Concluyeron que el uso de ánodos de sacrificio induce una contaminación significativa del agua, en el caso del zinc por iones Zn^{+2} , y cuando la concentración de iones supera el umbral de solubilidad (1,16 mg/L, a pH 8,2), este exceso de iones libres se consume por precipitación, por lo que se acumulan en el sedimento superficial. Los sedimentos por lo tanto aparecen como una fuente secundaria de contaminación ya que determinados metales pueden liberarse al agua, de ello dependen los parámetros físico-químicos (cambios de pH y/o variación de la concentración de ese metal en el agua), y el umbral de solubilidad debido a que la concentración se hace menor (después de mareas altas, operaciones de dragado en puerto, etc.). Dicho intercambio entre la fase de sedimento y la columna de agua puede inducir un posible efecto tóxico bajo nuevas condiciones ambientales. Las concentraciones que se observaron fueron potencialmente tóxicas para el medio ambiente, especialmente para los organismos que se alimentan por filtración y podrían causar la contaminación de toda la cadena alimentaria. Mencionan en sus estudios que el impacto ambiental de determinados metales que forman parte de los ánodos de sacrificio, dependen de su origen [10].

Jonathan Deborde, Philippe Refait, Paco Bustamante, Christelle Caplat, Olivier Basuyaux, Anne-Marie Grolleau, Marie-Laure Mahaut, Christophe Brach-Papa, Jean-Louis Gonzalez y Samuel Pineau (2015), llevaron a cabo un experimento en laboratorio con tres configuraciones de protección catódica diferentes por ánodos basados en aluminio galvánico, cuya finalidad era evaluar la transferencia de metal potencial de la disolución de la aleación anódica al agua marina circundante. Como consecuencia, en la proximidad del ánodo, la materia en partículas suspendida y la fracción disuelta del agua marina circundante mostraron fuertes enriquecimientos en Al y Zn, cuyos valores podrían afectar potencialmente a la biota adyacente. Por otra parte después del período de activación del ánodo, las entradas de metal procedentes de la disolución del ánodo galvánico se diluyen rápidamente mediante la renovación del agua de mar. Deducen que a escala regional, estos flujos de metales deberían ser despreciables en comparación con los flujos de aguas fluviales y de aguas residuales. Estos resultados también mostraron que es difícil evaluar el impacto de la disolución del ánodo sobre las concentraciones de metales en el ambiente natural, especialmente para sustancias incluidas como trazas en la aleación anódica (Cu, Fe, In, Mn, Si). Concluyen que la transferencia de material proveniente de los ánodos, podría participar en una transferencia continua de metal difuso hacia la columna de agua y los sedimentos, especialmente en las inmediaciones de los ánodos galvánicos cuando se aplican en aguas tranquilas y poco profundas o cerca de sedimentos durante largos períodos sin draga [11].

Aldous Rees, Anthony Gallagher, Sean Comber y Laurence Wright (2017), realizaron investigaciones en el estuario de Hamble (U.K.) que cuenta con 3000 embarcaciones de recreo, indicando que los ánodos de zinc podrían ser la fuente principal de la contaminación por metales. La investigación sugiere que los ánodos de sacrificio son una fuente importante de zinc para el ambiente estuario en áreas de alta densidad de barcos, determinando concentraciones elevadas de zinc en disolución y en sedimentos. En sus estudios concluyeron que en el caso del Hamble, la tasa de corrosión es de unos 6,95 t/año de zinc que se libera de los ánodos [12].

1.3.- Protección Catódica

La corrosión es un fenómeno natural, por medio del cual los sistemas químicos expresan su tendencia hacia un estado de equilibrio estable. Desde un punto de vista termodinámico, podemos decir que la corrosión se debe a que el estado de existencia más estable para un metal es su forma combinada, es decir, el de más baja energía, ya sea en forma de óxido, sulfuro, cloruro, sulfato o carbonato, etc., que es como aparecen

los metales en los minerales. Debido a este fenómeno los metales pierden su estado elemental y vuelven a su forma combinada de origen (estado iónico). El resultado es que el metal se oxida al actuar como ánodo, transformándose en productos de corrosión [13] [14].

Atendiendo a la forma en la que tiene el metal de reaccionar con el medio, podemos distinguir dos tipos de corrosión [14]:

- Corrosión Química o Seca, tiene lugar cuando el metal se combina con el medio por reacción directa; los átomos metálicos reaccionan químicamente con la sustancia agresiva, implicando el proceso a toda la superficie metálica y de una manera similar. Este tipo de corrosión tiene lugar en metales que están en contacto con un medio corrosivo seco (usualmente gaseoso) a elevada temperatura. El caso más común es la interfase metal/aire.
- Corrosión Electroquímica o Galvánica, es el tipo de corrosión más frecuente y se produce en superficies metálicas en contacto con un medio agresivo constituido por un electrolito (disolución acuosa de ácidos, bases o sales). Las reacciones que tienen lugar son similares a las que se conocen como reacciones electroquímicas, es decir, procesos con participación de iones y transferencia de electrones. Por tanto, responden a un mecanismo electroquímico, es decir, con ánodos y cátodos individualizados en el seno de un electrolito.

Métodos para controlar la corrosión

En la práctica, todos los métodos que existen para prevenir la corrosión de los materiales metálicos, se basan en intentos para interferir con el mecanismo de corrosión. Dado que para que exista un proceso de corrosión, debe formarse una pila o celda de corrosión y, por tanto, un ánodo, un cátodo, un conductor metálico y una solución conductora, además de una diferencia de potencial entre los electrodos o zonas anódicas y catódicas. La eliminación de alguno de los componentes esenciales de dicha pila, podría llegar a detener el proceso, es por ello que los diferentes métodos se basan en suprimir el flujo de las corrientes galvánicas [13] [14].

Existen varias maneras para luchar contra la corrosión [13] [14]:

- **Homogeneidad absoluta de material:** sería lo ideal ya que desaparecerían los pares causantes del fenómeno, pero es prácticamente imposible lograr una homogeneidad perfecta.
- **Aislamiento eléctrico del material:** consiste en crear una barrera física entre los dos materiales propensos a crear corrosión galvánica y sólo podría realizarse para

el caso de metales diferentes acoplados entre sí. Por lo que la auto-corrosión no puede ser atacada por este procedimiento.

Los métodos más empleados consisten en la utilización de pinturas o resinas, depósitos metálicos de espesor suficiente o por aplicación de recubrimientos diversos.

- **Aislamiento entre el metal y el electrolito:** es el caso de aplicación de pinturas. Es difícil conseguir una protección total y cuando por algún motivo se descubre una zona pintada, se puede incrementar notablemente la corrosión. Esto es debido a que las partes así protegidas presentan carácter catódico frente al acero desnudo y por otra parte, cuando comienza la corrosión de las zonas descubiertas, éstas ven incrementado su carácter anódico al aumentar la concentración salina en los depósitos de los productos de corrosión.
- **Polarización de las pilas elementales:** es el principio de la protección catódica y consiste en cambiar el sentido de la pila de corrosión, es decir, métodos de modificación del potencial del electrodo metal y del medio corrosivo.

Para que toda la superficie metálica sea cátodo hay que llevar al metal a un valor de potencial negativo, esto puede lograrse mediante [15]:

- ✓ Protección catódica por ánodos de sacrificio (corriente galvánica), consiste en conectar a la estructura metálica a proteger un elemento de un cierto metal que sea fuertemente anódico frente a esta. Originando por conexión directa, un par eléctrico entre el acero y un metal menos noble que él. Con los ánodos de sacrificio se forma una pila natural con la estructura entregando la corriente suficiente para impedir su corrosión.
- ✓ Protección catódica por corrientes impresas, se basa en aplicar un electrodo inerte activado por medio de una fuente de corriente continua exterior, de forma que se comporta como un ánodo. Se utiliza corriente eléctrica proveniente de un rectificador o generador externo que suministra corriente continua de bajo voltaje.

Protección Catódica

Tiene como objetivo que toda la superficie metálica a proteger pase a actuar como cátodo, mediante la imposición al metal de una corriente eléctrica externa. Debido a que la corrosión sólo es factible en las zonas anódicas, la corrosión se detiene cuando se hace fluir una corriente eléctrica de sentido contrario y de magnitud suficiente para contrarrestar dichas celdas [14].

- **Densidad de corriente mínima** para la protección catódica, es la cantidad de corriente que debe aplicarse al metal para llevarlo al potencial de protección y su magnitud incide directamente en la economía del sistema. La densidad de corriente depende de las condiciones del medio (temperatura, agitación, aireación, composición, etc.), del tipo de metal o aleación y de la presencia de recubrimientos y su estado de conservación, existencia de capas calcáreas, vitrificados, etc. [14].

En la tabla 1, se especifican las densidades de corriente de protección en función del medio agresivo y del estado superficial del metal a proteger.

Estado superficial	Medio agresivo	Densidad de corriente	
		mA/m ²	mA/ft ²
Acero desnudo	Agua de mar Velocidad (0,5 m/s, 1 nudo*)	80 – 200	8 – 12
Acero desnudo	Agua de mar Velocidad (1-15 m/s, 2-20 nudos*)	150 – 600	14 – 56
Acero pintado (epoxi, vinílica, cloro caucho)	Agua de mar	25 – 35	2,3 – 2,5
Acero pintado (aluminio bituminoso)	Agua de mar	35 – 50	3,25 – 5
Acero pintado Sujeto a roces de fondo, por hielo, etc.	Agua de mar	50 – 210	5 – 20
Tanque de carga lastre petróleo	Agua de mar	100	9
Tanque carga lastre ligero	Agua de mar	170	16
Tanque carga lastre limpio	Agua de mar	190	18
Acero desnudo	Agua dulce estancada	56	5,2
Acero desnudo	Agua dulce en movimiento	56 – 65	5,2 – 6
Acero desnudo	Agua dulce turbulenta/caliente	56 – 170	5,2 – 16

* 1 nudo = 0,514 m/s

- Protección catódica por **Corriente Impresa**, en esta técnica el metal se protege conectándolo eléctricamente al polo negativo de una fuente externa de corriente continua, mientras que el polo positivo se conecta a un electrodo inerte (ánodo auxiliar no sacrificable) que actúa como dispersor de la corriente, cerrándose el circuito a través del electrolito. De esta manera se impide que el metal a proteger actúe como fuente de corriente [14].

En teoría consiste en llevar la polarización del cátodo más allá del potencial de corrosión, hasta alcanzar el potencial del ánodo en circuito abierto. Por lo que cuando las áreas catódicas están polarizadas por una corriente externa hasta alcanzar el valor del potencial en circuito abierto de los ánodos, toda la superficie del metal está al mismo potencial y no fluye corriente de acción local. Ambos electrodos adquieren así el mismo potencial y el metal no puede corroerse mientras se mantenga la corriente externa. Para estos sistemas la corriente en

exceso no es conveniente y puede dañar los metales o los recubrimientos, es por ello que en la práctica la corriente se mantiene próxima al mínimo teórico [13].

En la tabla 2, se muestran algunas de las propiedades de los ánodos inertes.

Tabla 2 – Propiedades de los ánodos más utilizados en sistemas catódicos por corrientes impresas [14]					
Material	Densidad [g/cm ³]	Consumo [kg/A·año]	Densidad de corriente [A/m ²]		Utilización (medio)
			Máxima	Promedio	
Acero Chatarra	7,8 7,0	9 4,5 – 1	5	1	Todos
Grafito	1,6 – 2,1	0,1 – 1	10 – 150	2,5 – 50	Terreno, agua de mar. Excluido el fondo marino y agua dulce.
Ferro – Silicio [0,95%C, 16%Si, 0,75%Mn]	7	0,25 – 1	30 – 40	10 – 100	Terreno, agua dulce.
Fe – Si – Cr [0,95%C, 0,75%Mn, 4,5%Cr, 14,5%Si]	7 – 7,2	0,25 – 1	270		Terreno, agua de mar, fondo marino.
Pb – Ag [2%Ag]	11,3	0,2	300	30 – 65	Agua de mar, excluido el fondo marino.
Pb – Ag – Sb [1%Ag, 6%Sb]	11	0,5	300	50 – 200	
Titanio platinado	4,5	8·10 ⁻⁶	400 por cada micra de platino de espesor	500 – 1000	Terreno no salino con backfill**, agua de mar. Excluido el fondo marino y agua dulce.
Niobio platinado	8,4			500 – 700	
Tántalo platinado	16,6			500 – 1100	
Titanio – Oxido de rutenio (DSA [*])	4,5	5·10 ⁻⁷	>1000	700 – 1100	Todos

Ánodos dimensionalmente estables.

*** backfill o relleno, "material que se usa para llenar una excavación u hondonada en el terreno".*

Este método tiene la ventaja de que los ánodos son de menor peso, pueden construirse de formas más hidrodinámicas y se necesita un número menor de electrodos. Es adecuado que se combinen ánodos de sacrificio con los inertes para tener una garantía de protección por si falla este último sistema y para complementar la acción de los inertes en cuanto a alcanzar zonas de difícil acceso [13].

Un problema específico de este tipo de electrodos consiste en lograr que su desgaste, a lo largo del servicio, sea uniforme. Algunas causas que determinan el desgaste de los electrodos [12]:

- ✓ Composición química homogénea. Los de grafito y hierro fundido de alto contenido en silicio se descompondrán de una forma desigual si hubiese variaciones locales en la composición del material.
 - ✓ Forma geométrica. Los cilindros y esferas se consumen más uniformemente que las formas con bordes agudos, pues la corriente tiende a concentrarse en las esquinas.
 - ✓ Persistencia de los productos de la reacción anódica. Los oxiclорuros destruirán el material anódico si se les permite concentrarse y permanecer largo tiempo en contacto con aquél.
 - ✓ Tratamiento superficial. La impregnación del grafito con materias adecuadas, tales como la parafina, da origen a un desgaste más uniforme, al reducir el ataque electroquímico en la superficie.
- Protección catódica por **Ánodos de Sacrificio**, consiste en crear otra pila electroquímica en la que el metal a proteger actúe como cátodo, para lo cual se ha de conectar eléctricamente este metal con uno menos noble (más activo), el ánodo de sacrificio [14].

Los materiales que se utilizan como ánodos de sacrificio han de ser, más activos electroquímicamente que los componentes de la estructura metálica a proteger y, para que sea más rentable la protección, han de ser también más baratos. Generalmente para la protección de aceros se utilizan ánodos de magnesio, zinc y aluminio o aleaciones de estos metales entre ellos o con calcio [13].

En principio, desde el punto de vista de la corrosión, no habría ningún inconveniente para utilizar estos sistemas como único medio de protección. Sin embargo, por consideraciones técnicas y económicas, para la protección de grandes superficies, será interesante la combinación con otros sistemas de protección que actuarán en forma complementaria [13].

Características esenciales para que los ánodos sean útiles y rentables [16]:

- ✓ Tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo para polarizar la estructura (en el caso del acero a -0,8 V).
- ✓ Presentar una tendencia pequeña a la polarización, es decir, no debe desarrollar películas pasivantes u obstructoras con los productos de corrosión.
- ✓ El material debe tener un elevado rendimiento eléctrico [A·h/kg].

- ✓ El ánodo deberá corroerse uniformemente.
- ✓ El metal será de fácil adquisición y deberá poder fundirse en diferentes formas y tamaños.
- ✓ El metal deberá tener un costo razonable, de modo que unido con otras características electroquímicas se pueda conseguir la protección a un costo razonable por amperio/año.

Composición química de los ánodos de sacrificio [16]:

Las siguientes normas son las que rigen en la actualidad las especificaciones estándar para ánodos de sacrificio [17] [18]:

Ánodos de Zinc	<p>ASTM B418-16A: Especificación estándar para ánodos galvanizados de zinc fundido y forjado.</p> <p>MIL-A-18001: Revestimientos anódicos para cinc y aleaciones de zinc.</p> <p>REA SPEC DT-9: Rea Especificaciones para los ánodos de sacrificio de zinc.</p> <p>GME L 000 0356: Zinc Anode.</p> <p>GM6022M: Zinc Anodes.</p> <p>GM6021M: Zinc Anodes.</p> <p>BS 2656: Especificación para ánodos de zinc, óxido de zinc y sales de zinc para galvanoplastia.</p>
Ánodos de Aluminio	<p>MIL-A-8625: Revestimientos anódicos para aleaciones de aluminio y aluminio.</p>
Ánodos de Magnesio	<p>ASTM B843-13: Especificación estándar para ánodos de aleación de magnesio para protección catódica.</p> <p>MIL-C-45202: Aleaciones de Magnesio, tratamiento anódico de aleaciones de magnesio.</p> <p>SAE AMS-M-45202: Tratamiento anódico de Aleaciones de Magnesio.</p> <p>REA SPEC DT-10: Especificación Rea para los ánodos de sacrificio de magnesio.</p> <p>ISO DIS 26202, ISO FDIS 26202, BS EN 12438, DIN EN 12438: Aleaciones de Magnesio y Magnesio – Aleaciones de Magnesio para ánodos de fundición.</p> <p>JIS H 6125: Ánodos galvánicos de magnesio para protección catódica.</p>

En la tabla 3, se aprecia la composición química de los ánodos de sacrificio. Es importante destacar que la composición química ejerce influencia sobre las propiedades del producto de corrosión como: porosidad, adherencia, dureza y conductividad eléctrica.

	Ánodos de Zinc		Ánodos de Magnesio		Ánodos de Aluminio		
	Alto potencial	Alta pureza	Alto potencial	Estándar	Tipo A	Tipo B	Tipo C
	MIL-A18001 ASTM B-418			MIL-A24412			
Rendimiento	0,95			0,5	0,95	0,9	0,5
Potencial de trabajo [mV] vs Ag/AgCl	-1050			-1550	-1050	-1100	-1100
Potencia vs acero protegido	-250			-700	-250	-350	-350
Capacidad eléctrica teórica [A·h/kg] (A·h/lb)	820 (368)			2210 (1100)	2830 (1290)	2700 (1231)	variable
Capacidad eléctrica real [A·h/kg] (A·h/lb)	780 (356)			1100 (503)	2689 (1226)	2430 (1110)	variable
Consumo ánodo [kg/A·año] (lb/A·año)	11 (23,8)			8 (17,5)	3 (6,8)	10 (21,9)	5,5 (12)
Densidad [kg/dm ³] (lb/in ³)	7,3 (0,258)			1,77 (0,063)	2,75 (0,098)	2,81 (0,1)	2,81 (0,1)

Los rendimientos prácticos para cada metal nunca alcanzan el 100%, ya que industrialmente no se pueden fabricar ánodos galvánicos puros por sus altísimos costos. Los rendimientos normales están entre 50% y 90% del rendimiento teórico [18].

Ánodos de sacrificio

A continuación se enumeran algunas de las ventajas e inconvenientes que caracterizan a los ánodos de sacrificio y en la tabla 4 se resumen algunas propiedades del Zn, Mn y Al [13][14].

▪ Ánodos de Zinc

- ✓ Son ánodos de bajo potencial.
- ✓ Por su facilidad de manejo es el material anódico más utilizado y en particular en agua de mar.
- ✓ Debe ser de elevada pureza para evitar la polarización anódica ocasionada por la acumulación de películas densas y adherentes, que disminuyen gradualmente la eficacia del ánodo, que termina siendo totalmente inactivo. Las impurezas más perjudiciales para el ánodo de zinc son el hierro y el plomo, por lo que determinadas normas especifican mantener el contenido del primero de aquellos elementos inferior a 14 ppm.
- ✓ Es muy adecuado para ser utilizado en forma de ánodos distribuidos por la superficie mojada de cascos pintados. No es adecuado su empleo para la

protección de cascos desnudos en agua dulce, ni ofrece las debidas garantías cuando la pintura se encuentra en mal estado.

- ✓ Se regulan automáticamente y la potencia de la corriente está en gran parte controlada por la demanda del cátodo.

▪ **Ánodos de Aluminio**

- ✓ Es muy similar en su utilización al zinc, por lo que puede instalarse en los cascos de los buques.
- ✓ Es un ánodo de bajo potencial, es decir, la protección que proporciona es de menor cuantía.
- ✓ A pesar de sus atractivas características electroquímicas, el aluminio y sus aleaciones tienden a pasivarse en variados electrolitos, debido a la formación de capas compactas de óxidos sobre su superficie, por lo que su aplicación en la protección catódica ha estado más limitada que el zinc y el magnesio.
- ✓ Su comportamiento es muy inestable; se sabe que el auto corrosión alcanza el 44%.
- ✓ Es autorregulante en presencia del acero polarizado.

▪ **Ánodos de Magnesio**

- ✓ Son más adecuados que los de zinc y aluminio para instalaciones en aguas de gran resistividad (superior a los 1000 Ω -cm).
- ✓ Alto potencial de trabajo, lo que limita su empleo en medios muy conductores y donde se requiere que el potencial de protección no adquiera valores muy negativos. Para cumplir con tal requisito, se tendría que recurrir al control del potencial mediante tramos resistivos lo que complica el diseño de protección. Debido a esto ha disminuido su utilización para la protección de carenas de buques; la alta alcalinización del entorno del ánodo y desprendimiento de gas hidrógeno exige un reforzamiento del sistema de pintura en estas zonas. Con este elevado potencial, surgen dificultades en su empleo en cuanto a compatibilidades con la pintura y es necesario disponer sobre el casco en toda la zona próxima a él, de un recubrimiento dieléctrico especialmente resistente.
- ✓ Gran tendencia al auto corrosión, por formación de micropilas locales. Es por ello que el magnesio sin alear no puede utilizarse en contacto con agua de mar ya que el consumo del ánodo progresa a gran velocidad.
- ✓ Bajo rendimiento de corriente, aproximadamente el 50%. Se puede mejorar su rendimiento con la adición del 3% de zinc y el 6% de aluminio.

- ✓ El peligro de explosión ha hecho igualmente declinar su uso en la protección interior de tanques de combustible.
- ✓ Presenta una mala distribución de la corriente que produce; pudiendo corregirse con las pantallas y la regulación del circuito exterior.

Numerosas investigaciones realizadas, encaminadas a la búsqueda de nuevas aleaciones que no presentaran tantos inconvenientes, han dado como resultado que hoy día se disponga de diversas aleaciones útiles para protección catódica en variadas condiciones de servicio, siendo los principales elementos aleantes el Zn, Hg, Sn, In y Mg [14].

Tabla 4 – Propiedades físicas y electroquímicas del Mg, Zn y Al [15]			
	Zn	Mg	Al
Peso atómico [g]	65,38	24,32	26,97
Peso específico a 20°C [g/cm ³]	7,14	1,74	2,7
Punto de fusión [°C]	419,4	651	660,1
Resistividad eléctrica [Ω·cm]	6·10 ⁻⁶	4,46·10 ⁻⁶	2,62·10 ⁻⁶
Valencia	2	2	3
Equivalente·gramo	32,69	12,16	9
Equivalente electroquímico [mg/C]	0,3387	0,12601	0,0931
Capacidad eléctrica teórica [A·h/kg] (A·h/dm ³)	820 (5855)	2204 (3836)	2982 (8051)
Capacidad eléctrica práctica [A·h/kg]	738	1322	1491
Rendimiento corriente [%]	90	60	50
Consumo teórico ánodo [kg/A·año] (dm ³ /A·año)	10,69 (1,5)	3,98 (2,3)	2,94 (1,1)
Potencia normal a 25°C [mV vs Ag/AgCl]	-1050	-2630	-1930
Potencia disolución en agua de mar [mV vs Ag/AgCl]	-1050	-1550	-1850

Electrodo de referencia de plata/cloruro de plata, valor compatible con la presencia de pintura.

Diseño de ánodos de sacrificio

- Intensidad de corriente anódica

La intensidad que es capaz de suministrar un material anódico depende entre otras variables, del tipo de metal, superficie expuesta y resistencia eléctrica, dependiente ésta a su vez de la resistividad del medio, longitud del ánodo y radio eficaz medio [16].

Fórmulas para calcular la resistencia y la intensidad de corriente del ánodo [14] [16]

Resistencia de mayor uso en la protección catódica en estructuras sumergidas:

Modificada de Dwight	$R = \frac{\rho \cdot \left[\ln\left(\frac{4 \cdot l}{r}\right) - 1 \right]}{2 \cdot \pi \cdot L} \quad (1.3.0)$	R : resistencia del ánodo [Ω] l : longitud del ánodo [cm] ρ : resistividad específica del medio [Ω·cm]
McCoy	$R = \frac{0,315 \cdot \rho}{\sqrt{A}} \quad (1.3.1)$	r : radio efectivo medio del ánodo [cm] A : área de la superficie expuesta del ánodo [cm ²]
Waldron y Peterson	$R = \frac{\rho}{0,58 \cdot A^{0,727}} \quad (1.3.2)$	s : media aritmética de la longitud y ancho del

Lloyd's

$$R = \frac{\rho}{2 \cdot S} \quad (1.3.3)$$

ánodo [cm]

* El radio efectivo medio o radio equivalente, es el radio de un cilindro de igual superficie transversal que el ánodo, después de haberse consumido un 40%.

$$r = \sqrt{\frac{S \cdot 0,6}{\pi}} \quad (1.3.4)$$

S: sección del ánodo [cm²]

La intensidad teórica anódica máxima que podrá suministrar el ánodo vendrá fijada por la Ley de Ohm:

$$I_a = \frac{\Delta V}{R} \quad (1.3.5)$$

 I_a : intensidad de corriente anódica [A] ΔV : diferencia de potencial** [V]R: resistencia del ánodo [Ω]

** Entre el potencial de disolución del ánodo en el medio de que se trate y el potencial de protección.

La intensidad que es capaz de producir un metal en su actuación anódica es función de su forma geométrica. Por otra parte, cualquiera que sea su superficie, ésta va disminuyendo a medida que el ánodo se va desgastando, lo cual es un factor que habrá que tener en cuenta en el cálculo real de la intensidad. Así el valor obtenido a partir de las leyes de Faraday equivale a un rendimiento electroquímico del 100% y la pila formada por el ánodo galvánico y su estructura darán un valor máximo de corriente en el instante de iniciar su funcionamiento, el cual irá decreciendo por los procesos de polarización que tienen lugar en los electrodos [16].

Por lo tanto, para conocer la intensidad real habrá que tener en cuenta, el porcentaje de corriente del ánodo destinado a su auto corrosión (que no se invierte en el proceso de protección catódica) y la disminución que con el tiempo experimente la corriente de salida del ánodo debido a procesos de polarización, factores ambos que inciden en el rendimiento electroquímico de un material anódico [16].

En la tabla 5, se muestran los valores de resistividad para el agua de mar para diferentes lugares.

Lugar	Resistividad ρ [Ω -cm]	Temperatura [$^{\circ}$ C]	Densidad de corriente típica para diseño	
			mA/m ²	mA/ft ²
Golfo de México	20	22	54 – 65	5 – 6
Costa oeste U.S.	24	15	76 – 106	7 – 10
Mar del norte	26 – 33	0 – 12	86 – 216	8 – 20
Golfo Pérsico	15	30	54 – 86	5 – 8
Indonesia	19	24	54 – 65	5 – 6
Perú – Costa Sur	24	18	54 – 65	5 – 6

- Cálculo del Número de ánodos y duración

Con la finalidad de conocer el número de ánodos que se necesitan para que tenga lugar la protección catódica es necesario determinar la superficie a proteger y calcular la densidad de corriente de protección. Es conveniente, cuando se calcula la superficie de la estructura a proteger, observar si existen en ella posibles zonas de “sombra” (originadas por refuerzos o cualquier otra circunstancia), ya que hay que tenerlas en cuenta para realizar la distribución de los ánodos, de lo contrario estarán sometidas a la acción de la corrosión [16].

Fórmulas para calcular la cantidad de ánodos [16]

La intensidad total necesaria para protegerla está dada por:

$$I_{total} = d \cdot A \quad (1.3.6)$$

I_{total} : intensidad total de corriente necesaria [mA]

d : densidad de corriente anódica de protección [mA/m²]

A : superficie o área a proteger [m²]

Por otra parte, como se conoce la intensidad que es capaz de suministrar un ánodo, el número N de ánodos es:

$$N_{\text{ánodos}} = \frac{I_{total}}{I_a} \quad (1.3.7)$$

La vida para cada valor de I será en función del peso del ánodo y no del número se instalen:

$$Vida = \frac{C_c \cdot p \cdot \eta \cdot F_u}{I_a} \quad (1.3.8)$$

C_c : capacidad de corriente [A·año/kg]

p : peso [kg]

η : rendimiento

F_u : factor de utilización*

* Los ánodos deben renovarse cuando se han consumido en un 80-85% (factor de utilización), estado en el cual no son capaces de suministrar la corriente de protección requerida.

Por lo tanto, si circula una intensidad de corriente dada (el requerido para alcanzar la protección catódica adecuada), durante un tiempo prefijado (vida útil en servicio), la masa del metal disuelto se calcula de la siguiente manera [15]:

$$M = \frac{I \cdot t \cdot PA}{N \cdot 96500} \quad (1.3.9)$$

M : masa del metal disuelto [g]

I : intensidad de corriente eléctrica [A]

t : tiempo [s]

PA : peso atómico del metal [g]

N : valencia del elemento

96500: constante de Faraday

Mediante la fórmula anterior podemos calcular los gramos de masa de metal disuelto considerando que el metal no sufre auto corrosión, es decir, que se gasta íntegramente para producir corriente.

Por otra parte, la firma Wood Marine Ltda. USA, basándose en su experiencia para calcular el peso total de los ánodos de sacrificio que es necesario instalar en barcos que navegan permanentemente en agua de mar, desarrolló la siguiente fórmula [14]:

$$W = \frac{k \cdot L \cdot (B + 2 \cdot D)}{15,6} \cdot 0,4536 \quad (1.3.10)$$

W : peso total de ánodos [kg]	k : constante
L : eslora de flotación [ft]	0,165 – cascos de PRFV*
B : manga [ft]	1 – cascos de acero
D : calado [ft]	0,625 – cascos de aluminio
* PRFV: plástico reforzado con fibra de vidrio	

- Cambio de ánodos de sacrificio

Puesto que los ánodos están diseñados para sufrir la corrosión, protegiendo así el casco del buque, se oxidan, por lo que habrá que reponerlos con el tiempo. En la práctica, la vida de un ánodo de sacrificio para un buque se calcula para un periodo de entre 1 y 3 años en el caso del zinc y para 4 en el caso de aluminio [14].

En buques de gran tamaño, la revisión y generalmente la sustitución de los ánodos de sacrificio se efectuará a través de talleres especializados, en los periodos de varadas técnicas en los astilleros. Por otro lado, en embarcaciones menores (remolcadores, lanchas de salvamento, etc.), se suelen llevar a cabo “revisiones de casco sumergido” mediante buzos, en las cuales se inspecciona desperfectos en la chapa del metal, pintura, etc. así como en los propios ánodos de sacrificio. De este modo, si fuese necesario se podrá recurrir al cambio de los mismos (o de aquellos más afectados por la corrosión) [14].

2 – MATERIALES

Para realizar el estudio se tuvo en cuenta los valores límite y concentraciones del cadmio y plomo principalmente, presentes en los ánodos de sacrificio de zinc, ya que son junto con el mercurio y níquel los metales pesados que se incluyen en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. Dichos metales son los que se estudian para ver su evolución temporal y niveles de acumulación en zonas costeras.

2.1.- Valores de Referencia

Para la posterior comparación de los datos obtenidos se requiere el uso de parámetros de referencia, tanto para identificar aquellas zonas con baja incidencia antropogénica y concentraciones próximas a los niveles basales en datos actuales o históricos, como para aquellas en las que las concentraciones pueden ocasionar efectos adversos en el ecosistema.

Límite de emisiones

- Como referencia de los valores límite de los contaminantes presentes en las aguas de la ría de Vigo, se consultó, la **Ley 9/2010 de aguas de Galicia**. En la tabla 6, se detallan los objetivos de calidad de las aguas de las rías de Galicia en particular las concentraciones máximas de micro contaminantes inorgánicos de tipo tóxico (anexo II de la presente Ley) [1].

Micro contaminantes inorgánicos de tipo tóxico	Parámetro	Contenido en agua valor medio anual	Contenido en agua concentración máxima admisible	Sedimentos/ moluscos/ crustáceos
	Mercurio disuelto	0,05 µg/l	0,07 µg/l	NAT
	Cadmio disuelto	0,2 µg/l	1,5 µg/l	NAT
	Arsénico total	25 µg/l	–	NAT
	Cobre total	25 µg/l	–	NAT
	Cromo (VI) total	5 µg/l	–	NAT
	Níquel disuelto	20 µg/l	No aplicable	NAT
	Plomo disuelto	7,2 µg/l	No aplicable	NAT
	Selenio total	10 µg/l	–	NAT
	Zinc total	60 µg/l	–	NAT
	Cianuros totales	40 µg/l	–	NAT
Fluoruros	1,7 mg/l	–	NAT	

NAT: no deberá aumentar a lo largo del tiempo.
No aplicable: cuando se indica no aplicable como concentración máxima admisible, se considera que los valores del valor medio anual protegen contra los picos de contaminación a corto plazo en caso de los vertidos continuos, ya que son significativamente inferiores a los valores calculados sobre la base de toxicidad aguda.

- Como referencia de los valores límite de contaminantes para el Atlántico Nordeste, se consultó el Convenio OSPAR y la Directiva 2013/39/UE.

En las demarcaciones atlánticas, la Comisión OSPAR, estableció los BACs (Background Assessment Criteria), como nivel basal para definir el valor de referencia de concentración de metales traza en biota y sedimentos. Los niveles de referencia (BACs) para estas sustancias se han definido a partir de las concentraciones de línea base o background, estableciéndose como BACs aquellas concentraciones observadas que estadísticamente pueden ser consideradas próximas a las concentraciones de línea base. En la tabla 7 se detallan los rangos de concentración de contaminantes en agua y mejillón [6].

Contaminante	Concentración en agua del Atlántico [ng/l]	Concentración en mejillón peso húmedo
Hg	0,1 – 0,5	0,005 – 0,01 mg/kg
Pb	5 – 20	0,01 – 0,19 mg/kg
Cd	5 – 25	0,07 – 0,11 mg/kg

En la tabla 8, se especifican los Niveles de Calidad Ambiental (NCA) para sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. Los criterios de valoración ambiental son los establecidos por la legislación vigente y en la actualidad los Niveles de Calidad Ambiental para aguas costeras están definidos por la Directiva 2013/39/EU [7].

Tabla 8 – Niveles de Calidad Ambiental (NCA) para sustancias prioritarias [µg/l] [7]					
Sustancia	NCA-MA⁽²⁾ Aguas superficiales continentales⁽³⁾	NCA-MA⁽²⁾ Otras aguas superficiales	NCA-CMA⁽⁴⁾ Aguas superficiales continentales⁽³⁾	NCA-CMA⁽⁴⁾ Otras aguas superficiales	NCA Biota⁽¹²⁾ [µg/kg p.h.]
Cadmio y sus compuestos ⁽⁶⁾	≤ 0,08 (Clase 1) 0,08 (Clase 2) 0,09 (Clase 3) 0,15 (Clase 4) 0,25 (Clase 5)	0,2	≤ 0,45 (Clase 1) 0,45 (Clase 2) 0,6 (Clase 3) 0,9 (Clase 4) 1,5 (Clase 5)	≤ 0,45 (Clase 1) 0,45 (Clase 2) 0,6 (Clase 3) 0,9 (Clase 4) 1,5 (Clase 5)	-
Plomo y sus compuestos	1,2 ⁽¹³⁾	1,3	14	14	-
Mercurio y sus compuestos	-	-	0,07	0,07	20
Níquel y sus compuestos	4 ⁽¹³⁾	8,6	34	34	-
<p>(2) Este parámetro es la NCA expresada como valor medio anual (NCA-MA). Salvo que se especifique otra cosa, se aplica a la concentración total de todos los isómeros.</p> <p>(3) Las aguas superficiales continentales incluyen los ríos y lagos y las masas de agua artificiales o muy modificadas conexas.</p> <p>(4) Este parámetro es la NCA expresada como concentración máxima admisible (NCA-CMA). Cuando en la columna NCA-CMA se indica "No aplicable", se considera que los valores NCA-MA protegen contra los picos de contaminación a corto plazo en el caso de los vertidos continuos, ya que son significativamente inferiores a los valores calculados sobre la base de la toxicidad aguda.</p> <p>(6) Por lo que respecta al cadmio y sus compuestos (no 6), los valores de las NCA varían en función de la dureza del agua con arreglo a cinco categorías (clase 1: < 40 mg CaCO₃/l, clase 2: de 40 a < 50 mg CaCO₃/l, clase 3: de 50 a < 100 mg CaCO₃/l, clase 4: de 100 a < 200 mg CaCO₃/l, y clase 5: ≥ 200 mg CaCO₃/l).</p> <p>(12) Salvo que se indique de otro modo, las NCA de la biota se refieren a los peces. Sustitivamente podrá hacerse el seguimiento de otro taxón de la biota u otra matriz, siempre que las NCA aplicadas ofrezcan un nivel equivalente de protección.</p> <p>(13) Estas NCA se refieren a las concentraciones biodisponibles de las sustancias.</p>					

OSPAR estableció además unos criterios de valoración ecotoxicológica (EAC, Ecotoxicological Assessment Criteria), para los compartimentos oceánicos, con el objetivo de efectuar una evaluación del estado de la calidad de las aguas. Estos criterios de valoración no tienen validez legal y estos valores están en continua revisión a la luz de nuevos datos sobre la toxicidad y los efectos de los contaminantes marinos. Sirven para identificar áreas marítimas a las que debe prestársele atención especial e indican que si se sobrepasan es posible la existencia de efectos negativos para el ecosistema marino.

Así estos EACs son aquellas concentraciones que, de acuerdo con los conocimientos científicos actuales, reunidos por OSPAR, se aproximan a la concentración por debajo de la cual el potencial de efectos adversos es mínimo. En la tabla 9 aparecen algunas de estas concentraciones para el agua y sedimentos [19].

Tabla 9 – Criterios de valoración ecotoxicológica [6]				
Sustancia	Agua [µg/l]	Sedimento [mg/kg p.s.]	Pescado [mg/kg p.f.]	Mejillón [mg/kg p.s.]
Zn	0,5 – 5 (f)	50 – 500 (p)	n.r.	n.r.
Cd	0,01 – 0,1 (f)	0,1 – 1 (p)	f.c.	f.c.
Pb	0,5 – 5 (f)	5 – 50 (p)	f.c.	f.c.
Cu	0,005 – 0,05 (f)	5 – 50 (p)	f.c.	f.c.
Cr	1 – 10 (f)	10 – 100 (p)	n.r.	n.r.
Hg	0,005 – 0,05 (f)	0,05 – 0,5 (p)	f.c.	f.c.
Ni	0,1 – 1 (p)	5 – 50 (p)	n.r.	n.r.
As	1 – 10 (f)	1 – 10 (p)	n.r.	n.r.

p.s. = peso seco
p.f. = peso fresco
(f) = firme
(p) = provisional
f.c. = para consideración futura
n.r. = no es pertinente en relación con el actual programa de seguimiento
**Está dentro de la gama de fondo para el agua natural. Debe compararse con la fracción biodisponible de Cu en agua de mar.*

Es importante destacar que al no existir EACs, ni alternativas definidas en base a criterios toxicológicos que se pudiesen utilizar para fijar un nivel de referencia en la evaluación inicial para la concentración de metales traza en la biota (pescado y mejillón), se adoptó como solución de compromiso, la comparación de las concentraciones de metales (Hg, Cd y Pb) con los valores máximos permitidos en productos de la pesca para proteger la salud humana, definidos en el Reglamento CE N° 1881/2006 de la Comisión, por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios.

Composición ánodos de sacrificio

- Como referencia de concentraciones de metales que forman parte de la composición de los diferentes ánodos de sacrificio, se consultó **DNV-RP-B401**, “Diseño de protección catódica”, Det Norske Veritas Industri Norge AS, 2010 [20].

Los ánodos antiincrustantes se fabrican con zinc (utilizado de forma mayoritaria), aluminio y magnesio, como base, aunque incorporan manganeso, titanio, cromo y otros elementos para mejorar sus características electroquímicas. Por razones ambientales, el porcentaje de presencia de estos componentes está limitado. La composición de los diferentes ánodos utilizados por los buques se detallan en la tabla 10 [20] [21].

	Ánodos de Zinc		Ánodos de Magnesio		Ánodos de Aluminio		
	Alto potencial	Alta pureza	Alto potencial	Estándar	Tipo A	Tipo B	Tipo C
	MIL A18001 ASTM B-418 I	ASTM B-418 II		MILA24412			MIL-A-8625
Al	0,1 – 0,5	≤ 0,005	0,01	5 – 7	restante	restante	restante
Zn	restante	restante	-	2 – 4	0,3 – 0,5	3,5 – 5	4 – 5
Mg	-	-	restante	restante		0,3 – 0,8	
Cd	0,025 – 0,07	≤ 0,003	-	-	-	-	-
Fe	≤ 0,005	≤ 0,0014	0,03	≤ 0,003	≤ 0,10	≤ 0,13	≤ 0,13
Pb	≤ 0,006	≤ 0,003	-	-	-	-	-
Cu	≤ 0,005	≤ 0,002	0,02	≤ 0,1	≤ 0,006	≤ 0,006	≤ 0,01
Si	≤ 0,125			≤ 0,3	0,11 – 0,21	≤ 0,10	0,08 – 0,12
Mn			0,5 – 1,3	> 0,15			-
Ni			0,001	≤ 0,003			-
Sn							0,08 – 0,16
Hg					0,02 – 0,05	0,02 – 0,05	-
In						0,02 – 0,05	0,01 – 0,02
Otros				≤ 0,3	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02

De los diferentes ánodos encontrados en el mercado a nivel mundial [22]:

- Los ánodos de sacrificio de zinc más utilizados son los de alto potencial y cuyos aleantes principales son Zn, Al y Cd. Éste último componente (Cd) y plomo son los más preocupantes. El Cd es un activador y por lo tanto un elemento ligado inevitablemente a los materiales que impliquen zinc, pero la composición del ánodo está limitado a unos 25 o 70g de Cd por cada 100kg de ánodo.
- Entre los ánodos de magnesio más utilizados destaca la estándar cuyos aleantes principales son Zn, Al y Mg. Siendo la más inocua de todas y se usa como ánodos de sacrificio, en metales sumergidos en agua dulce.
- Los ánodos de sacrificio de aluminio que se usan en la actualidad a nivel mundial, es el tipo C, cuyos aleantes principales son Zn, Al e In. Debido que a partir de la década de los 80 se prohibió el uso de mercurio a formar parte como aleante de los ánodos de sacrificio.

En la tabla 11, se muestran los porcentajes de la composición de ánodos de zinc y de aluminio, que se tomarán como referencia para realizar los cálculos de vertido de cada componente.

	Ánodos de Zinc [MIL A-18001]	Ánodos de Aluminio [MIL A-8625]
Al	0,4	94,54
Zn	99,389	5
Cd	0,07	-
Fe	0,005	0,13
Pb	0,006	-
Cu	0,005	0,01
Si	0,125	0,12

Sn	-	0,16
Hg	-	-
In	-	0,02
Otros	-	0,02
	100%	100%

- La referencia de las emisiones o vertidos de los componentes de los ánodos de sacrificio calculadas, se obtuvieron mediante la valoración de varios tipos de buques, datos facilitados por la empresa ZINETI, S.A.U. y suponiendo un consumo máximo de un 75 – 80%, según el cambio respectivo para los diferentes buques y embarcaciones. Dichos cálculos se muestran en el apartado 2.3 del presente trabajo.

2.2.- Concentraciones de metales en la ría

Los datos referentes a concentraciones de metales pesados en diferentes puntos de la ría de Vigo se obtuvieron de publicaciones de varios profesionales. Todos coinciden en conocer la distribución espacial y temporal de dichos metales en la ría, ya que es uno de los principales factores para precisar su estado de contaminación debido al potencial efecto tóxico sobre los seres vivos. Pero además, matizan que el estado en que se encuentre el metal es importante para valorar sus efectos sobre los seres vivos, por lo que la toxicidad varía según se encuentren en forma orgánica o inorgánica, de esta forma *“las formas orgánicas del mercurio son más tóxicas que las inorgánicas, mientras que en el caso del arsénico sucede lo contrario”*; también es distinta la toxicidad si los contaminantes se encuentran en forma particulada o disuelta, así *“en forma particulada pueden existir como coloide, como precipitado o en forma de molécula, siendo su toxicidad diferente”* [19].

Pero el objeto de estudio de este trabajo no es delimitar el estado en que se encuentren los metales, sino el nivel de contaminación de la ría y las concentraciones de aquellos parámetros contaminantes.

Se han propuesto diversos índices para atribuir un grado o un valor a la contaminación [19] [23]:

- El Factor de Contaminación (FC), se define como la relación entre la concentración del elemento en la muestra y la concentración del elemento correspondiente a su valor de fondo.

En la tabla 12 se representan los rangos de clasificación para el factor de contaminación, establecidos por Carballeira et al. (1997).

FC	Grado de Contaminación
< 1	Ausente o moderada
1 – 3	Moderada
3 – 6	Considerable
> 6	Muy alta

- El Factor de Enriquecimiento o Índice de Geoacumulación (FE), es la relación entre la concentración de una sustancia concreta y el nivel o concentración de referencia de esa misma sustancia. En el caso particular de la contaminación en sedimentos, indica cuantas veces se han sobrepasado los niveles de referencia, ya que relaciona el contenido metálico con los valores de fondo. FE superiores a 1 no necesariamente indican que existe contaminación; para que ésta exista es imprescindible que se produzcan o puedan producirse efectos perjudiciales, es decir, que exista un riesgo potencial, el cual a veces es difícil de demostrar.

$$FE = \frac{(Metal) Sedimento}{(Metal) Nivel de Fondo}$$

- El Índice de Contaminación Metálica (ICM), permite obtener una visión conjunta del grado de contaminación de un área para varios metales, delimitando de esta forma aquellas áreas contaminadas y el grado de afectación por los metales. Como no todos los metales son igualmente tóxicos, este índice incorpora un factor para ponderar el grado de toxicidad para cada uno de estos elementos.

B. Rubio, M. A. Nombela y F. Vilas (2000), delimitaron aquellas áreas contaminadas y el grado de afectación por metales, para ello calcularon el índice de contaminación metálica (ICM) [23].

Según el análisis del ICM (figura 1), se determina que la ría en su conjunto presenta un estado de contaminación moderado para Cu, Zn, Cr, Fe y Pb que se acentúa hacia la ensenada de San Simón (zona C) y hacia la zona portuaria de Vigo (zona B), reflejando la influencia industrial [23].

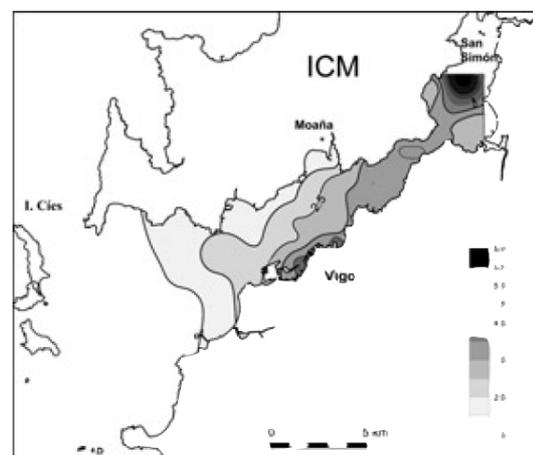


Figura 1 – Distribución superficial del índice de contaminación metálica (ICM) en la ría de Vigo [23].

M^a Victoria Besada Montenegro (2008), concluye que los metales al no ser biodegradables tienden a acumularse en el medio ambiente asociados a la materia orgánica e inorgánica. Algunos metales como Fe, Cu, Zn, Mn, etc., son esenciales para los organismos vivos, pero si su nivel supera determinada concentración resultan tóxicos. Existen otros elementos de los que no se tiene conocimiento de su necesidad para ninguna función metabólica y son tóxicos incluso a concentraciones muy bajas, es el caso del Hg, Pb, Cd, As, etc. Una de las consecuencias más graves de su persistencia es su acumulación a través de la cadena trófica. Entre los metales más preocupantes por su toxicidad para el ecosistema marino y para la salud humana son, por este orden, Hg, Cd y Pb [19].

Metales pesados DISUELTOS

M. Pérez López, M. Méndez García, J. Alonso Díaz y M.J. Melgar Riol (2004), en un estudio realizado sobre la evolución temporal de la contaminación por Cd y Pb en la zona intermareal de la ría de Vigo, al observar los resultados obtenidos comparando los niveles de estos metales en las especies del género “*Ulva Lactuca*” (alga verde) y “*Patella Vulgata L*” (lapas), establecieron las especies del género *Ulva Lactuca* como los más adecuados bioindicadores de metales disueltos en el agua, asociado a su distribución cosmopolita, su morfología sencilla y su tolerancia a los metales [24].

En dicho estudio se pretendía determinar la evolución anual de los niveles de Cd y Pb muestreados en la ría de Vigo, concluyendo que los niveles más altos de concentración de dichos metales en algas suele darse en el mes de diciembre y de lapas en el mes de octubre. Dichas fluctuaciones mensuales en los niveles de metales pesados suele estar relacionada con las variaciones estacionales en el crecimiento del vegetal y en el caso de las lapas (que no se considera un buen bioindicador), se debe tanto a fluctuaciones en los niveles circulantes de elementos metálicos como a cambios fisiológicos en vías metabólicas, que afectan a la acumulación de iones activos, además la acumulación es distinta en cada especie dependiendo de otros factores tanto abióticos como bióticos [24].

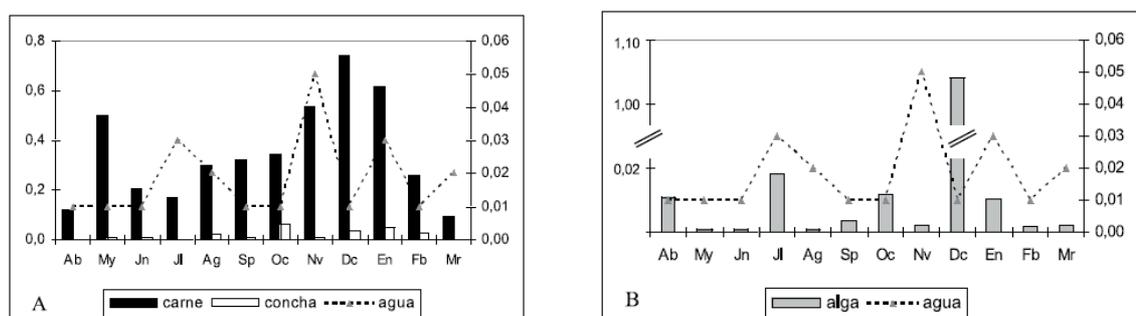


Figura 2 – Evolución temporal de los niveles de cadmio en las diversas muestras de agua, así como de lapas (A) y algas (B) muestreadas en el presente estudio [24].

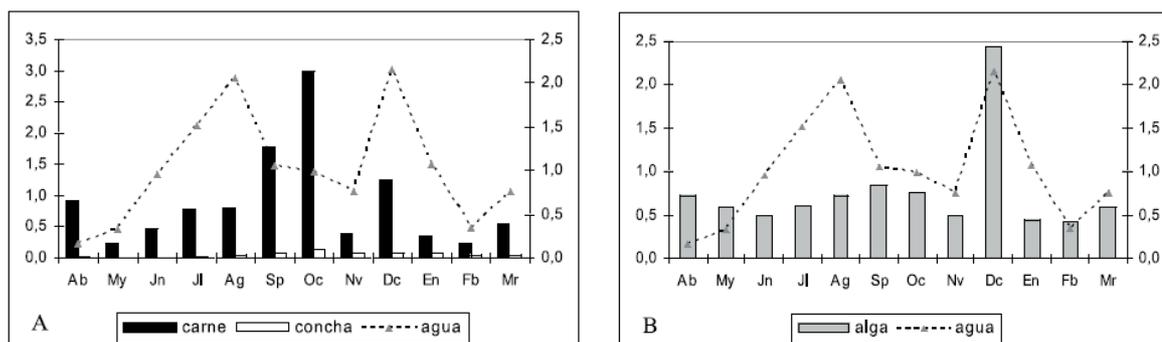


Figura 3 – Evolución temporal de los niveles de **plomo** en las diversas muestras de agua, así como de lapas (A) y algas (B) muestreadas en el presente estudio [24].

En la tabla 13, se muestran los promedios trimestrales de las concentraciones de Cd (figura 2) y Pb (figura 3), en muestras de agua, lapas y algas verdes y según el período indicado.

Tabla 13 – Evolución temporal de los niveles de plomo y cadmio en las diversas muestras de agua, lapas y algas verdes [µg/g] [24] [34]						
Período	Cd			Pb		
	Agua	Lapas	Algas	Agua	Lapas	Algas
Mr – Ab – My	0,0167	0,0180	0,0042	0,4666	0,4833	0,6500
Jn – Jl – Ag	0,0139	0,0183	0,0023	1,4666	0,5500	0,7321
Sp – Oc – Nv	0,0023	0,0300	0,0039	0,9333	1,3000	0,7166
Dc – En – Fb	0,0166	0,0040	0,3823	1,1666	0,4500	1,0666
	0,0124	0,0176	0,0982	1,0083	0,6958	0,7913

Ricardo Prego, Antonio Cobelo-García, Juan Santos-Echeandía, Maite de Castro, Natalia Ospina-Álvarez and Mar García-Pérez (2010), al estudiar los flujos de Cd, Pb y Zn a través del estrecho de Rande, que es la frontera natural para el intercambio estuario-ría, y como cualquier otro estuario puede ser una zona límite crítica que podría comportarse como una fuente o un sumidero de metales, observaron que el intercambio de metales en el entorno estuario-ría no parece depender de las estaciones del año sino de la altura de la marea en el caso de Cd y Pb disuelto y del caudal fluvial para Pb particulado, mientras que el Zn no presentó una tendencia definida [25].

En la tabla 14, se representan los flujos de Cd, Pb y Zn en diferentes estaciones del año. Según se aprecia en dicha tabla los flujos netos de Cd y Zn disuelto fueron superiores a los del particulado mientras que para Pb es lo contrario.

Tabla 14 – Intercambio estuario-ría de elementos traza en el sistema costero de la ría de Vigo [25]			
Concentración	Cd	Pb	Zn
Metales disueltos	0,01 – 0,18 nM	0,5 – 1,9 nM	4 – 44 nM
Metales particulados [porcentajes de la fracción particulada frente al total]	5,4 ± 5%	41 ± 21%	16 ± 12%

Comportamiento de metales disueltos y particulados a estudio [25]:

- Las concentraciones más altas de metales traza disueltos y particulado fueron encontradas en invierno, excepto para Cd disuelto, que fue ligeramente mayor en las otras estaciones. Esto puede ser una consecuencia del aporte de los sedimentos durante el período húmedo cuando el escurrimiento continental es significativo en la ría. Los niveles más bajos de metales en partículas ocurrieron cuando la productividad primaria fue la más alta y por lo tanto podría ser diluida por floraciones de fitoplancton.
- La producción de partículas Pb fue dos veces mayor que la producción de Pb disuelto, como resultado de la fuerte reactividad de las partículas de este elemento y su mayor asociación con las fracciones residuales de los sedimentos de San Simón y ría, que impide la remobilización de la fase disuelta de la columna de agua. Debido a su fuente más interna de contaminación, los flujos más altos de Pb ocurrieron durante las mareas de primavera y la estación húmeda. El Pb particulado es significativa en la exportación neta del estuario, conducido no por la marea sino por el flujo del río Oitavén, en cuya desembocadura se encuentran los sedimentos de Pb, siendo transportados principalmente durante la estación húmeda.
- Por otra parte, la concentración de Cd en partículas fue bajo (10-20 veces menor que la concentración de Cd disuelto) y no fue importante en el intercambio.
- Zn no mostró una tendencia definida, probablemente debido a la difusión de Zn a lo largo de toda la ribera sur de la ría, es decir, desde la entrada de San Simón hasta la ciudad de Vigo, debido a las actividades portuarias y astilleros que son las principales fuentes de Zn.

Se concluye que los niveles de metales disueltos en la ría de Vigo están, dentro de los conocidos para estuarios no contaminados, debido principalmente por la calidad del río Oitavén y a los cortos tiempos de residencia del agua dentro de la ría (hasta cuatro días). Sin embargo, la circulación residual estuárica tiene una eficacia limitada, por lo que se aconseja vigilar y tomar medidas en aquellas zonas donde se pueden verter metales (ríos, aguas residuales urbanas, tráfico marítimo, zonas portuarias y astilleros) [19].

Metales pesados en SERES VIVOS

Según un estudio aportado por ***M^a Victoria Besada Montenegro (2008)***, determina que el mejillón es un gran filtrador y al no metabolizar la mayoría de los contaminantes orgánicos persistentes hace que tenga un factor de concentración

respecto al agua que varía entre 100 y 100.000 veces, lo que facilita su muestreo y proporciona unos resultados mucho más reales que el análisis de agua. Por eso al tratar de contaminantes en la ría se hablará de sus concentraciones en mejillón silvestre "*Mytilus Galloprovincialis*", pero es importante destacar que estos niveles son proporcionales a los del agua en que habitan [19].

El mejillón cultivado y silvestre, siguen un patrón de acumulación de contaminantes diferente. Así, para una misma talla, el silvestre (cuyo crecimiento es mucho más lento) contiene más contaminantes persistentes que el cultivado. Por otra parte el mejillón silvestre al crecer en zonas intermareales, filtra aguas más superficiales, que generalmente son las más contaminadas. El IEO (Instituto Español de Oceanografía) ha estudiado sistemáticamente, durante años, la ría de Vigo utilizando el mejillón silvestre como especie indicadora de la contaminación, con el objetivo de conocer cómo evoluciona la contaminación marina a lo largo del tiempo y comprobar cuál es el grado de efectividad de las medidas que se han ido adoptando para reducirla [19].

En la ría de Vigo se estableció un punto de muestreo anual en Samil, elegido como representativo, por ser el que más se acercaba al valor medio de los principales contaminantes persistentes presentes en la ría en su conjunto. Para observar las variaciones espaciales, se han estudiado durante años ocho puntos situados en ambos márgenes de la ría, que se muestran en la figura 6 [19].

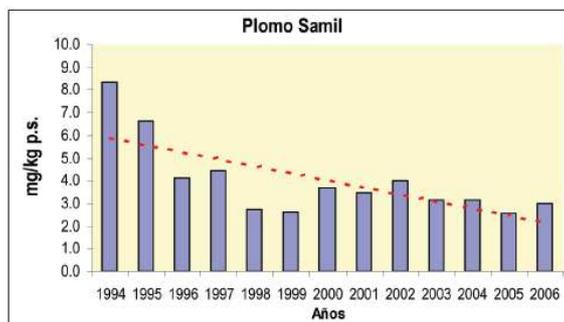


Figura 4 – Evolución de las concentraciones de Pb en mejillón silvestre [19].

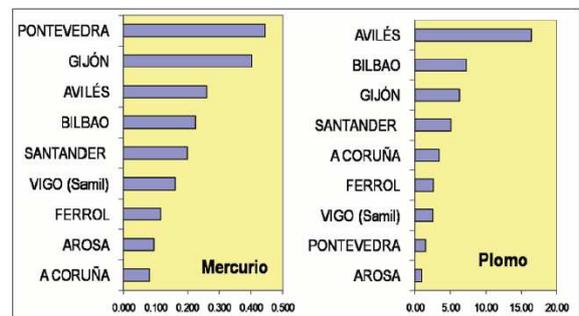


Figura 5 – Comparación entre las concentraciones de Hg y Pb (mg/kg p.s.) en mejillón silvestre en zonas Atlánticas [19].

Comportamiento de las concentraciones de metales en mejillón silvestre [19]:

- Como puede observarse en la figura 4, se concluyó que el contenido de Pb en mejillones, sigue una tendencia decreciente significativa y puede ser debido a restricciones legislativas en su uso en determinadas sustancias (combustibles, pinturas, etc.). Según su distribución a lo largo de la ría, los niveles de plomo se van incrementando en ambos márgenes, desde las zonas más externas hacia el interior, presentando valores más elevados los puntos del margen sur y este patrón se ha mantenido a lo largo de los años. Comparando las concentraciones

de Pb con las obtenidas en otros puntos del Atlántico (figura 5), se determinaron valores más elevados en la costa Cantábrica que en la Gallega.

- El Cd presenta niveles máximos en las zonas más externas de la ría, confirmando que estos valores pueden deberse a factores naturales en vez de aportes antropogénicos, pudiendo ser originado por el afloramiento existente en la plataforma continental ya que transporta elevadas cantidades de este metal.
- El Hg no muestra tendencias temporales significativas, siendo el rango de concentraciones a lo largo de los años homogéneo, oscilando entre 0,101 y 0,173 mg/kg p.s.. Los valores más altos de Hg en mejillones se dan en la ría de Pontevedra y costa Asturiana (figura 5).

- Las concentraciones para Cu y Zn son muy homogéneas entre todos los puntos estudiados. Para el primero el valor máximo se observa en A Guía (7,45 mg/kg p.s.) y el mínimo en Cabo Home (5,19 mg/kg p.s.). Para el Zn se obtienen valores entre 433 y 220 mg/kg p.s.

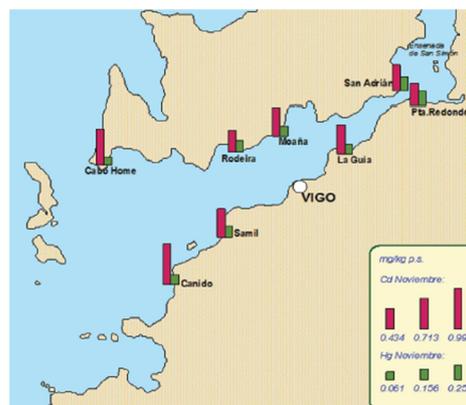


Figura 6 – Concentraciones de Cd y Hg en mejillón silvestre [19].

En la tabla 15, se representaron las concentraciones de metales en mejillón silvestre. Dichos valores se obtuvieron mediante datos publicados para Cu y Zn y concentraciones promedio para Hg y Cd.

Tabla 15 – Concentración promedio de metales en mejillón silvestre [mg/kg p.s.] [19] [34]				
	Hg	Cd	Cu	Zn
Zona A	0,093	0,992	5,19	220
Zona B	0,156	0,713	7,45	433
Zona C	0,251	0,434	7,45	433

p.s.: peso seco

Se determina que en la ría existen importantes bancos naturales de moluscos bivalvos además de un número importante de bateas para el cultivo del mejillón. Los niveles de metales en estas especies (mejillón de batea, almeja babosa, almeja fina, almeja japónica, berberecho, navaja, longueirón o volandeira) son muy inferiores a los límites legislados en el Reglamento CE N° 1881/2006 de la Comisión (por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios), excepto los valores de Pb en volandeira, que lo sobrepasa, como también ocurre con las muestras de esta especie en la ría de Arousa [19].

Sin embargo no hay una postura clara para determinar los niveles de metales en especies animales, dado que en las concentraciones de la tabla 15, se observa que son superiores a las delimitadas por el Convenio OSPAR para la región IV.

Metales pesados en SEDIMENTOS

Los análisis de aguas son la vía más obvia para cuantificar el grado de contaminación existente, pero no son fáciles de realizar debido a que las concentraciones de metales en disolución son muy bajas, y hay grandes probabilidades de contaminar las muestras durante la recogida y análisis. Además, los metales transportados en ecosistemas acuáticos, por su baja solubilidad se fijan rápidamente sobre el material sólido. La unión del metal con el material en suspensión dará como resultado a la incorporación de los elementos traza al sedimento. Es por ello, que los sedimentos son un almacén altamente concentrado de metales, con concentraciones varios órdenes de magnitud superior a los de las aguas colindantes. Esta mayor concentración metálica junto con su fácil muestreo, manejo y análisis químico hacen preferibles los estudios de sedimentos frente a las aguas. Además, los sedimentos pueden considerarse como un banco de información del medio ambiente por su "*capacidad de memoria*", de forma que su análisis permite cubrir diferentes objetivos, como el estudio de la historia espacial y temporal de la contaminación de un lugar determinado, la detección de fuentes contaminantes y la evaluación de sus posibles efectos sobre los organismos [23] [26].

Para detectar si un sedimento está o no contaminado, se elaboran mapas de concentración superficial del elemento (mapas de anomalías geoquímicas), que permiten identificar las áreas o regiones con contenidos anómalos [23].

B. Rubio, M. A. Nombela y F. Vilas (2000), revisaron y propusieron nuevos valores de fondo o "*background*", basándose en los valores de concentración de determinados metales pesados usando un punto de muestreo en una zona muy contaminada de la ría de Vigo (zona B). Confirman los valores previos de fondo para Fe, Al, Mn, Ti, Ni, Co y Zn, y proponen unos valores nuevos para Cu, Cr y Pb de 20, 55 y 25 µg/g respectivamente. Con los nuevos valores de fondo aportados se reinterpreta el estado de contaminación de la ría de Vigo, que muestra valores moderados para Cu, Zn y Cr, pero considerables para Pb, especialmente en la ensenada de San Simón [23].

Estos autores citan para la ría de Vigo, contaminación muy alta para Zn, Cu y Pb, contaminación considerable para el Cr y moderada para Fe. Determinan que para el Pb, la zona más contaminada es San Simón (zona C) [23].

En la figura 7 se representa el factor de contaminación (FC), para Fe, Zn, Pb, Cu y Cr, calculado con los nuevos valores de fondo para sedimentos superficiales de la Ría de Vigo.

La base de la caja representa el P25, la parte superior de la misma el P75, la línea gruesa corresponde a la mediana y los bigotes corresponden a los valores máximo y mínimo.

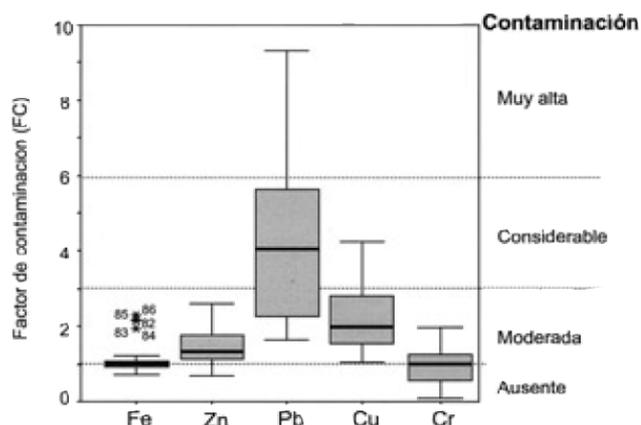


Figura 7 – Diagrama de cajas para los factores de contaminación (FC) de Fe, Zn, Pb, Cu y Cr [23].

Según se observa en la figura 7, las cajas para Fe y Zn son las mismas que en trabajos anteriores debido a que se confirmaron los mismos valores de fondo. Sin embargo, los nuevos valores de fondo para Pb, Cu y Cr generan resultados diferentes, mostrando una contaminación considerable para Pb, moderada para Cu, y entre moderada y ausente para Cr. Para éste último elemento el factor de contaminación se sitúa en torno a 1, aunque existe un elevado porcentaje (cercano al 50%) de muestras con valores del FC inferiores a 1. Por lo que se hace difícil determinar los valores de fondo para el Cr. Para los elementos restantes los valores mínimos están próximos a la unidad, excepto en el caso del Pb donde todas las muestras superficiales presentarían algún grado de contaminación [23].

En este estudio, según el análisis del FC y del ICM, se concluye que la ría en su conjunto presenta un estado de contaminación moderado para Cu, Zn, Cr, Fe y Pb que se acentúa hacia la ensenada de San Simón y hacia la zona portuaria de Vigo, reflejando la influencia industrial [23].

En otro trabajo, **B. Rubio, M. A. Nombela y F. Vilas (2000)**, realizaron muestreos a lo largo de la ría de Vigo y analizaron los elementos principales y oligoelementos (Al, Pb, Ti, Cu, Fe, Cr, Zn, Mn, Co, Ni, As, Cd y Sr) en sedimentos arenosos y sedimentos fangosos, elaborando mapas geoquímicos para cada metal a lo largo de la ría [27].

Los valores de la tabla 16, se obtuvieron de la figura 8, mediante cuadrícula de los mapas de concentración superficial de sedimentos.

	Al [%]	Fe [%]	Pb [µg/g]	Cu [µg/g]	Zn [µg/g]
Zona A	1,72	0,92	21,57	7,83	34,35
Zona B	3,17	3	58,89	36,67	97,22
Zona C	1,67	1	46,67	16	48,33

En la figura 8, se muestran los mapas de concentración superficial de determinados metales.

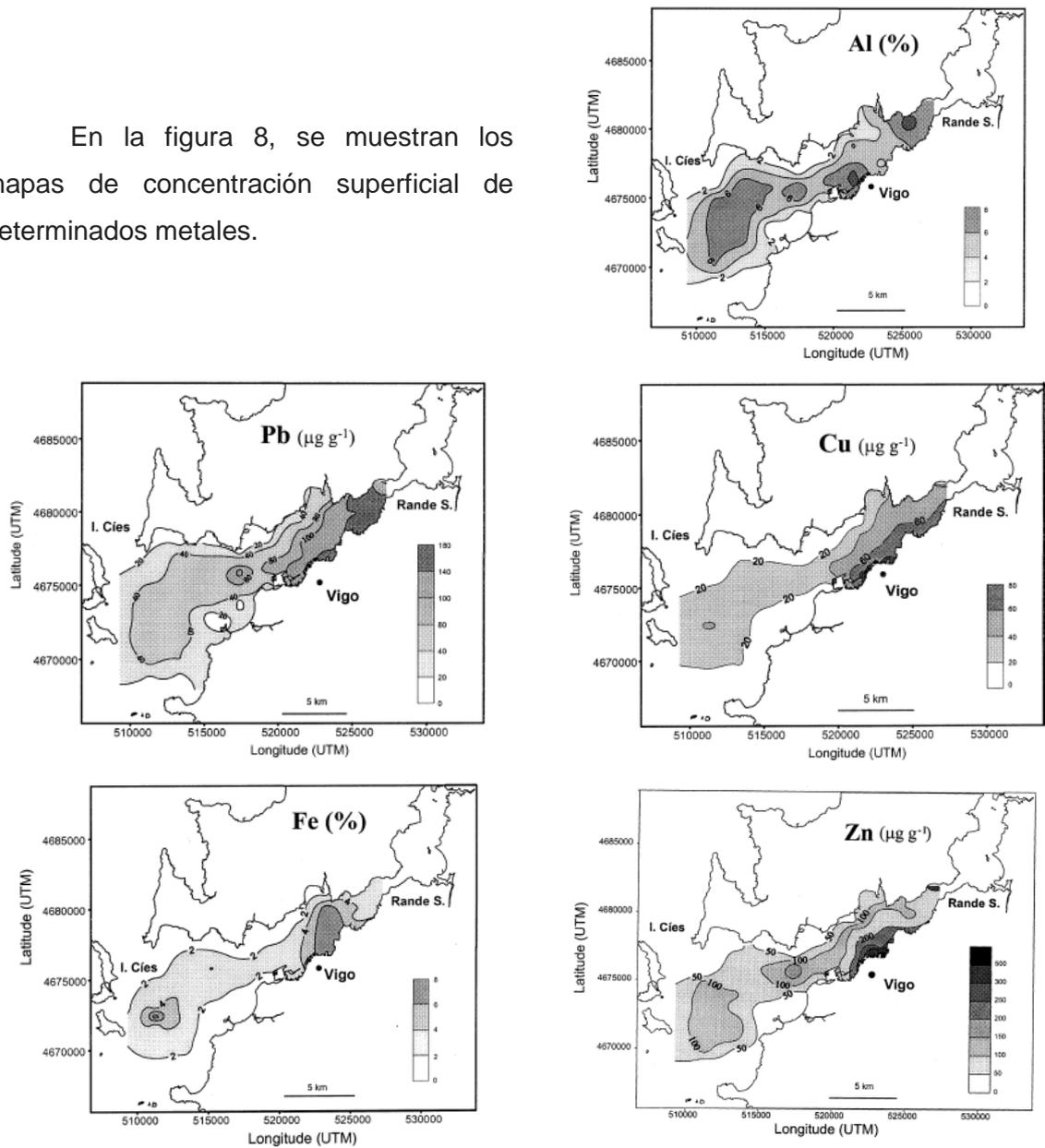


Figura 8 – Mapas geoquímicos de la ría de Vigo. Distribución de Al, Pb, Cu, Fe y Zn en sedimentos superficiales [$\mu\text{g/g}$] [27].

El amplio rango de variación en las concentraciones de los elementos en los sedimentos del área de la ría podría estar, parcialmente relacionado con la presencia de diferentes tipos de sedimentos. En términos generales, la distribución de metales pesados en la ría de Vigo presenta tres tendencias, se detectaron valores máximos en la zona más cercana al estrecho de Rande, en los alrededores del puerto de Vigo y en las zonas axiales [27].

Sobre la base de estos fondos calculados, se determinó el estado de contaminación para la ría y se examinó la extensión espacial de la contaminación. Los valores de fondo obtenidos son similares a valores regionales dados por otros autores. Se concluye que la ría de Vigo está ligeramente a moderadamente contaminada para

algunos de los metales estudiados (Pb, Zn, Cu, Cr y Fe). Se examinó la extensión espacial de la contaminación y se encontró que la zona más contaminada se encuentra en las partes interior y sur de la Ría [27].

María Jesús Belzunce Segarra, Ricardo Prego, M. Jeff Wilson, Jeff Bacon and Juan Santos-Echeandía (2008), detallaron los puntos de muestreo más representativos para la recogida de muestras de sedimentos superficiales a lo largo de la ría de Vigo, para realizar estudios específicos a determinados metales (Cu, Pb, Fe, Zn). Según se muestra en la figura 9 [28].

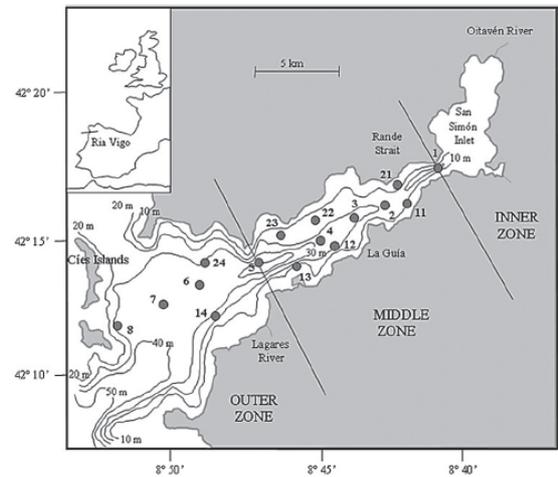


Figura 9 – Batimetría y localización de muestras en la ría de Vigo [28].

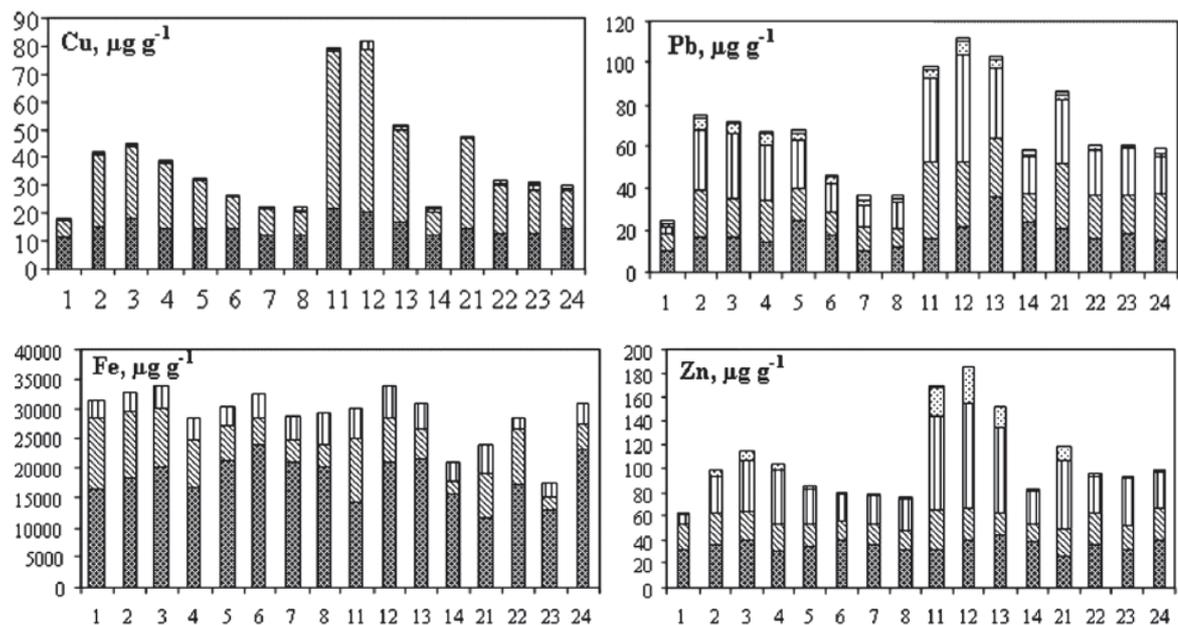


Figura 10 – Distribución de los metales totales y su especiación en cada fracción química en los sedimentos de la ría de Vigo [$\mu\text{g/g}$] [28].

En la tabla 17, se calcularon valores promedio de metales en sedimentos superficiales para ver su distribución según las zonas A, B y C, según figuras 9 y 10. La distribución de metales se observa que está fuertemente influenciada por la presencia de núcleos urbanos e industriales y, por consiguiente, se constató un gradiente decreciente de las concentraciones hacia la parte exterior de la ría y hacia la zona media de la orilla norte [28].

Las formas de especiación de los metales reflejan condiciones naturales no contaminadas en la parte exterior de la ría (zona A); sin embargo, una fracción significativa de Zn, Cu y Pb en los sedimentos de la zona media de la ría (zona B), concretamente en el margen sur, que soporta la mayor parte de la población y de las actividades industriales, se presenta en formas lábiles y, por tanto, con un riesgo potencial de contaminación [28].

	Zn	Fe	Cu	Pb
RANGOS*	[62 – 185]	[17800 – 33800]	[18 – 82]	[24 – 103]
Zona A**	89,17	29333,33	28,33	50,00
Zona B**	126,67	28666,67	47,50	79,83
Zona C**	112,50	30750,00	47,50	71,25

* Rango de concentraciones de metales según publicación [26].
 ** Valor promedio obtenido según concentración y parámetro por zona de muestreo (figuras 9 y 10) [40].

Las concentraciones y los intervalos que se indican en la tabla 17, se comparan con los sedimentos de otros estuarios mundiales (tabla 18). Sus niveles podrían considerarse no contaminados para Co, Mn y Ni, contaminados localmente por Cu, Pb y Zn, y superiores a las concentraciones de referencia para Fe y Cr. Sin embargo, si se consideran las concentraciones regionales de fondo obtenidas en las rías gallegas (Cobelo-García y Prego, 2003), los sedimentos de la ría de Vigo no pueden considerarse contaminados por Fe y Cr. Pero los elementos con un potencial riesgo de contaminación son Cu, Pb y Zn para esta ría. Estos tres metales muestran una distribución no homogénea, con las concentraciones totales más altas en la parte media de la ría y el sur, donde los valores son más altos [28].

País	Región	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Referencias
UK	Estuario Axe	7	27	12	18361	326	14	26	76	Bryan and Langston, 1992
UK	Estuario Solvay	6	30	7	14816	577	17	25	59	Bryan and Langston, 1992
USA	Bahía San Francisco	-	129	-	39000	465	87	-	-	Honberger et al., 1999
USA	Bahía Tomales	-	150	-	37000	324	116	-	-	Honberger et al., 1999
Australia	Ensenada Cocoa	11	-	10	24406	599	16	14	38	Doherty et al., 2000
Australia	Ensenada Gordon	8	-	12	20218	423	11	12	35	Doherty et al., 2000

España	Ría Ferrol	6	63	12	2400	-	26	27	55	Cobelo and Prego, 2003
España	Ría Vigo	11	66	39	29000	168	26	66	106	Belzunce, Prego, Wilson, Bacon and Santos, 2008

En resumen, los sedimentos superficiales de la ría de Vigo están moderadamente contaminados por metales, aunque las concentraciones más altas de Cu, Pb y Zn se localizan en los sedimentos más cercanos a las fuentes de contaminación, es decir, la desembocadura del río Lagares y la ciudad de Vigo. Esta zona también muestra la mayor cantidad de metales en las fases más móviles de los sedimentos, los cuales son por lo tanto reactivos y biodisponibles, sugiriendo una contribución antropogénica significativa como un potencial riesgo de contaminación. Por otra parte, Co, Cr, Fe, Mn y Ni muestran una distribución bastante uniforme en los sedimentos de la ría de Vigo y se asocian principalmente con la fracción residual [28].

Esta información, facilitada por primera vez para las partes media y externa de una ría gallega, constituye una línea de base de especiación de metales en los sedimentos y una referencia para estudios futuros sobre los cambios de las fracciones metálicas lábiles y residuales a lo largo del tiempo [28].

M^a Victoria Besada Montenegro (2008), después de recolectar muestras de sedimentos marinos del fondo oceánico, mostró como resultados que los sedimentos superficiales alrededor del eje central y en la ensenada de San Simón (zona C), son principalmente fangos ricos en materia orgánica, siendo más arenosos cerca de los márgenes. Diversos grupos de investigación han estudiado los niveles de estos elementos en los sedimentos de la ría, sin embargo el amplio rango de diferentes fracciones seleccionadas en los diversos estudios hace que sea difícil comparar los resultados [19].

En la Tabla 19 se presentan, los rangos de metales en sedimentos superficiales para la ría de Vigo (distribución espacial e interior de las dársenas portuarias), así como de varias zonas costeras españolas.

Tabla 19 – Rangos de concentraciones de metales pesados, en mg/kg peso seco, en sedimentos de la ría de Vigo y otras zonas del Atlántico [19]							
Área	Cd	Hg	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr
Ría Vigo	0,013 – 1,08	0,01 – 0,656	8,72 – 268	0,883 – 165	11,7 – 348	< 1 – 47,6	5,35 – 77,3
Puerto Vigo	0,013 – 1,52	0,01 – 1,61	23,4 – 295	1,05 – 250	25,7 – 731	1 – 42,8	12,5 – 104
Galicia	0,031 – 0,127	0,002 – 0,045	3,86 – 21,3	2,23 – 14	22,1 – 96,5	2,9 – 22,6	6,58 – 57
Cantábrico	0,068 –	0,013 –	10,0 –	1,13 –	42,5 –	2,73 –	8,69 –

	0,410	0,879	100	47,6	237	49,8	639
Golfo de Cádiz	0,029 – 2,77	0,047 – 3,46	11,1 – 842	6,3 – 1692	67,8 – 1901	4,53 – 61,4	20,4 – 122

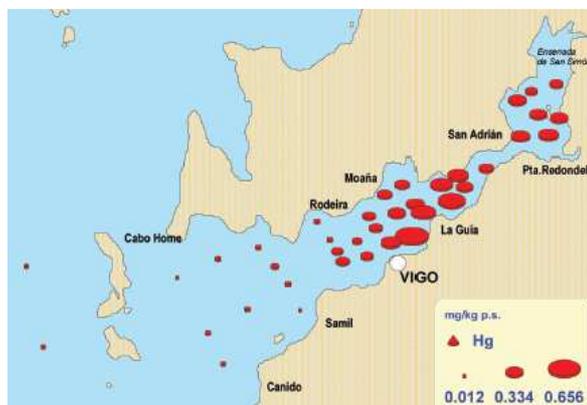


Figura 11 – Distribución espacial de Hg en sedimentos superficiales de la ría de Vigo [19].



Figura 12 – Distribución espacial de Cd en sedimentos superficiales de la ría de Vigo [19].

En la tabla 20 se muestran las concentraciones promedio de metales en sedimentos superficiales, dichos valores fueron tomados de las figuras 11 y 12.

	Hg	Cd
zona A	0,012	0,013
zona B	0,398	0,622
zona C	0,361	0,767

p.s.: peso seco

Comportamiento de las concentraciones de metales en sedimentos superficiales [19]:

- Los niveles de Hg en los sedimentos, presentan un aumento casi constante desde el mar abierto hasta la parte media de la ría (zona B), alcanzándose los valores más elevados en los perfiles comprendidos entre A Guía-Moaña (Figura 11), a partir de esa zona se produce una ligera disminución hacia el interior de la ensenada (zona C). Las concentraciones de este elemento se debe a la influencia de la mayor actividad industrial y portuaria del margen sur.
- Los niveles de Cd (figura 12) y Pb en los sedimentos, presentan una distribución similar, en la que se van incrementando sus concentraciones desde el exterior (zona A) hasta el interior de la ensenada de San Simón (zona C). Los valores máximos corresponden a puntos próximos a la ciudad de Vigo y a la zona más interna, probablemente en esa zona existe o existió un foco de contaminación relativamente importante de esos metales.

Paula Álvarez-Iglesias y Belén Rubio (2012), realizaron un estudio del registro sedimentario para permitir establecer la historia de la contaminación del metal espacial y temporalmente para un área particular [26].

Al analizar los índices del Factor de Contaminación (FC) y el Factor de Enriquecimiento (FE), mostraron que los sedimentos de la ría de Vigo están moderadamente contaminados por Cu y Zn en los primeros dos decímetros del registro sedimentario, mientras moderadamente a muy altamente contaminados por Pb, especialmente en los sedimentos internos de ría [26].

La concentración de metales por sí sola no es suficiente para evaluar la disponibilidad de metal y la movilidad, por lo que es necesario considerar la especiación del metal. Así, en los sedimentos de la ría de Vigo, en general, un porcentaje significativo de Cu, Pb y Zn se aloja en la fracción residual, mientras que un contenido pequeño se conserva en la fracción intercambiable y unida a carbonatos [26].

En la tabla 21, se comparan valores certificados y valores medidos para varios materiales de referencia. En dicha tabla se puede observar las diferencias en las concentraciones de metales obtenidas por diversas técnicas para el material de referencia MESS-1 [26].

Tabla 21 – Comparación de valores certificados y valores medidos para varios materiales de referencia obtenidos en diferentes estudios [26]							
Metal	MESS-1			PACS-1	PACS-1	MESS-3	MESS-3
	CV	Medida^{1a}	Medida^{2b}	CV	Medida³	CV	Medida^{4d}
Al [%]	5,84 ± 0,2	3,71 ± 2,14	6,09	-	-	-	-
Fe [%]	3,05 ± 0,17	2,47 ± 0,12	2,99	4,87 ± 0,08	5,11 ± 0,09 ^a	-	-
Co [µg/g]	10,8 ± 1,9	-	9,4	-	-	-	-
Cr [µg/g]	71 ± 11	-	74,7	113 ± 8	99 ± 10 ^c	-	-
Cu [µg/g]	25,1 ± 3,8	23,84 ± 2,17	24,9	452 ± 16	424 ± 37 ^c	33,9 ± 1,6	31 ± 5
Mn [µg/g]	513 ± 25	403,5 ± 35,2	451	-	-	-	-
Ni [µg/g]	29,5 ± 2,7	-	29,2	-	-	-	-
Pb [µg/g]	34 ± 6,1	36,5 ± 7,24	38	404 ± 20	409 ± 24 ^c	21,1 ± 0,7	23,6 ± 2,5
V [µg/g]	72,4 ± 17	-	101,3	-	-	-	-
Zn [µg/g]	191 ± 17	161,5 ± 15,4	190,9	-	-	159 ± 8	161 ± 5

¹ Álvarez-Iglesias et al. (2003); ² Álvarez-Iglesias et al. (2006); ³ Prego et al. (2006); ⁴ Vega et al. (2008)
 CV: Valor certificado.
 Los valores medidos se obtuvieron mediante diferentes técnicas: ^a AAS (análisis de extractos de sedimentos de la digestión ácida total en horno de microondas por espectrometría de absorción atómica); ^b FRX (análisis de sedimento a granel por fluorescencia de rayos X); ^c ET-AAT (espectrometría de absorción atómica electrotérmica); ^d ICP-OES (emisión óptica de plasma acoplada inductivamente).

El contenido de metales en los sedimentos marinos refleja componentes naturales y antropogénicos. En el caso particular de la ría de Vigo, se han detectado algunos enriquecimientos de metales en determinadas zonas sobre sedimentos superficiales:

alrededor del área del puerto (Cu, Pb, Zn, Fe), la salida del río Lagares (Pb, Zn) y en el sector de ría interior (Pb) [26].

Los sedimentos reflejan bastante bien el estado de la contaminación de un área porque acumulan los contaminantes (tanto en suspensión como en disolución), pero éstos no permanecen ligados indefinidamente a los fondos, ya que por procesos físico-químicos y biológicos pueden ser liberados de nuevo a la columna de agua y estar disponibles para la biota marina. Se dice de los sedimentos que unas veces actúan como “sumidero” y otras como “fuente” de contaminantes. Son también el hábitat de infinidad de especies marinas, algunas de las cuales tienen un valioso interés científico y/o comercial. Los contaminantes se acumulan preferentemente en sedimentos en los que predominen partículas finas, ya que éstas presentan una mayor área superficial por unidad de peso. También ciertos contaminantes tienen preferencia a acumularse en los sedimentos cuyo contenido en materia orgánica es elevado [19].

Se concluye que las dársenas portuarias del margen sur presentan unos niveles de metales superiores a las del norte. Con bastante diferencia, la zona más contaminada se encuentra en Bouzas (zona B), en las cercanías de astilleros. En las proximidades del muelle de Rande (antiguo cargadero de mineral), también se detectan valores elevados. Los puertos y dársenas están por término medio entre 2 y 15 veces más contaminadas que el resto de la ría [19].

También se observa que la mayor parte de los fondos presenta una contaminación que puede calificarse entre baja y moderada, pero en zonas de la parte media o interna puede ser mediana o alta. Esta distribución espacial se justifica por la naturaleza de los sedimentos, la densidad de población, la industrialización y la elevada actividad portuaria. En cuanto a los metales presentes en los sedimentos, suele ser difícil determinar qué proporción de los mismos es natural y cuál es antropogénica, ya que las fracciones de ambas procedencias se acumulan juntas. En general, los niveles en Vigo son superiores a la mayoría de los valores de Galicia y del Cantábrico, e inferiores a los máximos del golfo de Cádiz que corresponden a la ría de Huelva [19].

2.3.- Concentraciones de metales vertidos a la ría

Fórmulas para calcular el vertido de metal de un ánodo

$$m_{as} = V_{as} \cdot \rho_{as} \cdot 10^9 \quad (2.3.11)$$

$$m_{ta} = n \cdot m_a \quad (2.3.12)$$

$$m_e = m_{ta} \cdot \left(\frac{Comp_e}{100} \right) \quad (2.3.13)$$

$$Cons_{ea} = m_e \cdot \left(\frac{Cons_a}{100} \right) \quad (2.3.14)$$

$$\text{Vertido}_e = \frac{Cons_{ea}}{m_{as}} \cdot 10^6 \left[\frac{\mu\text{g metal vertido}}{\text{g disolución}} \right] \quad (2.3.15)$$

n: número de ánodos

m_a : masa ánodo [kg ánodo]

m_{ta} : masa total ánodos [kg total ánodos]

V_{as} : volumen Ría de Vigo [km^3]

ρ_{as} : densidad agua salada [kg/m^3]

m_{as} : masa agua salada [kg]

$Cons_a$: consumo ánodos [% consumo] [75 – 80%]

$Comp_e$: composición metal ánodo [% metal/ánodo]

m_e : masa metal [kg metal/ánodo]

$Cons_{ea}$: consumo metal [kg metal/ánodo]

Vertido_e : composición en masa vertida metal

[μg metal/g solución]

Cálculos de la tasa de corrosión de material liberado de los ánodos por año y barco

La cantidad de ánodos a instalar en cada embarcación (kg ánodos/tasa de renovación), se obtuvo mediante la fórmula (1.3.10) para un valor teórico y dicha cantidad de ánodos fue corregida por la empresa ZINETI S.A.U. (protección catódica). Debido a que la fórmula solo refleja la cantidad de ánodos a instalar en el exterior del buque, sin tener en cuenta tanques de lastre, circuitos de agua salada, toberas, estabilizadores, timones, hélices de maniobra, etc.

Se eligieron como referencia las dimensiones y materiales del casco más representativas de las embarcaciones que suelen navegar por la ría de Vigo, dicho dato fue facilitado por profesionales de la Marina Mercante y concedores de la ría.

Para obtener la concentración o vertido de cada componente, se tomaron como referencia las composiciones de los ánodos de zinc y aluminio que se detallan en la tabla 11, suponiendo un rendimiento o consumo de los ánodos de un 75-80% y la fórmula (2.3.14). Para embarcaciones con una renovación anual de los ánodos se supuso un rendimiento del 75% y para aquellos buques con una renovación o cambio de los ánodos cada 2 o 4 años se supuso un rendimiento de los mismos del 80%.

El promedio anual se obtuvo teniendo en cuenta la tasa de renovación de los ánodos instalados según el tipo de buque, dicho dato fue facilitado por la empresa ZINETI S.A.U. (protección catódica) y la fórmula (2.3.15).

Embarcaciones de Náutica de Recreo

Tabla 22 - Material vertido al mar del buque tipo I [22][34]						
[Lanchas – Veleros a motor]		Material vertido de cada elemento [kg]		Rendimiento 75%		
				75%	Promedio anual	
					Vertido [kg/kg]	Vertido [µg/g]
Material casco	PRFV	0,4 Al	0,004400	0,003300	1,031E-15	1,031E-09
Eslora [m]	6,6	99,39 Zn	1,093279	0,819959	2,561E-13	2,561E-07
Manga [m]	2,45	0,07 Cd	0,000770	0,000578	1,804E-16	1,804E-10
Calado [m]	0,36	0,005 Fe	0,000055	0,000041	1,289E-17	1,289E-11
Nº Ánodos	2	0,006 Pb	0,000066	0,000050	1,546E-17	1,546E-11
Kg netos/ánodo	0,55	0,005 Cu	0,000055	0,000041	1,289E-17	1,289E-11
Material ánodos	Zinc	0,125 Si	0,001375	0,001031	3,222E-16	3,222E-10
kg ánodos/año	1,08* / 1,10**	100	1,10	0,83	2,577E-13	2,577E-07

* Valor obtenido mediante la fórmula (1.3.10).
** Valor facilitado por la empresa ZINETI S.A.U.

Tabla 23 - Material vertido al mar del buque tipo II [22][34]						
[Catamarán – Pasaje]		% Composición/ánodo		Rendimiento 75%		
				75%	Promedio anual	
					Vertido [kg/kg]	Vertido [µg/g]
Material casco	PRFV	0,4 Al	0,060000	0,045000	1,406E-14	1,406E-08
Eslora [m]	24	99,39 Zn	14,908350	11,181263	3,493E-12	3,493E-06
Manga [m]	8	0,07 Cd	0,010500	0,007875	2,460E-15	2,460E-09
Calado [m]	1,5	0,005 Fe	0,000750	0,000563	1,757E-16	1,757E-10
Nº Ánodos	3	0,006 Pb	0,000900	0,000675	2,109E-16	2,109E-10
Kg netos/ánodo	5	0,005 Cu	0,000750	0,000563	1,757E-16	1,757E-10
Material ánodos	Zinc	0,125 Si	0,018750	0,014063	4,393E-15	4,393E-09
kg ánodos/año	13,63* / 15**	100	15,00	11,25	3,514E-12	3,514E-06

* Valor obtenido mediante la fórmula (1.3.10).
** Valor facilitado por la empresa ZINETI S.A.U.

Embarcaciones Pesca de Bajura

Tabla 24 - Material vertido al mar del buque tipo III [22][34]						
Artes menores [bateas, nasas, trasmallos, etc.]		% Composición/ánodo		Rendimiento 75%		
				75%	Promedio anual	
					Vertido [kg/kg]	Vertido [µg/g]
Material casco	PRFV	0,4 Al	0,006600	0,004950	1,546E-15	1,546E-09
Eslora [m]	7	99,39 Zn	1,639919	1,229939	3,842E-13	3,842E-07
Manga [m]	2,4	0,07 Cd	0,001155	0,000866	2,706E-16	2,706E-10
Calado [m]	0,53	0,005 Fe	0,000083	0,000062	1,933E-17	1,933E-11
Nº Ánodos	3	0,006 Pb	0,000099	0,000074	2,320E-17	2,320E-11
Kg netos/ánodo	0,55	0,005 Cu	0,000083	0,000062	1,933E-17	1,933E-11
Material ánodo	Zinc	0,125 Si	0,002063	0,001547	4,832E-16	4,832E-10
kg ánodos/año	1,25 / 1,65**	100	1,65	1,24	3,866E-13	3,866E-07

* Valor obtenido mediante la fórmula (1.3.10).
** Valor facilitado por la empresa ZINETI S.A.U.

Tabla 25 - Material vertido al mar del buque tipo IV [22][34]						
[Pesca Cerco, Arrastre]		% Composición/ánodo		Rendimiento 75%		
				75%	Promedio anual	
					Vertido [kg/kg]	Vertido [µg/g]
Material casco	Acero	0,4 Al	0,4400	0,3300	1,031E-13	1,031E-07
Eslora [m]	22	99,39 Zn	109,33	81,996	2,561E-11	2,561E-05
Manga [m]	6,3	0,07 Cd	0,0770	0,0578	1,804E-14	1,804E-08
Calado [m]	2,7	0,005 Fe	0,0055	0,0041	1,289E-15	1,289E-09
Nº Ánodos	22	0,006 Pb	0,0066	0,0050	1,546E-15	1,546E-09
Kg netos/ánodo	5	0,005 Cu	0,0055	0,0041	1,289E-15	1,289E-09
Material ánodo	Zinc	0,125 Si	0,1375	0,1031	3,222E-14	3,222E-08
kg ánodos/año	80,57* / 110**	100	110,00	82,50	2,577E-11	2,577E-05

* Valor obtenido mediante la fórmula (1.3.10).
** Valor facilitado por la empresa ZINETI S.A.U.

En las embarcaciones de fibra, los ánodos son, más bien escasos, solo serán utilizados en partes concretas. En muchas embarcaciones, se instalan dos o cuatro ánodos, se hacen pasar tornillos estancos al interior del casco y se reparten cables eléctricos por el interior, haciéndolos llegar a las distintas zonas de interés [22].

Se supondrá un rendimiento del 75%, debido a que éste parámetro depende de la resistividad del medio. Como ejemplo, la diferencia entre la resistividad del agua de mar (30 Ω·cm) y de zonas costeras (150 Ω·cm, agua salobre cercana al mar) tiene como consecuencia que la vida de los ánodos de sacrificio pasen de 2,13 años a 10,68 años, aunque también el número de ánodos aumenta [22].

Embarcaciones de pesca de Altura y Gran Altura

Para las embarcaciones de pesca de altura, gran altura y mercantes, se consideró un rendimiento de los ánodos del 80%.

La tasa de renovación en todas estas embarcaciones fue facilitada por la empresa ZINETI S.A.U. (protección catódica).

Tabla 26 - Material vertido al mar del buque tipo V [22][34]						
Pesca Altura y Gran Altura [Pesca Arrastre, Cerco]		% Composición/ánodo		Rendimiento 80%		
				80%	Promedio anual	
					Vertido [kg/kg]	Vertido [µg/g]
Material casco	Acero	0,4 Al	0,9360	0,7488	1,170E-13	1,170E-07
Eslora [m]	33,25	99,39 Zn	232,57	186,056	2,906E-11	2,906E-05
Manga [m]	7,75	0,07 Cd	0,1638	0,1310	2,047E-14	2,047E-08
Calado [m]	4,3	0,005 Fe	0,0117	0,0094	1,462E-15	1,462E-09
Nº Ánodos	26	0,006 Pb	0,0140	0,0112	1,754E-15	1,754E-09
Kg netos/ánodo	9	0,005 Cu	0,0117	0,0094	1,462E-15	1,462E-09
Material ánodo	Zinc	0,125 Si	0,2925	0,2340	3,655E-14	3,655E-08
kg ánodos/2 años	170* / 234**	100	234,00	187,20	2,924E-11	2,924E-05

* Valor obtenido mediante la fórmula (1.3.10).
 ** Valor facilitado por la empresa ZINETI S.A.U.

Altura y Gran Altura [Congeladores]		% Composición/ánodo Zinc		Rendimiento 80%			% Composición/ánodo Aluminio		Rendimiento 80%		
				80%	Promedio anual				80%	Promedio anual	
					Vertido [kg/kg]	Vertido [µg/g]				Vertido [kg/kg]	Vertido [µg/g]
Material casco	Acero	0,4 Al	4,0720	3,2576	5,088E-13	5,088E-07	94,54 Al	302,528	242,0224	3,780E-11	3,780E-05
Eslora [m]	96	99,39 Zn	1011,78	809,424	1,264E-10	1,264E-04	5 Zn	16,000	12,8000	1,999E-12	1,999E-06
Manga [m]	14	0,07 Cd	0,7126	0,5701	8,904E-14	8,904E-08	0,13 Fe	0,416	0,3328	5,198E-14	5,198E-08
Calado [m]	5,5	0,005 Fe	0,0509	0,0407	6,360E-15	6,360E-09	0,01 Cu	0,032	0,0256	3,999E-15	3,999E-09
Nº Ánodos	70 53	0,006 Pb	0,0611	0,0489	7,632E-15	7,632E-09	0,12 Si	0,384	0,3072	4,798E-14	4,798E-08
Kg/ánodo	10 6	0,005 Cu	0,0509	0,0407	6,360E-15	6,360E-09	0,16 Sn	0,512	0,4096	6,398E-14	6,398E-08
Material ánodo	Zn / Al	0,125 Si	1,2725	1,0180	1,590E-13	1,590E-07	0,04 In	0,128	0,1024	1,599E-14	1,599E-08
kg ánodos/2 años	751,23[*] 1015,20^{**} 320^{**}	100	1018,00	814,40	1,272E-10	1,272E-04	100	320,00	256,00	3,999E-11	3,999E-05

* Valor obtenido mediante la fórmula (1.3.10).
** Valor facilitado por la empresa ZINETI S.A.U., para ánodos de zinc y aluminio respectivamente.

Buques Mercantes

Cruceros		% Composición/ánodo Zinc		Rendimiento 80%			% Composición/ánodo Aluminio		Rendimiento 80%		
				80%	Promedio anual				80%	Promedio anual	
					Vertido [kg/kg]	Vertido [µg/g]				Vertido [kg/kg]	Vertido [µg/g]
Material casco	Acero	0,4 Al	19,2960	15,4368	1,206E-12	1,206E-06	94,54 Al	3289,992	2631,994	2,056E-10	2,056E-04
Eslora [m]	250	99,39 Zn	4794,53	3835,620	2,996E-10	2,996E-04	5 Zn	174,000	139,200	1,087E-11	1,087E-05
Manga [m]	32	0,07 Cd	3,3768	2,7014	2,110E-13	2,110E-07	0,13 Fe	4,524	3,6192	2,827E-13	2,827E-07
Calado [m]	8	0,005 Fe	0,2412	0,1930	1,507E-14	1,507E-08	0,01 Cu	0,348	0,2784	2,174E-14	2,174E-08
Nº Ánodos	-	0,006 Pb	0,2894	0,2316	1,808E-14	1,808E-08	0,12 Si	4,176	3,3408	2,609E-13	2,609E-07
Kg/ánodo	-	0,005 Cu	0,2412	0,1930	1,507E-14	1,507E-08	0,16 Sn	5,568	4,4544	3,479E-13	3,479E-07

Material ánodo	Zn / Al	0,125 Si	6,0300	4,8240	3,767E-13	3,767E-07	0,04 In	1,392	1,1136	8,697E-14	8,697E-08
kg ánodos/4 años	3756,14* 4820,46** 3480**	100	4824,00	3859,20	3,014E-10	3,014E-04	100	3480,00	2784,00	2,174E-10	2,174E-04

* Valor obtenido mediante la fórmula (1.3.10).
** Valor facilitado por la empresa ZINETI S.A.U., para ánodos de zinc y aluminio respectivamente.

Mercancías [Portacontenedor, gasero, químico, ro-ro, etc.]		% Composición/ánodo Zinc		Rendimiento 80%			% Composición/ánodo Aluminio		Rendimiento 80%		
				80%	Promedio anual				80%	Promedio anual	
					Vertido [kg/kg]	Vertido [µg/g]				Vertido [kg/kg]	Vertido [µg/g]
Material casco	Acero	0,4 Al	8,2880	6,6304	5,178E-13	5,178E-07	94,54 Al	1425,663	1140,531	8,907E-11	8,907E-05
Eslora [m]	134,04	99,39 Zn	2059,34	1647,472	1,287E-10	1,287E-04	5 Zn	75,400	60,320	4,711E-12	4,711E-06
Manga [m]	20,8	0,07 Cd	1,4504	1,1603	9,062E-14	9,062E-08	0,13 Fe	1,960	1,5683	1,225E-13	1,225E-07
Calado [m]	7,9	0,005 Fe	0,1036	0,0829	6,473E-15	6,473E-09	0,01 Cu	0,151	0,1206	9,422E-15	9,422E-09
Nº Ánodos	-	0,006 Pb	0,1243	0,0995	7,767E-15	7,767E-09	0,12 Si	1,810	1,4477	1,131E-13	1,131E-07
Kg/ánodo	-	0,005 Cu	0,1036	0,0829	6,473E-15	6,473E-09	0,16 Sn	2,413	1,9302	1,507E-13	1,507E-07
Material ánodo	Zinc	0,125 Si	2,5900	2,0720	1,618E-13	1,618E-07	0,04 In	0,603	0,4826	3,769E-14	3,769E-08
kg ánodos/4 años	1535,36* 2070,63** 1508**	100	2072,00	1657,60	1,295E-10	1,295E-04	100	1508,00	1206,40	9,422E-11	9,422E-05

* Valor obtenido mediante la fórmula (1.3.10).
** Valor facilitado por la empresa ZINETI S.A.U., para ánodos de zinc y aluminio respectivamente.

Debido a la diferencia de coste entre los ánodos de zinc y aluminio, las empresas navieras están instalando en barcos con esloras de más de 50-60 metros, ánodos de aluminio. Por lo que en determinados barcos se compara la cantidad de ánodos de zinc y aluminio a instalar [22].

3 – MÉTODOS

3.1.- Condiciones generales de la ría de Vigo

La ría de Vigo es una de las cuatro mayores rías Gallegas occidentales al sur del Cabo de Finisterre (noroeste de España). Esta ría apoya la influencia de un gran centro urbano, la ciudad de Vigo, con aproximadamente 292.817 habitantes (población 2016), y sus industrias circundantes (pesquerías, astilleros, bateas e industrias automovilísticas) [28].

Datos generales

En la tabla 30 se recogen varios parámetros de diversas publicaciones para la ría de Vigo [19] [29].

Longitud axial	33 km
Profundidad media	18 m
Superficie	176 km ²
Volumen	3,12 km ³
Masa de agua	3,20E+12* kg
Densidad del agua salada	1026 kg/m ³

Valor calculado mediante la fórmula (2.3.11)

La circulación del agua pertenece al tipo de un estuario parcialmente estratificado, mostrando una circulación residual positiva en dos capas, que es el resultado de la salida del río y eventos de afloramiento estacional. El intercambio de agua entre la entrada de San Simón y el resto de la ría se produce a través del estrecho de Rande (600 m de ancho) controlado por la marea (aproximadamente el 50% del agua de la entrada se intercambia durante cada ciclo de mareas). La profundidad del agua y la salinidad aumentan hacia la boca de ría y una circulación residual positiva está normalmente presente. Sin embargo, sólo los márgenes terrestres (interior de la ría) son adecuadamente estuarinos, con una densidad de estratificación producida por el aporte de agua dulce. La zona está sometida a procesos estacionales de hundimiento y afloramiento (surgencia). Los eventos de afloramiento contribuyen a la riqueza ecológica de la ría, donde se explotan organismos marinos (peces y mariscos), algunos de ellos en balsas (plataformas flotantes o bateas). Esta alta productividad explica los altos contenidos de materia orgánica observados en los sedimentos de ría, que son máximos hacia la zona interior (hasta 15%) [25][26][27].

Patrones de circulación estuárina

Según un estudio realizado por **Gabriel Rosón, José Manuel Cabanas, Fiz F. Pérez**, en la ría de Vigo por situarse en el hemisferio Norte, las masas de agua, al igual que las masas de aire, tienden a girar hacia la derecha al desplazarse (fuerza de Coriolis). Por esta causa, el empuje del viento, al actuar sobre la superficie del mar, tiende a arrastrar la capa superficial de agua en una dirección que se desvía hacia la derecha respecto de la del propio viento. El transporte integrado de agua desde la superficie hasta esa capa (de unos 30-50 metros de profundidad, dependiendo de la intensidad del viento) se denomina transporte de Ekman y es perpendicular y a la derecha de la dirección del viento [19].

En la costa oeste de Galicia, donde se encuentra la ría de Vigo, cuando los vientos dominantes son del norte, normalmente en primavera y verano, el transporte de Ekman generado empuja la capa de agua superficial hacia mar abierto, retirando las aguas superficiales de la ría. Este fenómeno va acompañado de una ligera bajada de la superficie del mar hacia la costa, que favorece la elevación del agua subsuperficial desde la plataforma (desde unos 100-150 metros de profundidad). Este proceso físico se conoce como afloramiento costero, y constituye un fenómeno de fertilización de las aguas de las rías al transportar aguas ricas, en sales y nutrientes hacia la superficie, que entran en la ría [19].

Cuando el viento sopla del sur, normalmente en otoño e invierno, arrastra la capa superficial hacia el noroeste y el transporte de Ekman creado produce una convergencia o apilamiento de agua contra la costa, que favorece el hundimiento de aguas superficiales. Este proceso tiende a retener las aguas costeras en el interior de las rías, disminuyendo fuertemente su fertilización. Además, los vientos del sur traen asociados fuertes lluvias y aportes continentales de agua dulce, por lo que el apilamiento de aguas contra la costa conlleva la retención y la acumulación de las aguas salobres en zonas interiores, descendiendo mucho la salinidad [19].

La intensidad del afloramiento se puede cuantificar con el índice de afloramiento y dicho índice se calcula a partir del transporte Ekman generado por el viento. Como índice representativo para la costa de las Rías Baixas se usa el transporte Ekman a diario en la dirección este-oeste calculado en la posición 43°N 11°W, situada a 150 km al oeste de Cabo Fisterra [19].

En la figura 13, se muestran los valores medios mensuales del índice, obtenidos de una serie de 22 años (1983-2004).

Así, entre abril y septiembre el índice es positivo, por lo que da lugar a las condiciones que favorecen el afloramiento. Durante el período octubre-marzo, el índice es negativo, originando las circunstancias que favorecen el hundimiento [19].

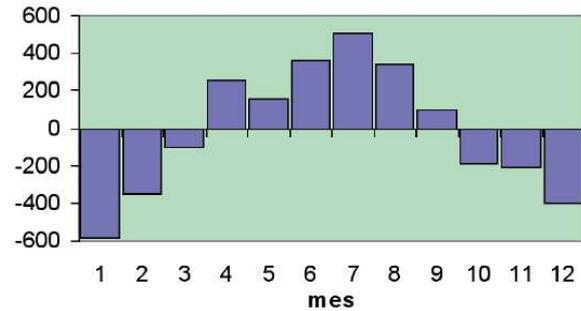


Figura 13 – Índice de afloramiento mensual medio para el período 1966-2006 [19].

El patrón de circulación de la ría de Vigo y que puede extrapolarse a todas las Rías Baixas, está determinado fundamentalmente por el viento que sopla sobre la plataforma continental gallega. Este factor principal puede explicar hasta un 65% de la circulación [19].

3.2.- Zonas de Estudio

Los parámetros publicados de análisis de metales pesados realizados a lo largo de la ría de Vigo, se basan en algunos casos en porcentajes y zonas. Por lo que para delimitar el tráfico marítimo y las vías de entrada de contaminantes a la ría, se consideró más representativo dividir la ría en tres zonas, las cuales se detallan en la figura 14:

- **Zona A:** representa la parte exterior de la ría cuyo límite es una línea imaginaria de Cangas (P. Borneira) hasta Lagares (desembocadura del río Lagares).
- **Zona B:** representa la zona central de la ría y sus límites son la línea anterior y una línea imaginaria entre Moaña y Teis.
- **Zona C:** es la parte más interior de la ría y sus límites son la línea anterior y el resto de la costa.

La zona C, está separada del resto de la ría por el estrecho de Rande (profundidad > 30 m), es muy poco profunda (profundidad media 7 m, frente a ~ 20 m en la ría restante). Es un área de baja energía, donde las condiciones hidrodinámicas son gobernadas por las mareas, mientras que la circulación del agua en los sectores medio (zona B) y externo (zona A), está condicionada por las olas y la deriva del litoral y presenta un patrón de circulación residual positiva de dos capas. Los ríos son relativamente pequeños y descargan en el margen sur y en el sector interior (zona B y C) [26].

El puerto de Vigo, que concentra gran parte de las actividades industriales, se encuentra en la zona media de la ría (zona B) y la planta de aguas residuales de la ciudad de Vigo (el mayor asentamiento de la ría), se encuentra en parte media-exterior de la ría (zona A), cerca de la desembocadura del río Lagares (figura 14). Las principales

actividades industriales en la ría son la construcción naval, fabricación de automóviles, fabricación de cerámica y conserveras [26].

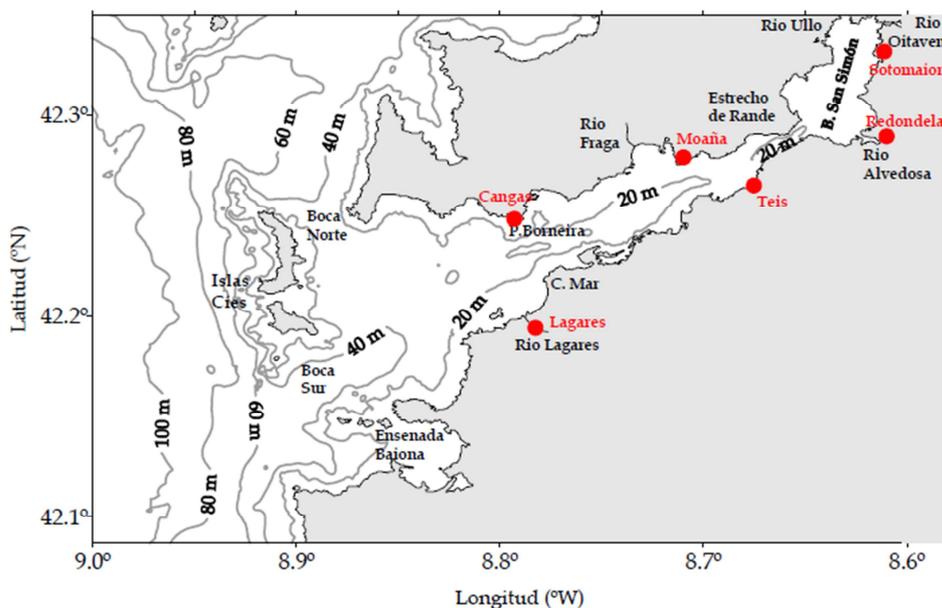


Figura 14 – Mapa de la ría de Vigo, mostrando su batimetría, topografía y la posición de las estaciones de depuración de aguas residuales [29].

Para obtener los porcentajes de las diferentes zonas de la ría, se cuadrículó el mapa y se calculó el tanto por ciento representativo de cada zona respecto del total de la superficie de la ría, según se muestra en la tabla 31.

	Total	% zona
zona A	290	71,25
zona B	63	15,48
zona C	54	13,27
	407	100,00

3.3.- Distribución de Metales Pesados

Valores LÍMITE de CONTAMINANTES

En la tabla 32, se recopilaron los valores límite de los principales contaminantes que forman parte de la composición de los ánodos de sacrificio a estudio. Estos datos son valores máximos o concentraciones medias en el caso de que se obtuvieran de un rango. En dicha tabla se recogen en la primera columna de datos los valores medios de referencia de la Ley de Aguas 2010 (según tabla 6, objetivos de calidad de las aguas de las rías de Galicia), en la segunda y tercera columna se muestran los valores medios de referencia que mantiene el Convenio OSPAR para las aguas del Atlántico Nordeste (según tabla 7, concentraciones de referencia de contaminantes en agua y mejillón para la región IV) y en la cuarta y quinta columnas se especifican las concentraciones que se

aproximan a la concentración por debajo de la cual el potencial de efectos adversos es mínimo (según tabla 9, criterios de valoración ecotoxicológica o EACs).

Tabla 32 – Valores Medios de Referencia para las concentraciones de contaminantes en agua, mejillón y/o sedimento [34]					
Contaminante	Ley de Aguas	Convenio OSPAR			
		Región IV		EACs	
	Agua [$\mu\text{g/l}$]	Agua [$\mu\text{g/l}$]	Mejillón [$\mu\text{g/g}$]	Agua [$\mu\text{g/l}$]	Sedimento [$\mu\text{g/g}$]
Hg	0,05 [0,07]	0,0003	0,0075	0,028	0,275
Cd	0,2 [1,5]	0,015	0,09	0,055	0,55
Pb	7,2	0,0125	0,1	2,75	27,5
Cu	25	-	-	0,028	27,5
Zn	60	-	-	2,75	275

Concentración máxima admisible.

Metales pesados DISUELTOS

No se considerarán los datos aportados por estudios realizados, debido a que no son valores representativos del estado de la zona a estudio. Esto se debe a que los metales suelen depositarse en los sedimentos y por tanto la concentración disuelta no refleja la realidad de la presencia o no de un determinado contaminante. Por otra parte son poco fiables debido a la posibilidad de contaminación de las muestras.

Metales pesados en SERES VIVOS

Se tomará como referencia las concentraciones de la tabla 15.

Tabla 15 – Concentración promedio de metales en mejillón silvestre [$\mu\text{g/g p.s.}$] [19][34]				
	Hg	Cd	Cu	Zn
Zona A	0,093	0,992	5,19	220
Zona B	0,156	0,713	7,45	433
Zona C	0,251	0,434	7,45	433

p.s.: peso seco

Metales pesados en **SEDIMENTOS**

En la tabla 16, se representan los valores obtenidos en datos publicados por **B. Rubio, M. A. Nombela y F. Vilas (2000)**.

	Al [%]	Fe [%]	Pb [µg/g]	Cu [µg/g]	Zn [µg/g]
Zona A	1,72	0,92	21,57	7,83	34,35
Zona B	3,17	3	58,89	36,67	97,22
Zona C	1,67	1	46,67	16	48,33

En la tabla 17, se representan los valores obtenidos en datos publicados por **María Jesús Belzunce Segarra, Ricardo Prego, M. Jeff Wilson, Jeff Bacon and Juan Santos-Echeandía (2008)**.

	Zn	Fe	Cu	Pb
RANGOS*	[62 – 185]	[17800 – 33800]	[18 – 82]	[24 – 103]
Zona A**	89,17	29333,33	28,33	50,00
Zona B**	126,67	28666,67	47,50	79,83
Zona C**	112,50	30750,00	47,50	71,25

* Rango de concentraciones de metales según publicación [26].
 ** Valor promedio obtenido según concentración y parámetro por zona de muestreo (figuras 9 y 10) [40].

En la tabla 20, se representan los valores obtenidos en datos publicados por **M^a Victoria Besada Montenegro (2008)**.

	Hg	Cd
zona A	0,012	0,013
zona B	0,398	0,622
zona C	0,361	0,767

p.s.: peso seco

En la tabla 33, tomando como referencia las tablas 17 y 20, se recopilaron las concentraciones promedio de metales en sedimentos superficiales según las zonas a estudio. Así disponemos, en una única tabla de los valores de contaminantes que fueron obtenidos en publicaciones para mostrar el estado de la ría hasta el 2008.

	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	Fe
Zona A	0,012	0,013	50	28,33	89,17	29333,33
Zona B	0,398	0,622	79,83	47,50	126,67	28666,67
Zona C	0,361	0,767	71,25	47,50	112,50	30750,00

3.4.- Vías de entrada de contaminantes

La llegada de contaminantes al mar y por consiguiente a las rías y costas, se produce por tres vías principales [19]:

- a) Aportes terrestres de metales a través del agua fluvial (ríos, arroyos, escorrentías, filtraciones, vertidos directos de alcantarillas y emisarios submarinos), vertidos industriales y aguas residuales urbanas.
- b) La atmósfera es una importante vía de entrada en el mar de determinados compuestos orgánicos tales como DDTs, PAHs, y de metales como es el caso del Hg o el Pb.
- c) El propio mar es una vía de contaminación, debido al transporte marítimo, limpieza de sentinas, accidentes de petroleros, etc.

Por otra parte las entradas de metal al medio marino pueden ser directas o indirectas [26]:

- Los aportes directos provienen de las aguas residuales urbanas, transporte marítimo, de los desechos industriales (metálicos, químicos y construcción) y de la producción y reciclaje de metales.
- Los aportes indirectos provienen de la atmósfera y de los ríos como carga disuelta o suspendida. La mayoría de los aportes consisten en un grupo de oligoelementos o metales pesados (As, Cd, Cu, Co, Fe, Mn, Pb y Zn, entre otros). Una vez que los oligoelementos lleguen al medio marino, van a ser distribuidos y/o asimilados por los diferentes compartimentos, así podrán ser asociados a compuestos orgánicos e inorgánicos en agua (materia disuelta o particulada), ingerido o filtrado por organismos y/o acumulado en el fondo por sedimentos.

A continuación se resumen y engloban según las vías de entrada principales de contaminantes, los factores que influyen significativamente, en la acumulación de metales pesados en las rías.

Aportes antropogénicos

Las zonas costeras suelen tener una mayor presencia en metales traza que los océanos, debido al flujo natural desde los ríos o por vertidos antropogénicos [19].

Los diferentes aportes antropogénicos de los metales al medio marino provocan cambios en la composición de los sedimentos. Siendo la acuicultura la que representa el impacto humano más significativo en los últimos 20 años, ya que ha cambiado la naturaleza de la sedimentación en algunas partes de las rías. Destacando los mejillones que se alimentan de los filtros han llevado a un aumento alarmante en la producción

biológica de sedimentos, cambios en el tipo de sedimento y mayores tasas de sedimentación [26][27].

En los últimos 10 años, la construcción de hoteles, zonas urbanas y de recreación también ha producido cambios en los procesos sedimentarios costeros. Sin embargo, los desechos industriales que llegan al mar a través de la precipitación atmosférica y el vertido de residuos urbanos y rurales es el principal responsable de la entrada de metales traza en el medio marino que posteriormente se incorporan a los sedimentos [27].

Existen evidencias de que el suministro de sedimentos a la ría de Vigo ha sido recientemente alterado por factores antropogénicos como el uso de la tierra, las actividades agrícolas e industriales [27].

Aportes terrestres y atmosféricos

La ría de Vigo recibe aportes terrestres de metales a través del agua fluvial, vertidos industriales y aguas residuales urbanas. El destino final de los metales traza es su exportación al océano, incorporación al plancton y cadena trófica o sedimentación dentro de la ría [19].

En la interfase entre el medio marino (salino) y el medio fluvial (incluyendo escorrentías, emisarios, vertidos directos, etc.) en las zonas estuáricas se retienen una buena parte de los contaminantes transportados desde tierra: precipitan sustancias disueltas, el material en suspensión puede sedimentar y las partículas de pequeño tamaño pueden agregarse por floculación. En estas zonas, llamadas de mezcla, la contaminación suele ser, comparativamente, más elevada que en otras [19].

La cuenca hidrográfica de la ría de Vigo cubre un área de 578 km², de los cuales el 75% descarga agua dulce hacia el interior de la ría, es decir, la entrada de San Simón (zona C), este sistema fluvial está compuesto por sistemas fluviales principales (río Oitaven, Alvedosa y Lagares), pequeños ríos y arroyos a lo largo de la costa (figura 14). La mayor contribución es el río Oitaven, con un caudal promedio mensual que oscila entre 1,8 m³ en agosto y 55,5 m³ en febrero, constituyendo aproximadamente el 57,3% del total de las cuencas hidrográficas y por tanto la principal fuente de agua dulce en la ría. Por otra parte la principal fuente sedimentaria es el río Alvedosa, que drena una cuenca dedicada principalmente a la agricultura. A pesar del bajo caudal de los ríos secundarios (caudal promedio anual inferior a 4 m³), es importante destacar que el río Lagares juega un papel importante en el aporte de metales a la ría, debido a que proviene de escorrentías y vertidos de la ciudad de Vigo, pero su aporte es a la zona más exterior de la ría. Estos ríos no transportan grandes cargas de sedimentos suspendidos, pero sí son la principal fuente de agua dulce en la ría [25].

Ricardo Prego (2008), en un estudio del ciclo biogeoquímico de los metales para un sistema costero como es la ría de Vigo, cuantificó los flujos anuales de metales a través de las fronteras ambientales que posee la ría, siendo éstas, frontera continental (ríos y depuradoras), atmosférica (lluvia), oceánica (agua que penetra desde el océano), estuárica (a través del estrecho de Rande) y bentónica (flujos sedimento-agua y tasas de sedimentación), cuyos rangos se muestran en la tabla 34 [19].

Zona Ría	Zn [nM]	Cd [nM]	Fe [nM]	Pb [nM]	Cu [nM]	Ni [nM]	Hg [nM]
Ríos Oitavén y Alvedosa	3 – 60	0,1 – 0,9	100 – 450	0,7 – 2,5	1 – 11	0,7 – 2,2	
San Simón		0,03 – 0,1	40 – 160		2,0 – 4,0	1,5 – 3,2	0,04 – 0,06
Río Lagares			1700		75		
Media y externa	4,8 ± 2,2	0,07 ± 0,01	24 ± 20	0,7 ± 0,3	4,6 ± 1,9	2,5 ± 1,3	

En la tabla 35, se muestran las concentraciones promedio de metales disueltos en aguas en la Ría de Vigo. Dichos valores se obtuvieron del promedio de los rangos de concentraciones que se detallan en la tabla 34.

Zona Ría	Hg [µg/l]	Cd [µg/l]	Pb [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]
Ríos Oitavén y Alvedosa (Zona C)		0,101	0,518	0,699	3,923
San Simón (Zona C)	0,012	0,011		0,254	
Río Lagares (Zona A)				4,766	
Masas atómicas: Hg (200,59); Cd (112,414); Pb (207,20); Cu (63,546); Zn (65,38)					

Como puede apreciarse en la tabla 35, en dicho estudio se determinó que el intercambio de metales ría-océano en la ría de Vigo presenta cuatro tipos diferentes de comportamiento según el metal [19]:

- Zn, Fe y Cu, con una exportación neta al océano del metal disuelto.
- Cd con balance nulo, esto es, sus flujos saliente y entrante son semejantes.
- Pb donde la exportación neta es de metal disuelto y también de particulado.

Aportes por tráfico marítimo

La contaminación que se origina durante las diversas actividades marítimas (transporte marítimo, operaciones de carga y descarga, lastrado y deslastrado, operaciones de bunkering, actividades de productos pesqueros, control de mercancías, mantenimiento, etc.), son principalmente debidas a emisiones de motores, calderas, incineración de basuras, gases de los sistemas de enfriamiento y/o sistemas contraincendios, vertidos y/o descargas de sentinas, aceites, hidrocarburos, baldeos, aguas grises, basuras, introducción de especies invasoras en las aguas de lastre, sistemas de protección antiincrustantes y anticorrosivos, el desguace y reciclaje

incorrecto, entre otros. Todas estas actividades tienen un gran impacto en el medio ambiente y en la salud.

El puerto de Vigo es una de las zonas de la ría con más actividad industrial y tráfico. Estando situado en la encrucijada de las principales rutas de transporte marítimo internacional entre Europa, América y Asia, desarrollando actividades de carga y descarga, productos pesqueros y mercancía general diversa. Además, cuenta con astilleros para la construcción y reparación de barcos y con líneas regulares y de cruceros. A consecuencia de ello no son raros los casos de vaciado de sentinas, vertidos de aceites y de pinturas “antifouling” en el interior de la ría. Afortunadamente desde hace algunos años la vigilancia ha reducido considerablemente este tipo de hechos cerca y dentro de las Islas Cíes [19].

De todas formas, la intensa actividad naval, sumada a la industrial y urbana, genera un importante aporte de sustancias contaminantes, sometiendo a algunas especies, sobre todo sedentarias, a una contaminación basal por hidrocarburos y metales.

Explotación en la ría de Vigo - Artes de pesca

A continuación se hará una relación de las principales artes de pesca que operan en la ría de Vigo, enumerando las principales zonas donde faenan.

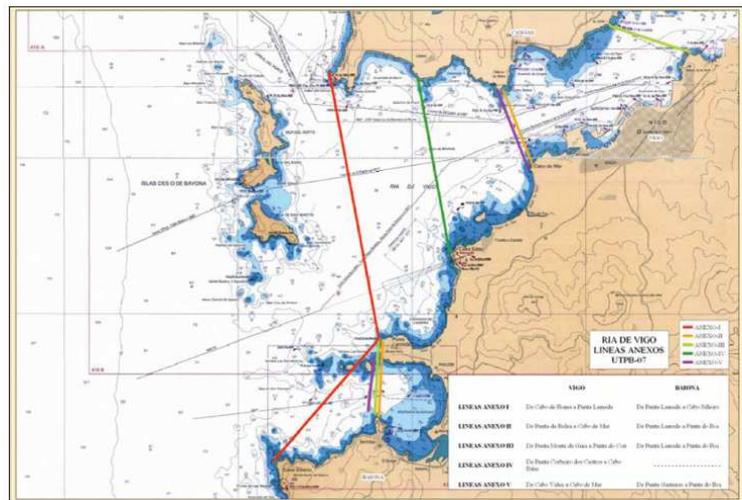


Figura 15 – Vedas espaciales (líneas de delimitación de Zonas o Anexos) [19].

La flota pesquera de Galicia es la más numerosa e importante de toda España, representando un 60% del conjunto de la flota española. La flota gallega de pesca pertenece al censo de artes menores que desarrolla labores de pesca de bajura o artesanal y marisqueo en las rías y costas gallegas.

En las tabla 36 y 37, se representa el registro de Buques Pesqueros da Comunidad Autónoma de Galicia en el 2007 y 2017. Como resumen, en diez años se

aprecia una reducción del total de la flota de un 16,15% pesquera de Galicia, representando la pesca de altura la más afectada con un 52,82% de reducción en el número de embarcaciones. Sin embargo, se aprecia un aumento de un 20,38% de embarcaciones dedicadas a acuicultura y/o auxiliares. En cuanto al registro de buques en caladero nacional, se aprecia una reducción de un 14,96% en diez años.

En la ría de Vigo hay censadas 652 embarcaciones de artes menores de 3 a 16 m de eslora (2007), que representa un 12% de la flota total y el 14% de la flota de artes menores. Los principales puertos donde tienen su base estas embarcaciones son, Cangas, Moaña, Redondela y Baiona, que representan en conjunto el 83% de la flota de artes menores de toda la ría.

La flota de cerco de la ría de Vigo, que con 35 embarcaciones (20% del censo de cerco, 2007), no desarrolla habitualmente su actividad en el interior de la ría.

Se observa que del total de barcos registrados en la Comunidad Autónoma de Galicia, el mayor número se dedica a caladero nacional, concretamente se reparte entre artes menores y embarcaciones dedicados a acuicultura/auxiliares. Por lo que la actividad económica de las rías por pesca de bajura y actividades acuícolas, son uno de los pilares importantes de la zona.

Tabla 36 – Registro de Buques Pesqueros de la Comunidad Autónoma de Galicia.							
Datos a 26/03/2007 [30]							
Descripción			Nº Barcos	TRB	GT	Potencia [CV]	Potencia [kW]
Pesquería Internacional (Gran Altura)	Arrastre	Bacaladeros	7	4.962	-	17.324	-
		Congeladores	24	14.527	-	38.213	-
		NAFO Congeladores	22	14.934	-	34.423	-
	Cerco		3	3	-	5.565	-
	Palangre Superficie		75	75	-	13.384	-
Pesquería Comunitaria (Altura)	Palangre Fondo	NEAFC Palangre Fondo	55	10.440	-	34.827	-
		NEAFC < 100 TRBs	11	806	-	3.662	-
	Arrastre	NEAFC Arrastre	69	13.415	-	40.373	-
		Portugal	7	1.025	-	3.049	-
Caladero Nacional (Cantábrico/Noroeste)	Arrastre		107	107	-	15.035	-
	Artes Menores		4.585	4.585	-	10.961	-
	Cerco		175	175	-	5.086	-
	Palangre Fondo		30	30	-	1.132	-
	Palangre Superficie		69	69	-	8.827	-
	Enmalle	Rascos	3	67	-	440	-
		Volantas	32	942	-	5.505	-
Totales			5.274	121.109	-	5.274	-
Buques dedicados a acuicultura/auxiliares			1.016			-	

Tabla 37 – Registro de Buques Pesqueros de la Comunidad Autónoma de Galicia.							
Datos a 01/07/2017 [30]							
Descripción			Nº Barcos	TRB	GT	Potencia [CV]	Potencia [kW]
Pesquería Internacional (Gran Altura)	Arrastre	Bacaladeros	2	1.856,03	3.955,00	6.074,00	4.466,82
		Congeladores	16	14.029,77	21.438,35	33.176,50	24.398,00
		NAFO Congeladores	15	11.049,48	18.349,34	23.937,60	17.603,71
	Cercos		3	5.565,30	8.002,00	13.525,10	9.946,36
	Palangre Superficie		66	14.360,16	25.498,12	44.767,17	32.921,78
Pesquería Comunitaria (Altura)	Palangre Fondo	NEAFC Palangre Fondo	38	6.089,57	11.048,81	22.282,92	16.386,86
		NEAFC < 100 TRBs	5	406,08	786,44	1.705,00	1.253,86
	Arrastre	NEAFC Arrastre	21	4.408,85	6.749,82	12.843,89	9.445,40
		Portugal	3	465,36	693,94	1.312,00	964,84
Caladero Nacional (Cantábrico/Noroeste)	Arrastre		66	9.424,76	15.072,90	30.168,01	22.185,55
	Artes Menores		3.928	9.454,87	8.732,08	113.169,22	83.224,64
	Cercos		149	4.701,67	6.044,62	31.904,96	23.462,91
	Palangre Fondo		26	858,78	1.380,45	4.718,42	3.469,93
	Palangre Superficie		52	6.263,32	11.370,93	21.638,23	15.912,75
	Enmalle	Rascos	4	113,87	122,86	550,00	404,47
		Volantas	28	994,58	1.786,70	5.586,99	4.108,67
Totales			4.422	90.42,45	141.032,36	367.360,01	270.156,6
Buques dedicados a acuicultura/auxiliares			1.276				

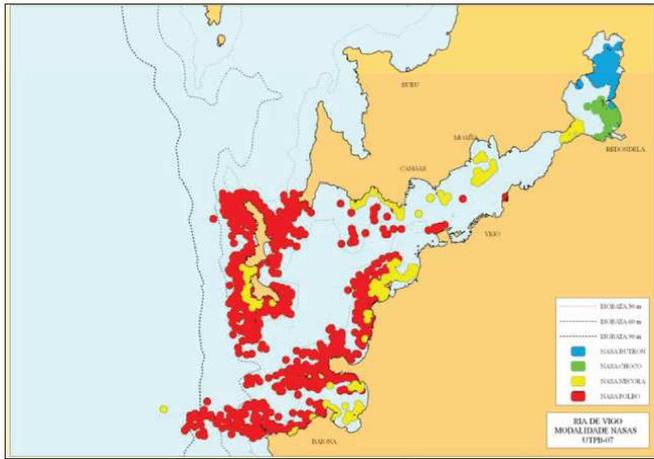


Figura 16 – Zonas habituales de trabajo para la modalidad de artes de trampa (butrones y nasas) [19].

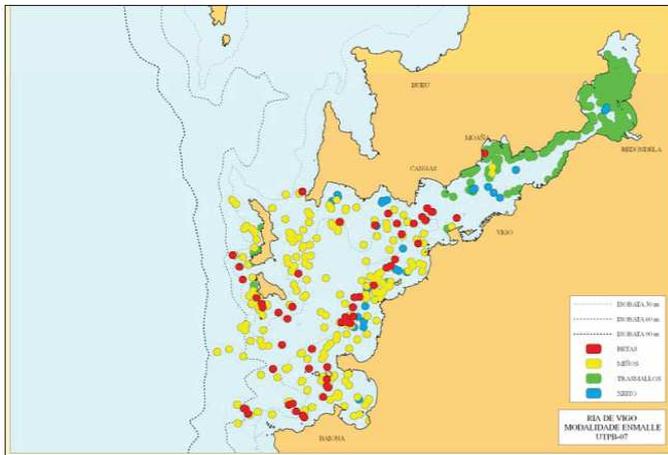


Figura 17 – Zonas habituales de trabajo para la modalidad de enmalle (trasmallos, niños, xeito y betas) [19].

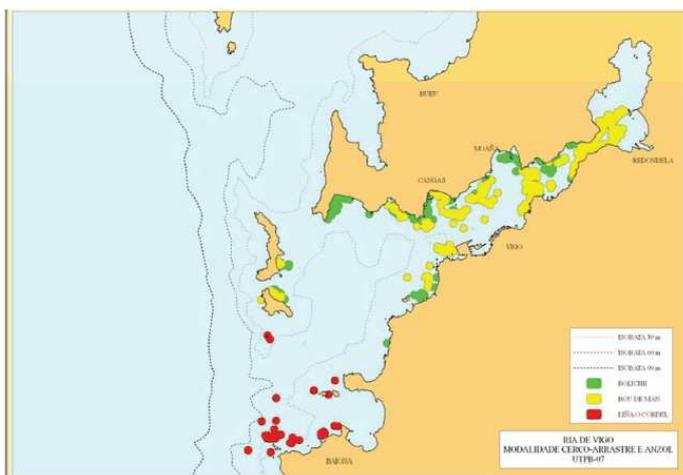


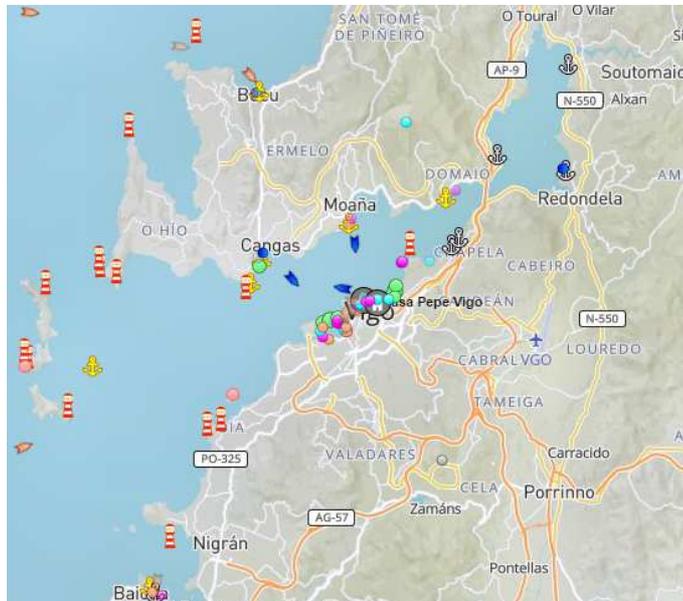
Figura 18 – Zonas habituales de trabajo para la modalidad de cerco-arrastre y artes de anzuelo [19].

Tabla 38 – Porcentaje de la distribución de la actividad pesquera según zonas de la ría de Vigo [34]

	TOTAL	% Total	Nasas	% Nasas	Enmalle	% Enmalle	Arrastre	% Arrastre
Zona A	290	71,25	208	56,14	60	26,89	50	30,19
Zona B	63	15,48	19	1,11	38	3,70	43	5,64
Zona C	54	13,27	37	1,86	61	5,09	25	2,81
	407	100,00	264	59,11	159	35,68	118	38,64

Tráfico marítimo de la ría de Vigo

A continuación se muestran gráficas del tráfico marítimo en períodos de 7 y 14 días en los diferentes puertos de la ría. Mediante estos gráficos se calculó el número promedio diario de buques en cada puerto, obteniendo el número y tipo de buque por zona que se muestran en las tablas 39, 40 y 41.



-  Puertos
-  Fondeaderos
-  Luces y Faros
-  Estaciones

Figura 19 – Detalle del tráfico marítimo en la ría de Vigo [31].

Tráfico marítimo de los puertos en la Zona A

Fondeadero de las Cíes

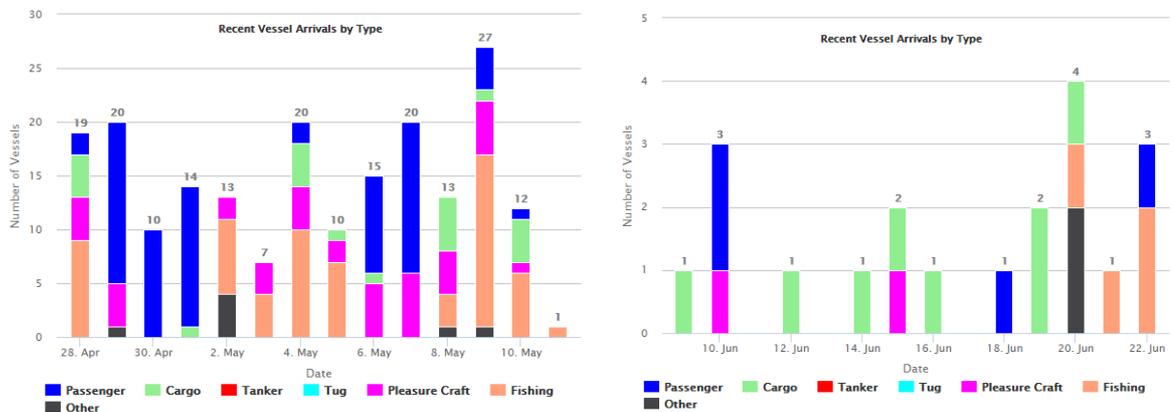


Figura 20 – Llegadas recientes de buques por tipo en el fondeadero de las Cíes [31].

Tabla 39 – Tráfico marítimo en la zona A [34]								
Datos del puerto					Total Barcos diarios			
	Eslo máx.	Calad máx.	Amarres	Promedio diario	Náutica deportiva	Pasaje	Pesc a	Mercantes
Fondeadero Illas Cíes	-	-	-	9,83*	2	3,5	3,5	0,83
Porto Darbo	-	-	-	-	-	-	-	-
$* \frac{14,36 \text{ barcos/día} * 245 \text{ días} + 1,33 \text{ barcos/día} * 120 \text{ días}}{365 \text{ días}} = 9,83 \text{ barcos/día}$								

En las gráficas de la figura 20, se observa que en el período otoño-invierno-primavera el promedio de barcos diarios es entre 0,5 – 1, predominando del tipo pesca, náutica deportiva y pasaje. Sin embargo en período estival el promedio de barcos diarios es entre 1 – 2, predominando del tipo náutica deportiva, pasaje y carga. Por lo que se estiman unos **1,33 barcos/día** entre los meses de junio a octubre y **14,36 barcos/día** el resto del año.

El puerto Darbo no presenta registro de barcos y posiblemente sea un fondeadero para náutica deportiva.

El promedio diario se calcula de las estimaciones de barcos por día, y el total de barcos diarios son promedios según la figura 20.

Tráfico marítimo de los puertos en la Zona B

Puerto de Cangas

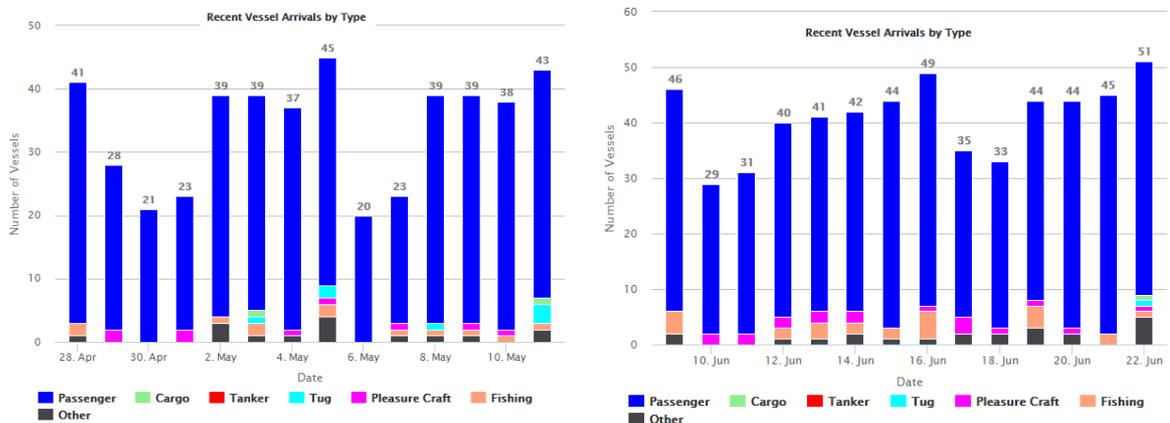


Figura 21 – Llegadas recientes de buques por tipo en el puerto de Cangas [31].

Puerto de Moaña

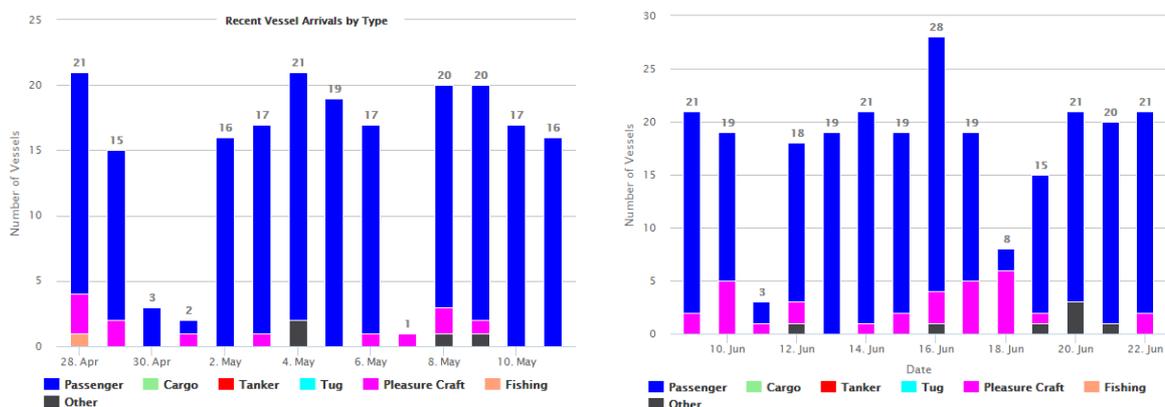


Figura 22 – Llegadas recientes de buques por tipo en el puerto de Moaña [31].

Puerto de Vigo

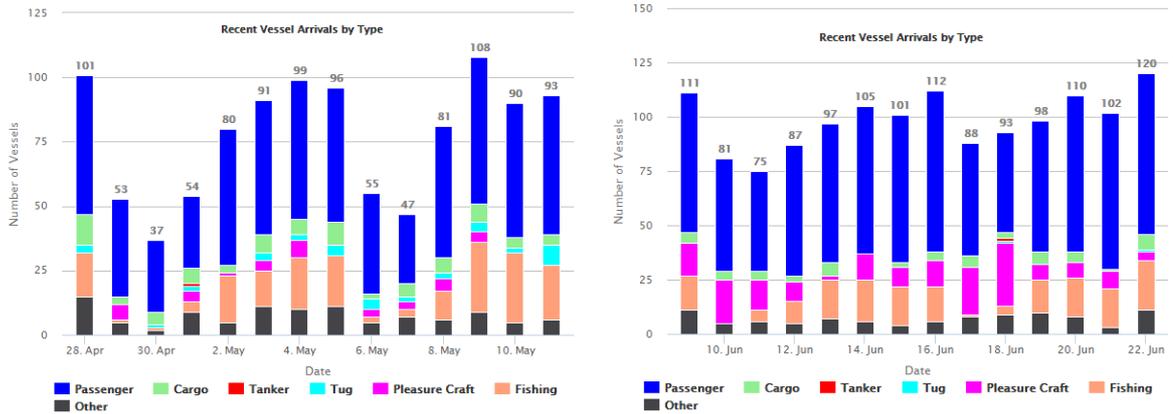


Figura 23 – Llegadas recientes de buques por tipo en el puerto de Vigo [31].

	Eslora máx.	Calado máx.	Amarres	Promedio diario	Náutica deportiva [70% ocupación]	Pasaje	Pesca	Mercantes
C.N. Rodeiro Cangas	0	-	293	37,45 ¹ 178,86 ²	178,86	34,24 ¹	3,21 ¹	-
P.D. Moaña	16	2,5	357	17,75 ¹ 237,48 ²	237,48	16,54 ¹	1,21 ¹	-
Porto Vigo	-	-	-	88,04 ¹	6	54,10 ¹	19,29 ¹	8,65 ¹
C.N. Liceo de Bouzas	15	4	400	280	280	-	-	-
Puerto Dávila Sport	80	-	148	103,6	103,6	-	-	-
Marina Punta Lagoa		-	326	228,2	228,2	-	-	-

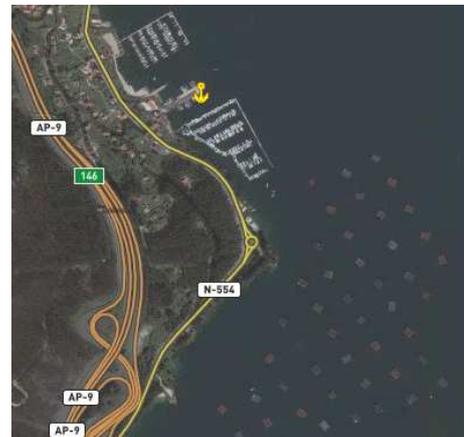
¹ Valores obtenidos del promedio de los datos de la figura 21, 22 y 23 respectivamente.
² Valores obtenidos descontando el valor 1 y el 70% de ocupación.

Tráfico marítimo puertos en la Zona C

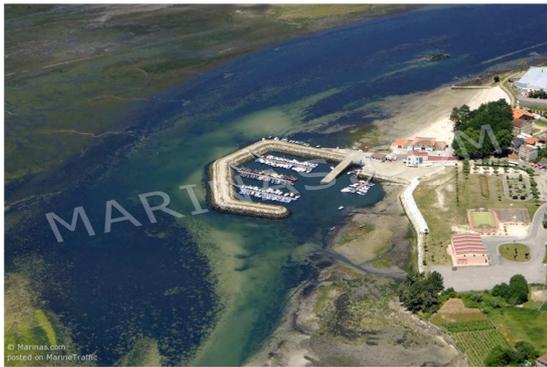
Puerto Domaio



Puerto de San Adrián



Puerto de Arcade



Puerto de Redondela



Puerto de Círculo Cultural



Puerto de Albatros



Figura 24 – Vistas de los diferentes puertos deportivos correspondientes a la zona C [31].

	Eslora máx.	Calado máx.	Amarres	Promedio diario [70% ocupación]	Náutica deportiva	Pasaje	Pesca
Atella – Domaio	15	8	210	168	168	-	-
Porto San Adrian	18	-	205	164	164	-	-
Porto Arcade	-	-	90	72	72	-	-
Porto Redondela	-	-	220	176	176	-	-
Porto Albatros	-	-	150	120	120	-	-
Círculo Cultural Recreativo Chapela	-	-	150	120	120	-	-

En la tabla 42 se resume el promedio de barcos diarios en las diferentes zonas de la ría de Vigo.

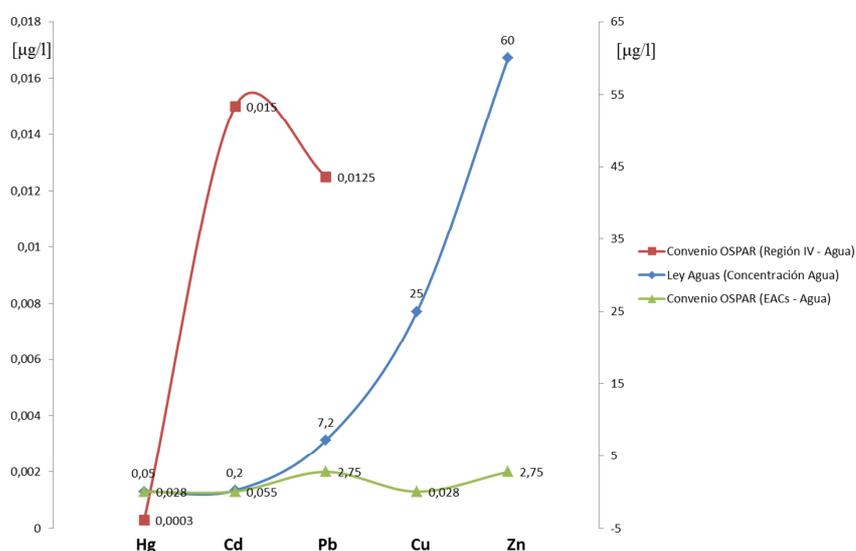
	Promedio barcos diarios	TOTAL BARCOS				
		Náutica Deportiva	PASAJE	PESCA	MERCANTES	%Total
zona A	9,83	2	3,5	3,5	0,83	0,49
zona B	1171,38	1034,14	104,88	23,71	8,65	58,53
zona C	820	820	-	-	-	40,98
Total	2001,21	1856,14	108,38	27,21	9,48	
		92,75%	5,42%	1,36%	0,47%	100

4 – RESULTADOS

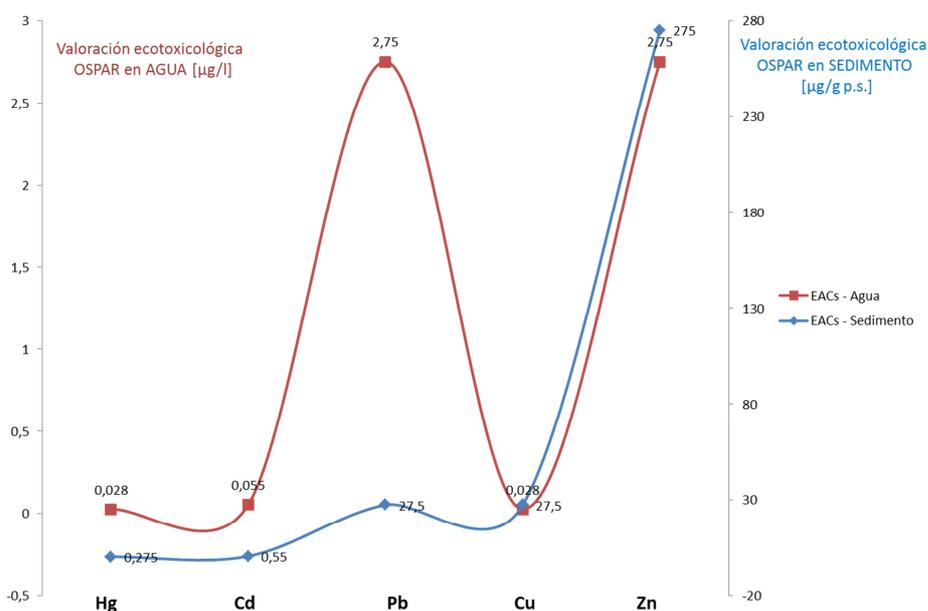
Representación gráfica de los Valores LÍMITE de CONTAMINANTES

En la gráfica 1, se representaron las concentraciones medias de contaminantes en agua según la Ley de aguas de las Rías de Galicia (tabla 32) y el Convenio OSPAR (tabla 32). En dicha gráfica se observa claramente que los parámetros del Convenio OSPAR son más restrictivos que los de la Ley de Aguas de las Rías de Galicia. Por otra parte, comparando las concentraciones en agua según la Región IV (Atlántico Nordeste) y EACs, el Convenio OSPAR propone que los valores para los contaminantes (Hg, Cd y Pb) sean más bajos para la región IV y sin superar la valoración ecotoxicológica.

Gráfica 1 – Concentración en agua de metales según parámetros de referencia [34]



Gráfica 2 – Concentraciones ecotoxicológicas de sustancias en agua y sedimentos, según Convenio OSPAR [34]



En la gráfica 2, se representaron los límites ecotoxicológicos según el Convenio OSPAR de varios contaminantes en agua y sedimentos (tabla 32). Como puede observarse el Convenio OSPAR, no sólo contemplan el contenido en agua de contaminantes sino las concentraciones límites en mejillón y sedimentos, siendo estos dos indicadores más precisos de la realidad de contaminantes en la zona a valorar.

Para la determinación de si la ría de Vigo está contaminada por aquellos metales que forman parte de la contaminación de los ánodos, se tendrán en cuenta los valores medios de dichos contaminantes en sedimentos, que propone el Convenio OSPAR recogidos en la tabla 32 y representados en la gráfica 2.

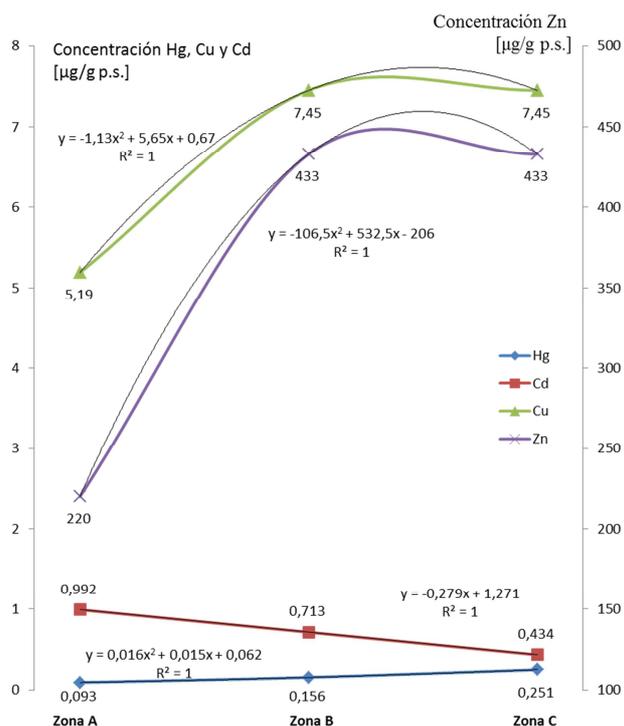
Representación de Metales pesados en SERES VIVOS

En la gráfica 3, se representaron las concentraciones promedio de contaminantes acumulados en mejillón silvestre, según las zonas a estudio (tabla 15).

Gráfica 3 – Concentraciones promedio de metales en mejillón silvestre [34]

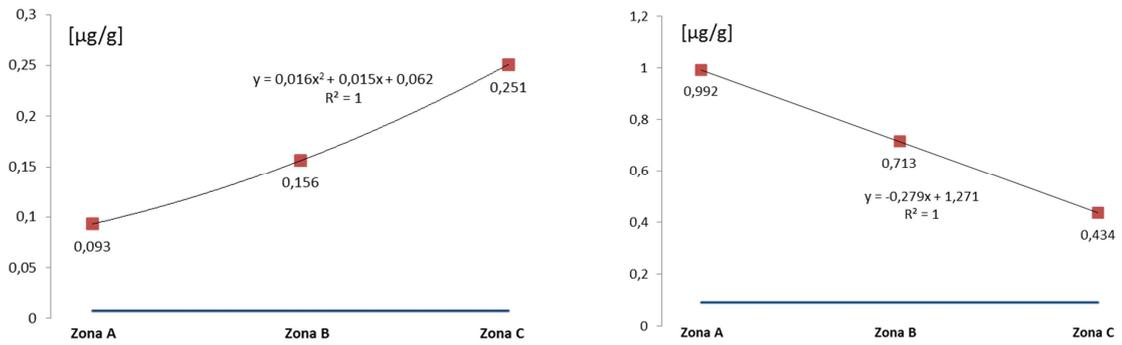
Puede apreciarse que las líneas de tendencia del Cu, Zn y Hg son polinómicas de orden dos, cuya pendiente positiva advierte que las zona C y B son las más contaminadas por estos metales.

Sin embargo el Cd tiene una tendencia lineal y con pendiente negativa, siendo la zona A la más afectada, posiblemente por el afloramiento existente en la plataforma continental.



En la gráfica 4, se representaron las concentraciones del Hg y del Cd presentes en mejillón silvestre así como el valor de referencia según el Convenio OSPAR. Se aprecia claramente que los valores de dichos metales presentes en los seres vivos tomados como bioindicadores son muy superiores al Hg (referencia 0,0075 µg/g) y para el Cd (0,09 µg/g), por lo que se puede afirmar que hay una contaminación por dichos metales en la ría de Vigo.

Gráfica 4 – Concentraciones promedio en mejillón silvestre según zonas, de Hg y Cd [34]



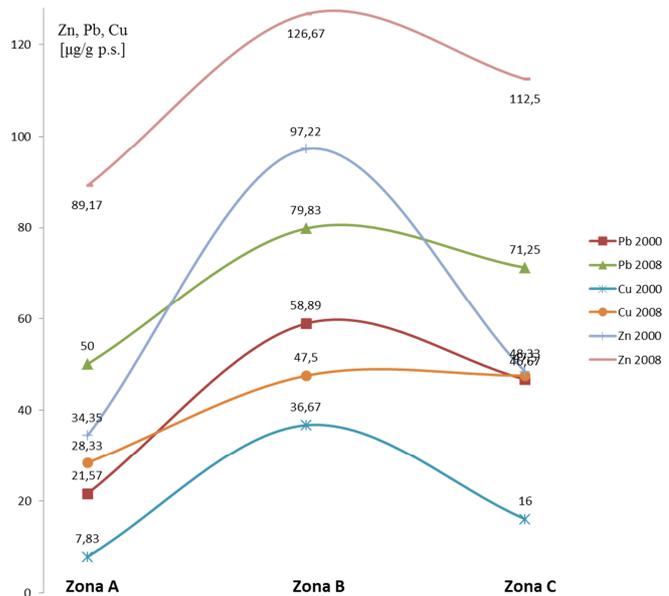
Metales pesados en SEDIMENTOS

En la gráfica 5 se representaron las concentraciones de metales en sedimentos superficiales obtenidas en 2000 (tabla 16) y en el año 2008 (tabla 33).

Se observa que en un período de unos ocho años la ría de Vigo incrementó los niveles de contaminación por metales.

En la tabla 43, se muestran los incrementos de algunos metales que tuvo lugar en cada zona de la ría del 2000 al 2008.

Gráfica 5 – Concentración promedio de metales en sedimentos superficiales en 2000 y 2008 [34]

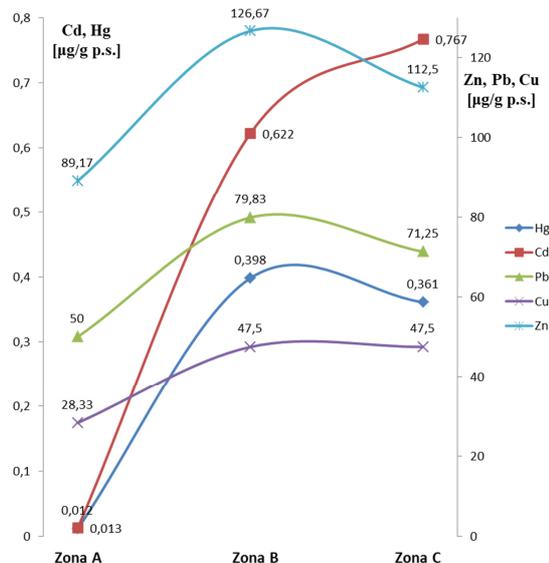


Se advierte que los mayores porcentajes de incremento de las concentraciones para Pb, Cu y Zn se dan en la zona más exterior de la ría.

	Pb	Cu	Zn
Zona A	1,32	2,62	1,60
Zona B	0,36	0,30	0,30
Zona C	0,53	1,97	1,33

En la gráfica 6 se representaron las concentraciones promedio de determinados metales presentes en sedimentos superficiales, según zona de la ría (tabla 33). Se aprecia como afirman diversas investigaciones que las concentraciones altas de metales pesados es más elevada en la zona central de la ría (zona B), debido a la actividad industrial, tráfico marítimo, vertidos continentales, etc. También en la zona C, se aprecian elevados valores de metales pesados.

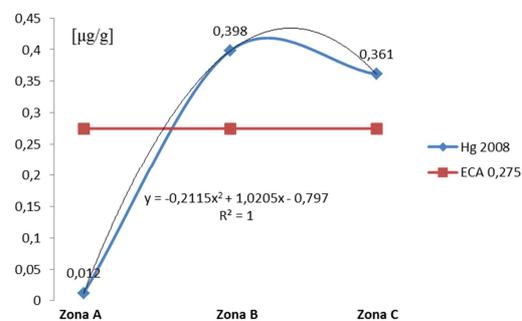
Gráfica 6 – Concentración promedio de metales en sedimentos superficiales en 2008 [34]



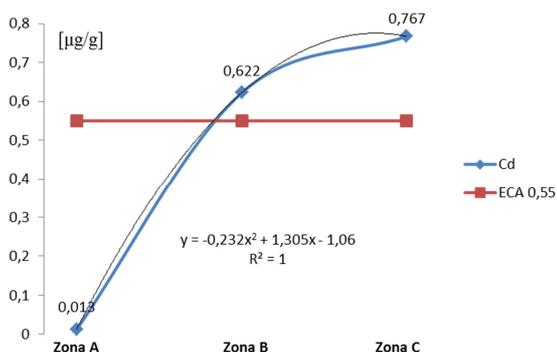
En las gráficas 7, 8, 9, 10, y 11, se representaron para determinados contaminantes su concentración media presente en sedimentos y el límite ecotoxicológico propuesto por el Convenio OSPAR. No es posible realizar una comparativa de las concentraciones en sedimentos de contaminantes presentes en la ría con valores límite de la Ley de Aguas de las Rías Gallegas, ya que la legislación no lo contempla.

Para todos los contaminantes, se observa que las concentraciones en las zonas B y C, superan los límites EACs propuestos, excepto para el zinc. Éste último oligoelemento, aún con el rango de referencia (tabla 21, 191µg/g), su concentración está dentro del límite EAC propuesto, pero se observa un incremento de este metal presente en la ría.

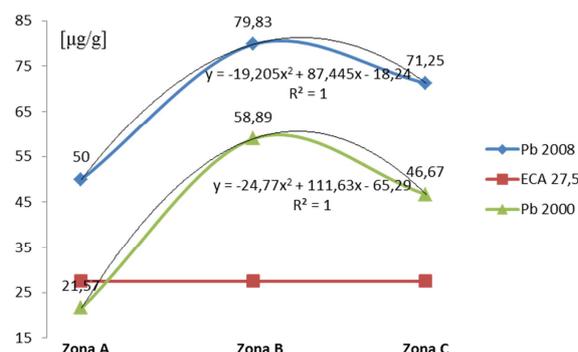
Gráfica 7 – Concentración promedio de Hg en sedimentos superficiales [34]

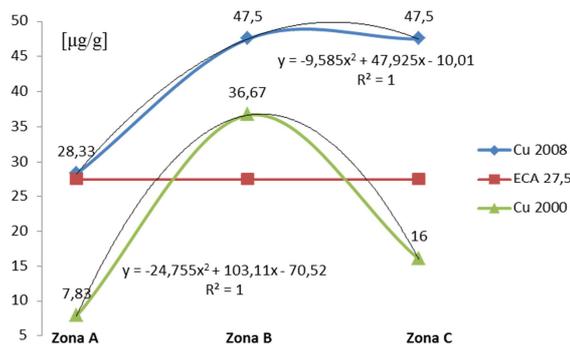
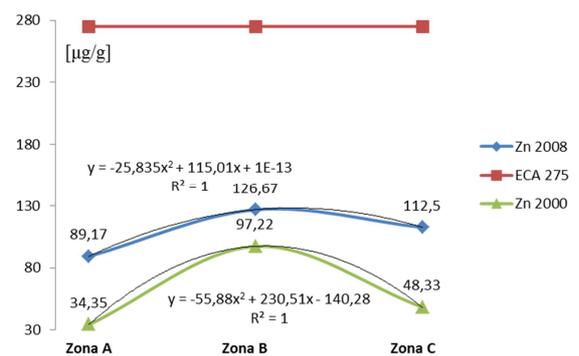


Gráfica 8 – Concentración promedio de Cd en sedimentos superficiales [34]



Gráfica 9 – Concentración promedio de Pb en sedimentos superficiales [34]



Gráfica 10 – Concentración promedio de Cu en sedimentos superficiales [34]**Gráfica 11 – Concentración promedio de Zn en sedimentos superficiales [34]**

Podemos concluir que según los datos publicados en varios estudios, la ría de Vigo está moderadamente contaminada para algunos metales en la zona más exterior y ligeramente contaminada por la presencia de determinados metales pesados en zonas media e interior de la ría (zona B y C). También se aprecia que en un período de 8 años la tasa de contaminación aumentó considerablemente.

Metales pesados en VERTIDOS a la RÍA de VIGO

A continuación se muestran las concentraciones de metal vertidas por año en cada zona de la ría de Vigo. Los valores representan una aproximación, ya que el número de buques en cada zona es un promedio de publicaciones del tráfico marítimo en la zona para período concreto (tabla 42), en este caso de abril a junio, Por lo que el número y tipo de buque sigue siendo una aproximación que se ve influenciada, por períodos de explotaciones de las distintas artes de pesca y actividades como la turística, deportiva, etc.

Es importante destacar que se eligió un tipo de buque de cada categoría, se supone el más representativo según dimensiones y zona. Las concentraciones vertidas por año y tipo de buque se recogen de las tablas 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28 y 29.

En la tabla 44, se obtuvo el aporte de cada componente por zona y teniendo en cuenta que en todos los barcos se instalan exclusivamente ánodos de zinc.

En la tabla 45, se muestran los aportes de metales a las diferentes zonas teniendo en cuenta la instalación de ánodos de zinc y aluminio.

Tabla 44 – Aportes anuales de componentes de ánodos de sacrificio de ZINC [34]

Material Vertido ZONA A									
% Ánodo Zn	N. Deportiva	Barco Tipo I	Pasaje	Buque tipo II	Pesca	Buque tipo IV	Mercante	Buque tipo VIII	TOTAL
	Vertido [µg/g·año·barco]	Vertido anual [µg/g]	Vertido anual [µg/g]						
0,4 Al	1,031E-09	2,062E-09	1,406E-08	4,921E-08	1,031E-07	3,609E-07	5,18E-07	4,298E-07	8,419E-07
99,39 Zn	2,561E-07	5,122E-07	3,493E-06	1,223E-05	2,561E-05	8,964E-05	1,29E-04	1,068E-04	2,092E-04
0,07 Cd	1,804E-10	3,608E-10	2,460E-09	8,610E-09	1,804E-08	6,314E-08	9,06E-08	7,521E-08	1,473E-07
0,005 Fe	1,289E-11	2,578E-11	1,757E-10	6,150E-10	1,289E-09	4,512E-09	6,47E-09	5,373E-09	1,052E-08
0,006 Pb	1,546E-11	3,092E-11	2,109E-10	7,382E-10	1,546E-09	5,411E-09	7,77E-09	6,447E-09	1,263E-08
0,005 Cu	1,289E-11	2,578E-11	1,757E-10	6,150E-10	1,289E-09	4,512E-09	6,47E-09	5,373E-09	1,052E-08
0,125 Si	3,222E-10	6,444E-10	4,393E-09	1,538E-08	3,222E-08	1,128E-07	1,62E-07	1,343E-07	2,631E-07
	2,577E-07	5,153E-07	3,514E-06	1,230E-05	2,577E-05	9,019E-05	1,30E-04	1,075E-04	2,105E-04

Material Vertido ZONA B									
% Ánodo Zn	N. Deportiva	B. Tipo I	Pasaje	B. Tipo VII	Pesca	B. Tipo IV	Mercante	B. Tipo VI	TOTAL
	Vertido [µg/g·año·barco]	Vertido anual [µg/g]	Vertido anual [µg/g]						
0,4 Al	1,031E-09	1,066E-06	1,206E-06	1,265E-04	1,031E-07	2,445E-06	5,088E-07	4,401E-06	1,344E-04
99,39 Zn	2,561E-07	2,648E-04	2,996E-04	3,142E-02	2,561E-05	6,072E-04	1,264E-04	1,093E-03	3,339E-02
0,07 Cd	1,804E-10	1,866E-07	2,110E-07	2,213E-05	1,804E-08	4,277E-07	8,904E-08	7,702E-07	2,351E-05
0,005 Fe	1,289E-11	1,333E-08	1,507E-08	1,581E-06	1,289E-09	3,056E-08	6,360E-09	5,501E-08	1,679E-06
0,006 Pb	1,546E-11	1,599E-08	1,808E-08	1,896E-06	1,546E-09	3,666E-08	7,632E-09	6,602E-08	2,015E-06
0,005 Cu	1,289E-11	1,333E-08	1,507E-08	1,581E-06	1,289E-09	3,056E-08	6,360E-09	5,501E-08	1,679E-06
0,125 Si	3,222E-10	3,332E-07	3,767E-07	3,951E-05	3,222E-08	7,639E-07	1,590E-07	1,375E-06	4,198E-05
	2,577E-07	2,665E-04	3,014E-04	3,162E-02	2,577E-05	6,109E-04	1,272E-04	1,100E-03	3,359E-02

Material Vertido ZONA C		
% Ánodo Zn	N. Deportiva	B. Tipo I
	Vertido [µg/g·año·barco]	Vertido anual [µg/g]
0,4 Al	1,031E-09	8,454E-07
99,39 Zn	2,561E-07	2,100E-04
0,07 Cd	1,804E-10	1,479E-07
0,005 Fe	1,289E-11	1,057E-08
0,006 Pb	1,546E-11	1,268E-08
0,005 Cu	1,289E-11	1,057E-08
0,125 Si	3,222E-10	2,642E-07
	2,577E-07	2,113E-04

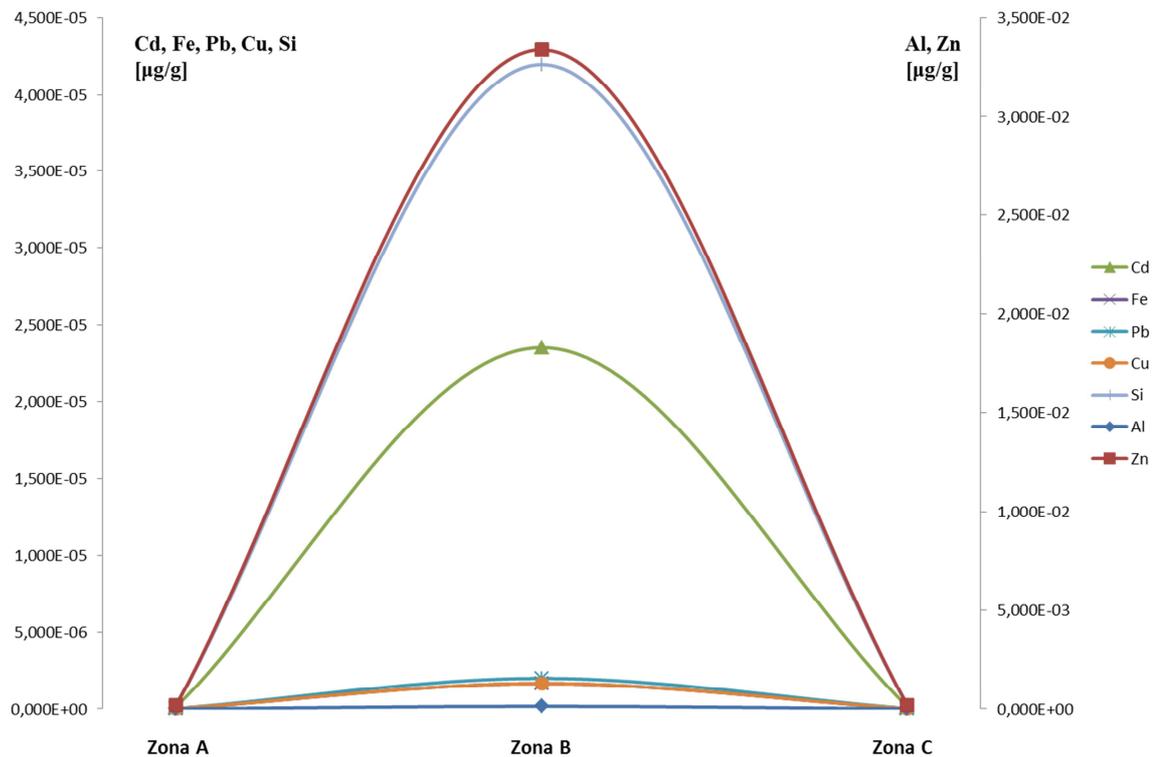
TOTAL VERTIDO ANUAL por ZONAS					
	ZONA A	ZONA B	ZONA C	kg/año	T/año
Al	8,419E-07	1,344E-04	8,454E-07	435,470	0,435
Zn	2,092E-04	3,339E-02	2,100E-04	108181,312	108,181
Cd	1,473E-07	2,351E-05	1,479E-07	76,190	0,076
Fe	1,052E-08	1,679E-06	1,057E-08	5,442	0,005
Pb	1,263E-08	2,015E-06	1,268E-08	6,529	0,007
Cu	1,052E-08	1,679E-06	1,057E-08	5,442	0,005
Si	2,631E-07	4,198E-05	2,642E-07	136,026	0,136
[µg/g·año]	2,105E-04	3,359E-02	2,113E-04	108846,410	108,846
kg/año	673,535	107496,737	676,139		
T/año	0,674	107,497	0,676		

Según los resultados de la tabla 44, se supone una tasa de corrosión de **108,846T/año** de metal que se libera de los ánodos, de las cuales la mayor cantidad se vierte la zona B (media) de la ría.

Las aportaciones más altas de metal son de zinc, aluminio, silicio y cadmio.

La zona C, es decir, la parte más interna de la ría apenas recibe vertido por parte de los ánodos, por lo que podemos suponer que las altas concentraciones por metales en dicha zona, puede tener otras fuentes de aporte a parte de los ánodos. También es importante señalar que es esta zona tiene como límite de renovación de agua el estrecho de Rande.

Gráfica 12 – Vertido promedio anual de componentes de ánodos de zinc según zona de la ría de Vigo [34]



En la gráfica 12, se muestran los vertidos anuales de contaminantes, suponiendo que todos los buques que navegan por la ría de Vigo instalan ánodos de zinc (tabla 44). Se observa que la concentración de metales vertidos para una clase de barcos y el tráfico de la zona, es mayor en zonas interiores y medias de la ría.

Tabla 45 – Aportes anuales de componentes de ánodos de sacrificio de ZINC y ALUMINIO [34]

Material Vertido ZONA A									
% Ánodo Zn	N. Deportiva	Barco Tipo I	Pasaje	Buque tipo II	Pesca	Buque tipo IV	% Ánodo Al	Mercante	Buque tipo VIII
	Vertido [µg/g·año·barco]	Vertido anual [µg/g]	Vertido [µg/g·año·barco]	Vertido anual [µg/g]	Vertido [µg/g·año·barco]	Vertido anual [µg/g]		Vertido [µg/g·año·barco]	Vertido anual [µg/g]
0,4 Al	1,031E-09	2,062E-09	1,406E-08	4,921E-08	1,031E-07	3,609E-07	94,54 Al	8,907E-05	7,393E-05
99,39 Zn	2,561E-07	5,122E-07	3,493E-06	1,223E-05	2,561E-05	8,964E-05	5 Zn	4,711E-06	3,910E-06
0,07 Cd	1,804E-10	3,608E-10	2,460E-09	8,610E-09	1,804E-08	6,314E-08	0,13 Fe	1,225E-07	1,017E-07
0,005 Fe	1,289E-11	2,578E-11	1,757E-10	6,150E-10	1,289E-09	4,512E-09	0,01 Cu	9,422E-09	7,820E-09
0,006 Pb	1,546E-11	3,092E-11	2,109E-10	7,382E-10	1,546E-09	5,411E-09	0,12 Si	1,131E-07	9,387E-08
0,005 Cu	1,289E-11	2,578E-11	1,757E-10	6,150E-10	1,289E-09	4,512E-09	0,16 Sn	1,507E-07	1,251E-07
0,125 Si	3,222E-10	6,444E-10	4,393E-09	1,538E-08	3,222E-08	1,128E-07	0,04 In	3,769E-08	3,128E-08
	2,577E-07	5,153E-07	3,514E-06	1,230E-05	2,577E-05	9,019E-05		9,422E-05	7,820E-05

Material Vertido ZONA B									
% Ánodo Zn	N. Deportiva	B. Tipo I	Pesca	B. Tipo IV	% Ánodo Al	Pasaje	Buque tipo VII	Mercante	Buque tipo VI
	Vertido [µg/g·año·barco]	Vertido anual [µg/g]	Vertido [µg/g·año·barco]	Vertido anual [µg/g]		Vertido [µg/g·año·barco]	Vertido anual [µg/g]	Vertido [µg/g·año·barco]	Vertido anual [µg/g]
0,4 Al	1,031E-09	1,066E-06	1,031E-07	2,445E-06	94,54 Al	2,056E-04	2,156E-02	3,780E-05	3,270E-04
99,39 Zn	2,561E-07	2,648E-04	2,561E-05	6,072E-04	5 Zn	1,087E-05	1,140E-03	1,999E-06	1,729E-05
0,07 Cd	1,804E-10	1,866E-07	1,804E-08	4,277E-07	0,13 Fe	2,827E-07	2,965E-05	5,198E-08	4,496E-07
0,005 Fe	1,289E-11	1,333E-08	1,289E-09	3,056E-08	0,01 Cu	2,174E-08	2,280E-06	3,999E-09	3,459E-08
0,006 Pb	1,546E-11	1,599E-08	1,546E-09	3,666E-08	0,12 Si	2,609E-07	2,736E-05	4,798E-08	4,150E-07
0,005 Cu	1,289E-11	1,333E-08	1,289E-09	3,056E-08	0,16 Sn	3,479E-07	3,649E-05	6,398E-08	5,534E-07
0,125 Si	3,222E-10	3,332E-07	3,222E-08	7,639E-07	0,04 In	8,697E-08	9,121E-06	1,599E-08	1,383E-07
	2,577E-07	2,665E-04	2,577E-05	6,109E-04		2,174E-04	2,281E-02	3,999E-05	3,459E-04

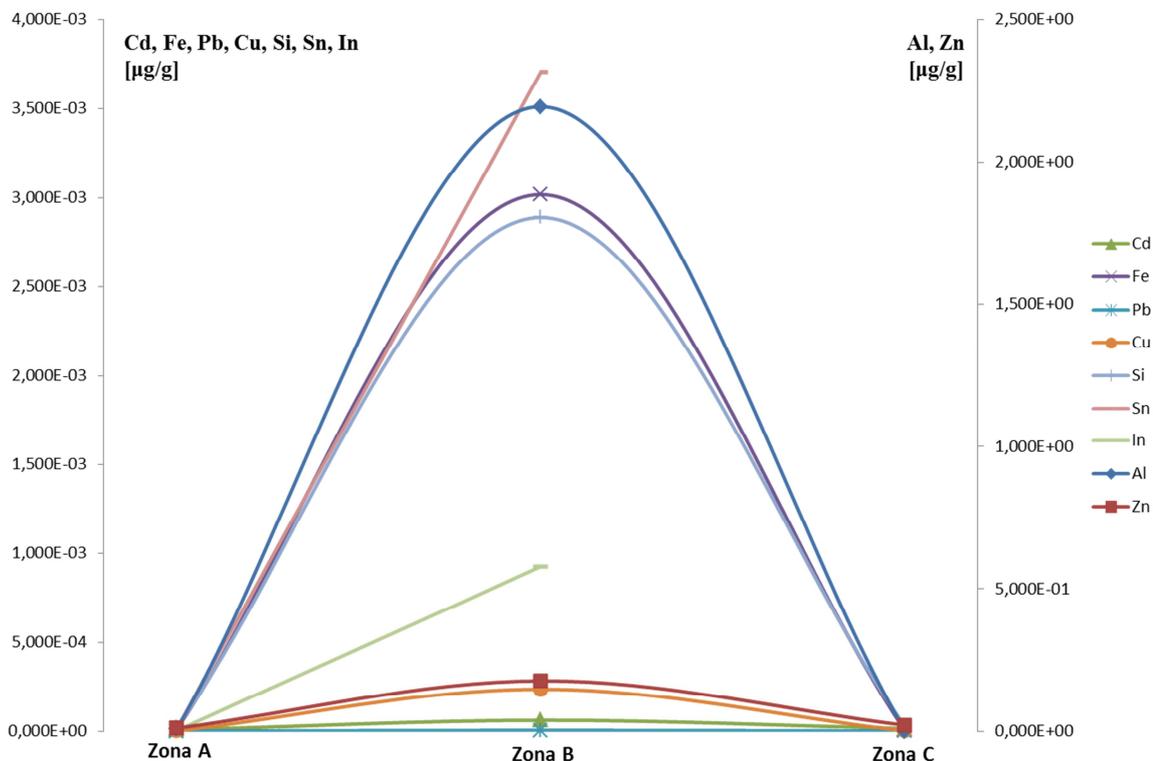
Material Vertido ZONA C		
% Ánodo Zn	N. Deportiva	B. Tipo I
	Vertido [µg/g·año·barco]	Vertido anual [µg/g]
0,4 Al	1,031E-09	8,454E-07
99,39 Zn	2,561E-07	2,100E-04
0,07 Cd	1,804E-10	1,479E-07
0,005 Fe	1,289E-11	1,057E-08
0,006 Pb	1,546E-11	1,268E-08
0,005 Cu	1,289E-11	1,057E-08
0,125 Si	3,222E-10	2,642E-07
	2,577E-07	2,113E-04

TOTAL VERTIDO ANUAL por ZONAS					
	ZONA A	ZONA B	ZONA C	kg/año	T/año
Al	7,434E-05	2,189E-02	8,454E-07	70300,782	70,301
Zn	1,063E-04	1,765E-03	2,100E-04	6658,672	6,659
Cd	7,211E-08	6,143E-07	1,479E-07	2,670	0,003
Fe	1,068E-07	3,014E-05	1,057E-08	96,834	0,097
Pb	6,180E-09	5,264E-08	1,268E-08	0,229	0,000
Cu	1,297E-08	2,359E-06	1,057E-08	7,623	0,008
Si	2,227E-07	2,888E-05	2,642E-07	93,959	0,094
Sn	1,251E-07	3,704E-05	-	118,932	0,119
In	3,128E-08	9,260E-06	-	29,731	0,030
[µg/g·año]	1,812E-04	2,377E-02	2,113E-04	77309,431	77,309
kg/año	579,841	76053,452	676,139		
T/año	0,580	76,053	0,676		

Según los resultados de la tabla 45, se supone una tasa de corrosión de **77,309T/año** de metales que se libera de los ánodos, de las cuales la mayor cantidad se vierte la zona B (media) de la ría.

Los aportes de metales mayores son de aluminio, zinc y un nuevo aleante que es el estaño, hierro y silicio.

La zona C, es decir, la parte más interna de la ría presenta la misma tasa de aporte debido a que en esta zona se supuso la presencia de embarcaciones deportivas y destinadas a labores acuícolas y suelen instalar ánodos de zinc.

Gráfica 13 – Vertido promedio anual de componentes de ánodos de zinc y aluminio [34]

En la gráfica 13, se muestran los vertidos anuales de contaminantes, suponiendo que los buques que navegan por la ría de Vigo instalan ánodos de zinc y aluminio (tabla 45).

Se observa que la concentración de metales vertidos para una clase de barcos y el tráfico de la zona, es mayor en zonas interiores y medias de la ría.

Comparando ambas gráficas (12 y 13), se observa que la cantidad de metal vertido a la ría disminuye si se utilizan ánodos de aluminio y de ánodos de zinc. Como consecuencias negativas, es que se incorporan al medio marino, nuevos contaminantes como indio y estaño.

Los valores obtenidos, reflejan que la composición del ánodo influye, como cabe de esperar en la cantidad vertida de cada metal y por tanto dependiendo de la naturaleza de los ánodos que se utilicen, aumentan los aportes al medio marino de aquellos metales xenobióticos como son el cadmio y plomo.

ESTUDIO de determinados CONTAMINANTES

Para determinar la influencia de los ánodos en la acumulación de metales en la ría, estudiaremos el comportamiento de cada contaminante. Para ello en las siguientes gráficas, se representan para cada zona la concentración en sedimentos superficiales y la concentración vertida a la ría de un determinado metal.

No es representativo relacionar la concentración vertida con la cantidad de metal acumulado en sedimentos, debido a que cada elemento sigue un patrón de acumulación o dispersión diferente y las concentraciones de metales en las diferentes zonas de la ría están influenciadas por más parámetros; pero podemos observar si el aporte de dichos metales provenientes de los ánodos de sacrificio del tráfico marítimo, está influyendo en alguna medida en el aumento de estas sustancias en la ría de Vigo.

Estudio del CADMIO

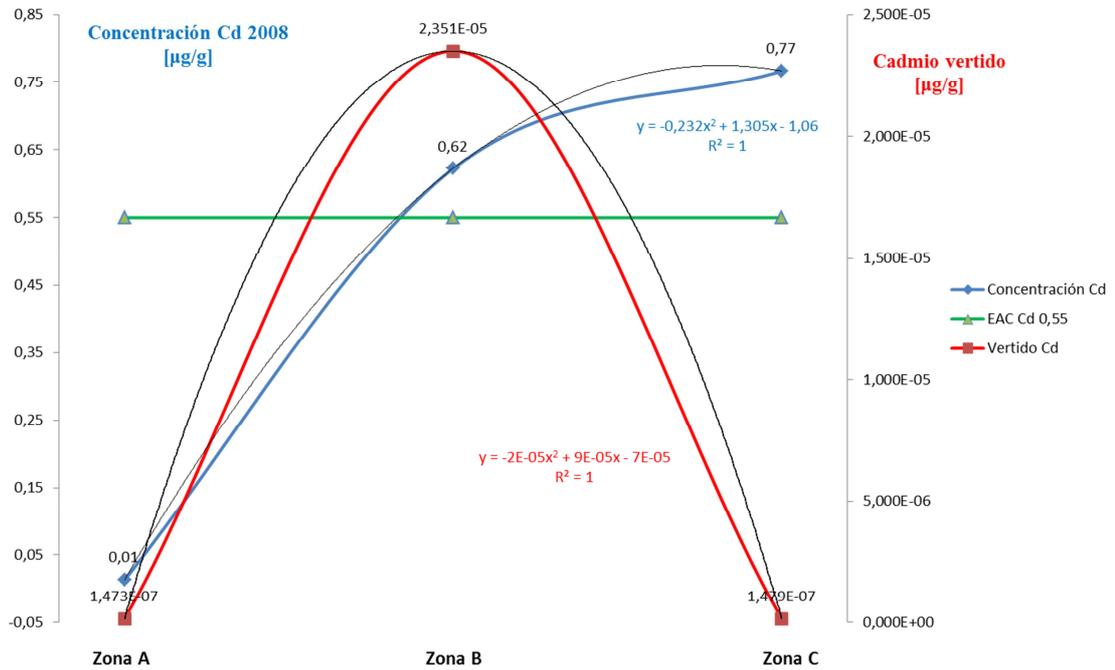
Atendiendo a la composición de los ánodos, se valoraron aquellos metales que se consideran xenóticos y afectan negativamente a la zona, es el caso del cadmio y representa el 0,07% del total de la composición de los ánodos de sacrificio de zinc.

En las gráficas 14 y 15, se representaron las concentraciones de cadmio en sedimentos obtenidas en publicaciones del 2008 (tabla 33), el valor ecotoxicológico propuesto por la Comisión OSPAR (tabla 32) y el vertido de este elemento en las diferentes zonas de la ría (tabla 44 y tabla 45), por la instalación de ánodos de zinc y zinc y aluminio.

En ambas gráficas se observa que las zonas B y C, presentan valores por encima del EAC señalado por OSPAR ($0,55\mu\text{g/g}$) y que el vertido principal de cadmio tiene lugar en la zona B (media) de la ría. Por lo que a simple vista se puede deducir que el vertido de este metal puede influir en su presencia en la zona B pero debe haber otros factores que provoquen su aumento hacia la zona más interior de la ría de Vigo (zona C).

Al realizar en ambas gráficas 14 y 15, una regresión para valorar la tendencia del vertido, se observa que la concentración de cadmio vertida a lo largo de la Ría de Vigo, sigue una tendencia polinómica de orden 2 (coeficiente de Pearson 1). El indicativo de una buena regresión (coeficiente de Pearson = 1), es debida principalmente por el número de datos que se tuvieron en cuenta, en este caso solo tres. Pero es de esperar que la tendencia del vertido crezca de la zona A a la B, debido al tráfico marítimo y características de los buques en dicha zona y tenga una pendiente negativa hacia la zona C, debido a las características de los buques (náutica de recreo y acuicultura) más que al número de embarcaciones.

Gráfica 14 – Variación del CADMIO (EAC, concentración en sedimentos y vertido ánodos), por zona y según tabla 44 [34]



Gráfica 15 – Variación del CADMIO (EAC, concentración en sedimentos y vertido ánodos), por zona y según tabla 45 [34]

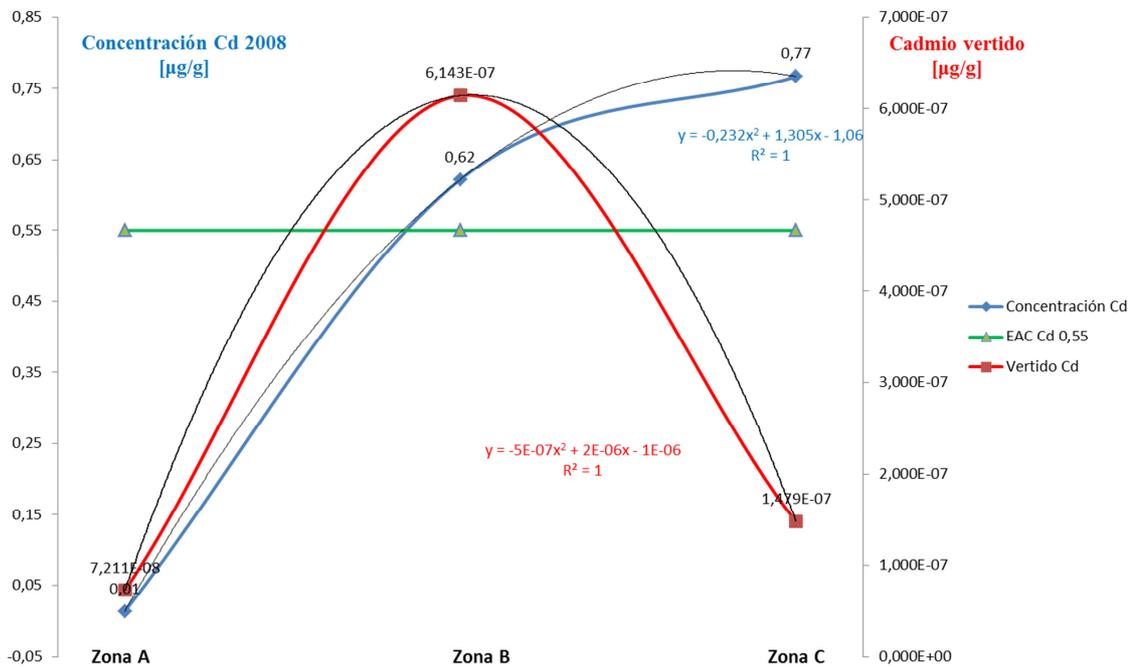


Tabla 46 – Coeficiente correlación para el Cadmio [34]

	Ánodos Zn	Concentración 2008	Ánodos Zn y Al
Ánodos Zn	1		
Concentración 2008	0,33481063	1	
Ánodos Zn y Al	0,99163213	0,45365401	1

Para ver la relación entre los diferentes parámetros a estudio, se realizó un análisis de datos. Para ello se hizo primeramente una correlación entre la concentración de plomo en sedimentos observado en 2008 y las concentraciones vertidas de los diferentes ánodos a las diferentes zonas de la ría (tablas 44 y 45), como se muestra en la tabla 46.

Al observar el estudio entre todas las variables (tabla 46), se concluye que de los datos comparados no se obtiene una buena correlación entre la concentración de cadmio en ánodos y su concentración en sedimento, es decir, no hay una relación significativa entre las variables. Pero de los valores mostrados vemos que la correlación más alta se da al usar ánodos de zinc y aluminio y concentración de metales en sedimentos dando un valor de 0,4537. Por lo que se concluye que no influye el tipo de ánodos que se instale, sino el tráfico marítimo de la zona a estudio.

De cualquier modo, se estudió si existían diferencias significativas entre los valores promedio de cadmio para las concentraciones citadas (en sedimentos y vertido de metal de los ánodos), para ello se realizó un test de hipótesis (análisis de la varianza de un factor) con una significancia de un 95%, tabla 47 y 48. Los resultados obtenidos demuestran que no hay relación entre ambas variables, ya que el valor crítico para F es mayor que F.

Tabla 47 - Resultado del análisis de varianza de un factor, según datos tabla 44 [Cadmio]

RESUMEN						
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>		
Ánodos Zn	3	2,3809E-05	7,9365E-06	1,82E-10		
Concentración 2008	3	1,402	0,46733333	0,16007033		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,32758954	1	0,32758954	4,09307	0,11309332	7,70864742
Dentro de los grupos	0,32014067	4	0,08003517			
Total	0,64773021	5				

Tabla 48 - Resultado del análisis de varianza de un factor, según datos tabla 45 [Cadmio]

RESUMEN					
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>	
Concentración 2008	3	1,402	0,46733333	0,16007033	
Ánodos Zn y Al	3	8,3433E-07	2,7811E-07	8,6199E-14	
ANÁLISIS DE VARIANZA					

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,32760028	1	0,32760028	4,09320416	0,11308905	7,70864742
Dentro de los grupos	0,32014067	4	0,08003517			
Total	0,64774094	5				

Estudio del PLOMO

Otro de los metales que se considera xenóbico y afecta negativamente a la zona, es el plomo que representa el 0,006% del total de la composición de los ánodos de zinc. Por lo que valoraremos a continuación si como aleante de los ánodos de sacrificio de zinc, influye significativamente en la contaminación de la ría.

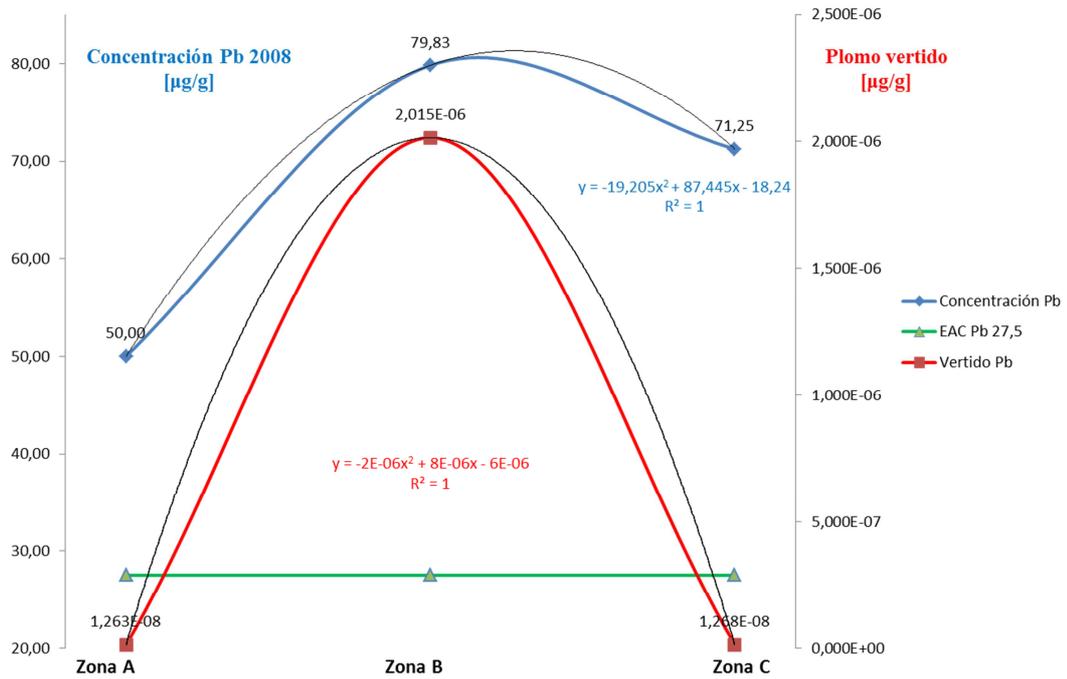
En las gráficas 16 y 17, se representaron las concentraciones de plomo en sedimentos obtenidas en publicaciones del 2008 (tabla 33), el valor ecotoxicológico propuesto por la Comisión OSPAR (tabla 32) y el vertido de este elemento en las diferentes zonas de la ría (tabla 44 y 45).

En ambas gráficas se observa que a lo largo de la ría las concentraciones de plomo superan el valor EAC propuestos por OSPAR (27,5 µg/g), confirmando como valoraban algunas publicaciones (apartado 2.2), que la ría presenta una contaminación moderada en la zona B aumentando hacia el interior de la ría. Según las gráficas, vemos que el vertido de plomo podría estar influyendo en la presencia de este metal en sedimentos, pero será necesario realizar un análisis de datos entre los diferentes parámetros.

Así, para valorar la relación entre los diferentes parámetros a estudio (concentración de plomo en sedimentos, y su vertido dependiendo del tipo de ánodos a utilizar), se hizo una correlación entre la concentración de plomo en sedimentos observado en 2008 y las concentraciones vertidas de los diferentes ánodos a las diferentes zonas de la ría (tablas 44 y 45), como se muestra en la tabla 49.

Se observa que entre los datos comparados se advierte que hay una correlación de moderada entre las concentraciones en sedimento y el material vertido por los diferentes ánodos. Destacamos que hay mayor relación entre concentración en sedimento y usar ánodos de zinc y aluminio (0,8053) que si usáramos solamente ánodos de zinc (0,7220).

Gráfica 16 – Variación del PLOMO (EAC, concentración en sedimentos y vertido ánodos), por zona y según tabla 44 [34]



Gráfica 17 – Variación del PLOMO (EAC, concentración en sedimentos y vertido ánodos), por zona y según tabla 45 [34]

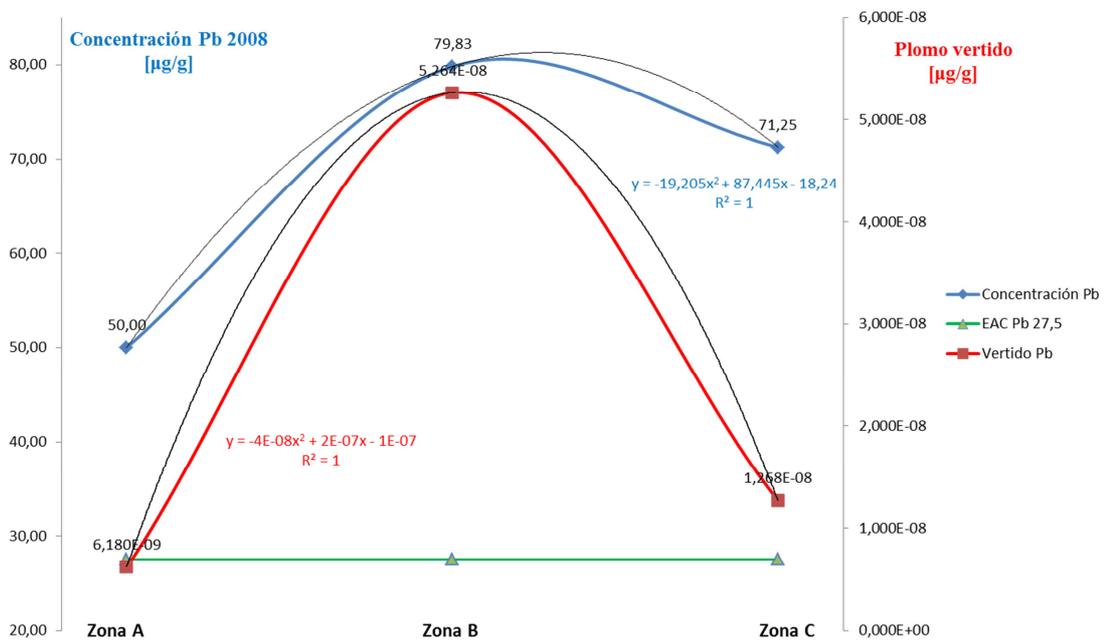


Tabla 49 – Coeficiente correlación para el Plomo [34]

	Ánodos Zn	Concentración 2008	Ánodos Zn y Al
Ánodos Zn	1		
Concentración 2008	0,72203622	1	
Ánodos Zn y Al	0,99163275	0,80530708	1

Se realiza un análisis de la varianza entre concentraciones de plomo en sedimento y el vertido de este metal al instalar ánodos de zinc (tabla 50) y concentración en sedimento y vertido debido al instalar ánodos de zinc y aluminio (tabla 51).

Tabla 50 - Resultado del análisis de varianza de un factor, según datos tabla 44 [Plomo]

RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Ánodos Zn	3	2,0402E-06	6,8006E-07	1,3363E-12		
Concentración 2008	3	201,08	67,0266667	235,834633		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	6738,86093	1	6738,86093	57,1490356	0,00164095	7,70864742
Dentro de los grupos	471,669267	4	117,917317			
Total	7210,5302	5				

Tabla 51 - Resultado del análisis de varianza de un factor, según datos tabla 45 [Plomo]

RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Concentración 2008	3	201,08	67,0266667	235,834633		
Ánodos Zn y Al	3	7,1501E-08	2,3834E-08	6,3306E-16		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	6738,86106	1	6738,86106	57,1490367	0,00164095	7,70864742
Dentro de los grupos	471,669267	4	117,917317			
Total	7210,53033	5				

Para una significancia de un 95%, los resultados obtenidos reflejan que hay relación entre ambas variables, ya que el valor crítico para F es menor que F.

Se concluye que el usar ánodos de sacrificio de zinc y ánodos de zinc y aluminio, no hay ninguna diferencia significativa y que en ambos casos la concentración de plomo en sedimentos está altamente relacionado por el número de embarcaciones en las diferentes zonas, más que por el tipo de ánodos a usar.

Estudio del COBRE

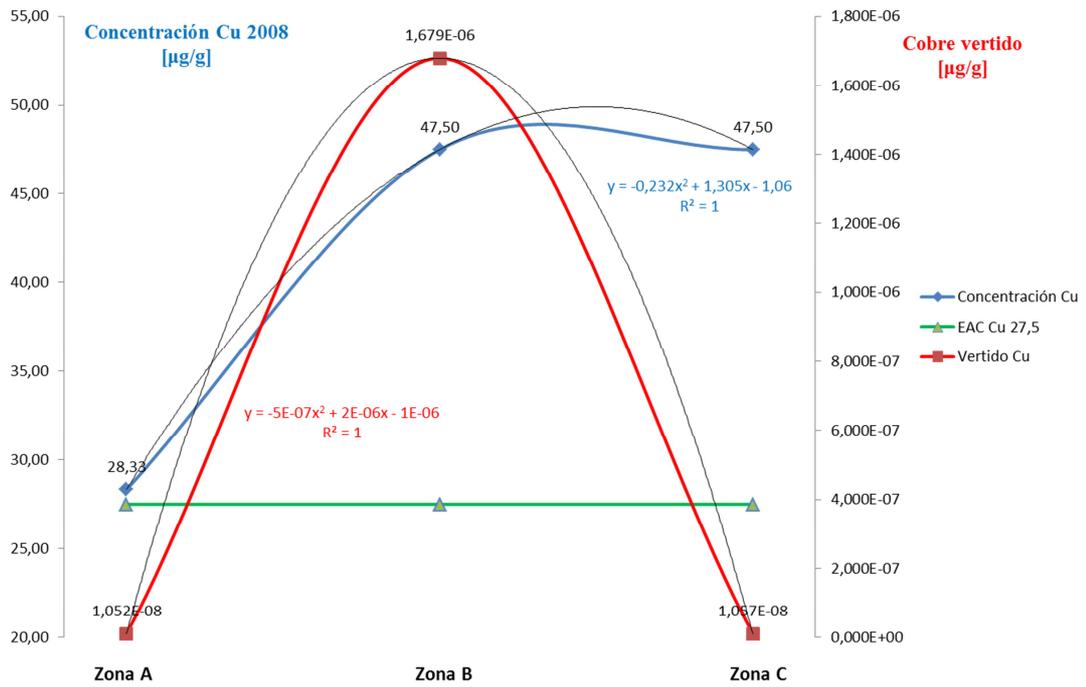
El cobre se considera un oligoelemento, pero a determinadas concentraciones puede resultar tóxico para muchos organismos. Este metal representa un 0,005% del total de la composición de un ánodo de zinc y 0,01% del total de la composición de un ánodo de aluminio.

En las gráficas 18 y 19, se representaron las concentraciones de cobre en sedimentos obtenidas en publicaciones del 2008 (tabla 33), el valor ecotoxicológico propuesto por la Comisión OSPAR (tabla 32) y el vertido de este elemento en las diferentes zonas de la ría (tabla 44 y 45).

En ambas gráficas se observa que a lo largo de la ría las concentraciones de cobre superan el valor EAC propuesto por OSPAR (27,5µg/g), confirmando como valoraban algunas publicaciones (apartado 2.2), que la ría presenta una contaminación moderada en la zona A y alta en la zona B cuyo principal origen sea la actividad industrial.

Para valorar la influencia del vertido de este metal por la presencia de tráfico marítimo en la ría se realiza una correlación entre la concentración de cobre en sedimentos y vertidos de este metal a la ría por la descomposición de los ánodos de sacrificio, según tabla 52. En dicho estudio (tabla 52), se observa que no se obtiene una buena correlación entre ánodos y concentración en sedimento. Dicho valor es similar para los ánodos de zinc que si se instalan ánodos de zinc y aluminio.

Gráfica 18 – Variación del COBRE (EAC, concentración en sedimentos y vertido ánodos), por zona y según tabla 44 [34]



Gráfica 19 – Variación del COBRE (EAC, concentración en sedimentos y vertido ánodos), por zona y según tabla 45 [34]

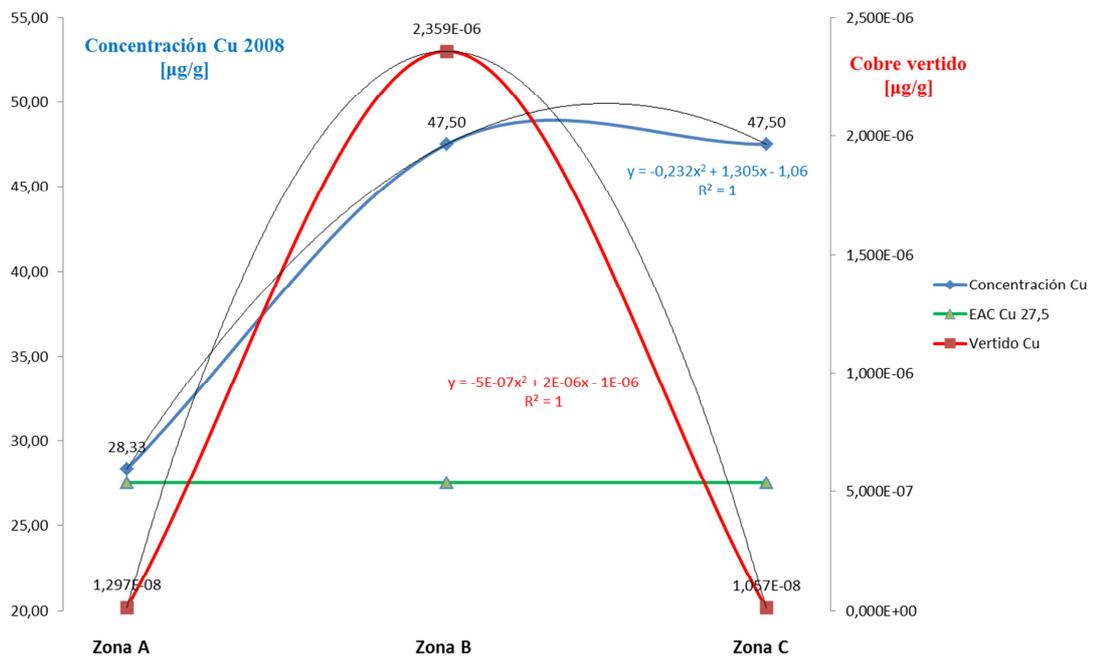


Tabla 52 – Coeficiente correlación para el Cobre [34]

	Ánodos Zn	Concentración 2008	Ánodos Zn y Al
Ánodos Zn	1		
Concentración 2008	0,50002021	1	
Ánodos Zn y Al	0,99999959	0,49923194	1

Por otra parte aunque no hay correlación significativa, realizamos un test de hipótesis a dichas variables (tabla 53 y 54).

Tabla 53 – Resultado del análisis de varianza de un factor, según datos tabla 44 [Cobre]

RESUMEN							
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>			
Ánodos Zn	3	1,7005E-06	5,6685E-07	9,2841E-13			
Concentración 2008	3	123,33	41,11	122,4963			

ANÁLISIS DE VARIANZA							
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>	
Entre grupos	2535,04808	1	2535,04808	41,3897902	0,00300235	7,70864742	
Dentro de los grupos	244,9926	4	61,24815				
Total	2780,04068	5					

Tabla 54 - Resultado del análisis de varianza de un factor, según datos tabla 45 [Cobre]

RESUMEN							
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>			
Concentración 2008	3	123,33	41,11	122,4963			
Ánodos Zn y Al	3	2,3821E-06	7,9404E-07	1,8358E-12			

ANÁLISIS DE VARIANZA							
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>	
Entre grupos	2535,04805	1	2535,04805	41,3897898	0,00300235	7,70864742	
Dentro de los grupos	244,9926	4	61,24815				
Total	2780,04065	5					

Para una significancia de un 95%, los resultados obtenidos reflejan que hay relación entre ambas variables, ya que el valor crítico para F es menor que F.

Se puede afirmar que la presencia de cobre en sedimentos, está relacionado con el número de embarcaciones en la ría, pero no depende significativamente del tipo de ánodos de sacrificio a instalar en los buques.

Estudio del ZINC

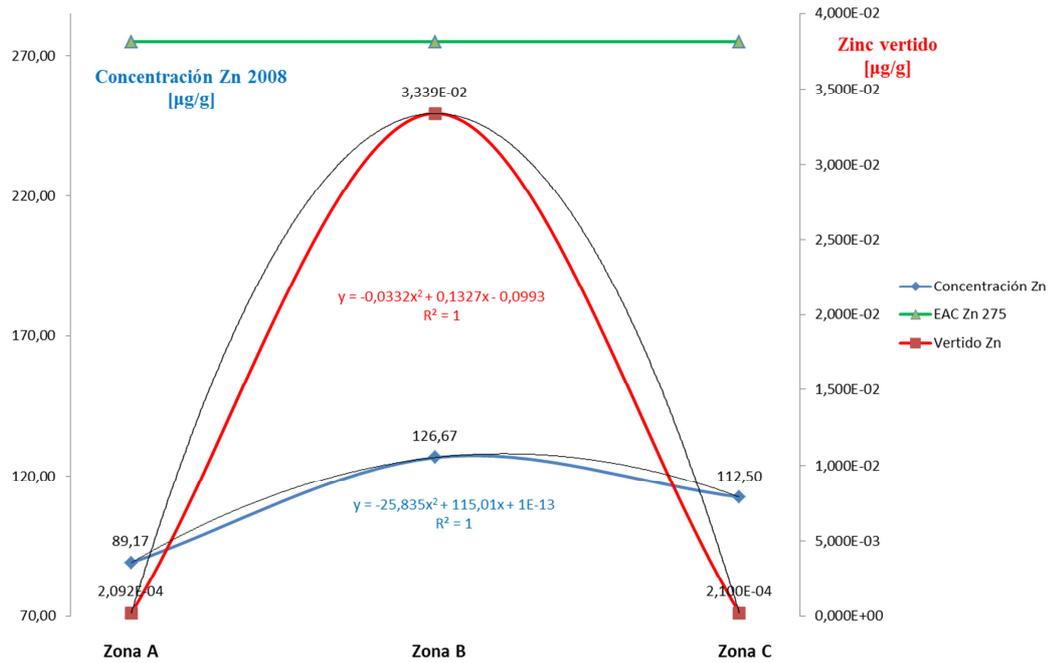
El zinc representa el 99,39% de la concentración de los ánodos de zinc y un 5% de la composición de los ánodos de aluminio. Es considerado un oligoelemento y su valor ecotoxicológico es 275 µg/g. En las gráficas 20 y 21 se advierte que la concentración de este metal en la ría no alcanza valores tóxicos, pero su acumulación ha aumentado a lo largo de los años.

Se representaron las concentraciones de zinc en sedimentos obtenidas en publicaciones del 2008 (tabla 33), el valor ecotoxicológico propuesto por la Comisión OSPAR (tabla 32) y el vertido de este elemento en las diferentes zonas de la ría (tabla 44 y 45). Así se observa que en ambas gráficas (20 y 21), y a lo largo de la ría las concentraciones de zinc no superan el valor EAC propuestos por OSPAR (275µg/g), aunque la zona media de la ría (zona B) se considera que presenta una contaminación moderada por este metal (apartado 2.2)

Para valorar la influencia del vertido de este metal por la presencia de tráfico marítimo en la ría, se realiza una correlación entre la concentración de zinc en sedimentos y vertidos de este metal a la ría por la descomposición de los ánodos de sacrificio, según tabla 55.

Se observa que entre los datos comparados se advierte que hay una correlación entre moderada a alta entre las concentraciones en sedimento y el material vertido por los diferentes ánodos. Destacamos que hay mayor relación entre concentración en sedimento y usar ánodos de zinc y aluminio (0,82088082) que si usáramos solamente ánodos de zinc (0,78772991).

Gráfica 20 – Variación del ZINC (EAC, concentración en sedimentos y vertido ánodos), por zona y según tabla 44 [34]



Gráfica 21 – Variación del ZINC (EAC, concentración en sedimentos y vertido ánodos), por zona y según tabla 45 [34]

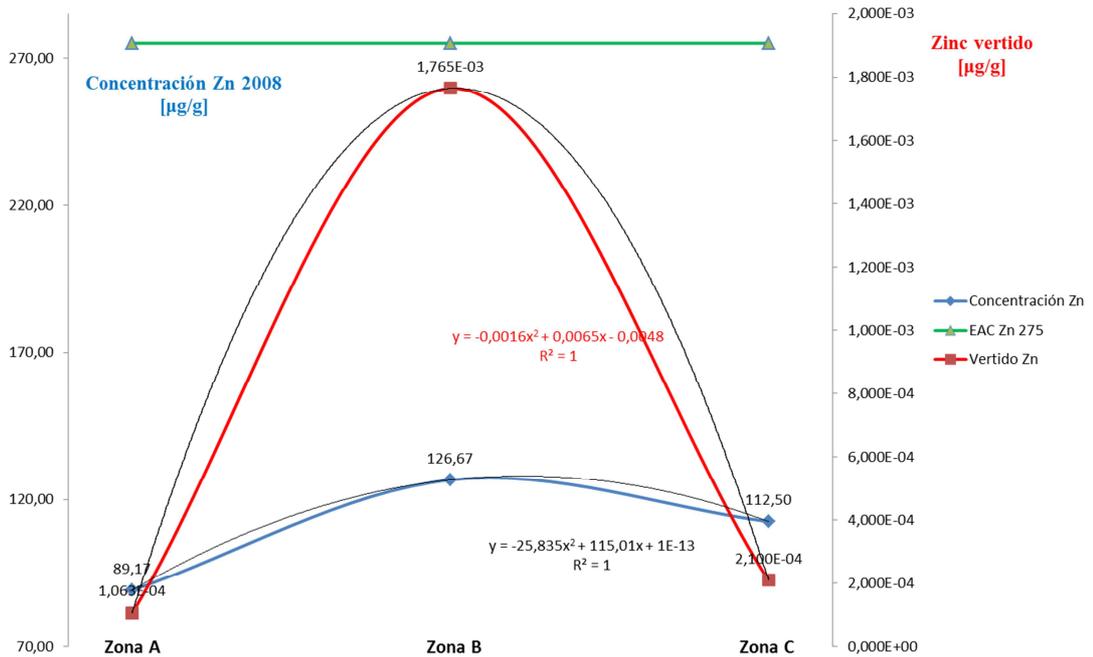


Tabla 55 – Coeficiente correlación para el Zinc [34]

	Ánodos Zn	Concentración 2008	Ánodos Zn y Al
Ánodos Zn	1		
Concentración 2008	0,78772991	1	
Ánodos Zn y Al	0,99844155	0,82088082	1

Se realiza un análisis de la varianza entre concentraciones de zinc en sedimento y el vertido de este metal al instalar ánodos de zinc (tabla 56) y concentración en sedimento y vertido debido al instalar ánodos de zinc y aluminio (tabla 57).

Tabla 56 - Resultado del análisis de varianza de un factor, según datos tabla 44 [Zinc]

RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Ánodos Zn	3	0,03380666	0,01126889	0,00036692		
Concentración 2008	3	328,34	109,446667	358,554633		

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	17964,1594	1	17964,1594	100,20309	0,0005598	7,70864742
Dentro de los grupos	717,110001	4	179,2775			
Total	18681,2694	5				

Tabla 57 - Resultado del análisis de varianza de un factor, según datos tabla 45 [Zinc]

RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Concentración 2008	3	328,34	109,446667	358,554633		
Ánodos Zn y Al	3	0,00208083	0,00069361	8,6287E-07		

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	17967,6315	1	17967,6315	100,222559	0,00055959	7,70864742
Dentro de los grupos	717,109268	4	179,277317			
Total	18684,7408	5				

Para una significancia de un 95%, los resultados obtenidos reflejan que hay relación entre ambas variables, ya que el valor crítico para F es menor que F. Se concluye que el usar ánodos de sacrificio de zinc y ánodos de zinc y aluminio, no hay ninguna diferencia significativa y que en ambos casos la concentración de zinc en sedimentos está relacionado por la presencia de tráfico marítimo en las diferentes zonas.

5 – CONCLUSIONES

Aunque no es objeto de este trabajo entrar a valorar el alcance de la normativa que protege nuestras costas, ríos, rías y playas; después de estudiar los resultados mostrados en el apartado 4 se concluye que la normativa Estatal y Autonómica, no refleja la realidad de aquellas zonas críticas o susceptibles para la protección medioambiental; por todo ello se consultó la normativa Internacional (en este caso particular según la zona a estudio el Convenio OSPAR y Directiva 2013/39/UE), para disponer de una referencia límite en aquellos metales que son perjudiciales para el medio marino y forman parte de los ánodos de sacrificio.

Para determinar si la ría de Vigo presenta contaminación y el grado, es necesario disponer de datos muestreados en la zona. Así en las representaciones gráficas de los metales a estudio (gráficas 7, 8, 9, 10 y 11), se deduce como bien señalan diversas publicaciones donde se tomaron como referencia los datos, que la ría de Vigo presenta una contaminación media alta en la zona media e interior. Es importante resaltar que los valores de referencia de concentraciones de metales en sedimentos superficiales (tabla 33) que se han utilizado para la comparación con los valores vertidos de éstos metales por los ánodos, son de publicaciones entre el 2000 y 2008; pero podemos concluir que dichos valores nos sirven como referencia representativa de la existencia o no de contaminación en la zona y por otra parte se puede intuir que dichas concentraciones en la actualidad podrían ser mayores. Para ello sería adecuado que la Administración velara periódicamente por la salubridad de todas aquellas zonas que, a parte de un interés económico, tienen un impacto importante en la salud del ser humano.

En el presente trabajo, se han estudiado las composiciones de los ánodos más inocuas para el medio marino, así entre los aleantes que suelen formar parte de los ánodos de zinc se consideraron (Zn, Al, Si, Cd, Fe, Cu, Pb) y de los ánodos de aluminio (Al, Zn, Sn, Fe, Si, In, Cu). Se concluye que la utilización de un tipo u otro de ánodos sí da lugar a la presencia de determinados metales en el medio marino y entre los que destacan el Hg, Cd y Pb como los más preocupantes por su toxicidad para el ecosistema y para la salud humana; es por ello que por razones medioambientales, el porcentaje de presencia de estos componentes en los ánodos está limitado. Por lo que una solución para restringir su vertido, sería el compromiso por parte de las empresas por garantizar la procedencia de los ánodos, de esta forma la concienciación por tener en mente la problemática medioambiental, en lugar de priorizar exclusivamente el tema económico, sería una política de buenas prácticas con un impacto positivo a largo plazo.

Por último, como objeto de estudio del presente trabajo, es decir, delimitar si los ánodos de sacrificio que se utilizan en los buques son uno de los factores que influye en la presencia de metales en la ría, se concluye que es difícil de determinar, debido a que

las vías de entrada son varias y por tanto es necesario tenerlas en cuenta. Entre las principales fuentes de aporte destacan las directas (aguas residuales urbanas, tráfico marítimo y vertidos industriales) e indirectas (atmósfera y ríos); dichas fuentes influyen significativamente en el aporte de metales a la ría, por lo que es importante tomar medidas de protección y prevención para controlar la presencia y/o acumulación de contaminantes. En particular en las proximidades del puerto de Vigo (por estar más industrializada y poblada) y la zona interior (influenciada por la tasa de renovación de agua, cuyo límite lo demarca el estrecho de Rande). Además, el tráfico marítimo en la ría puede considerarse moderado comparado con otros estuarios, puertos, rías, etc.; como bien se detalló en varios estudios (apartado 1.2), y según los parámetros que se reflejan en la tabla 18; así podemos suponer que la presencia de determinados metales en la ría puede ser originado principalmente por otras vías y en menor medida por el tráfico marítimo de la zona. También es importante destacar que si bien el problema no está agravado, existe.

Después de analizar los parámetros a estudio, podemos resumir que:

- Para determinados metales pesados, como es el caso del cadmio, su aumento o presencia en la ría, no dependen significativamente del tráfico marítimo.
- El aumento o mayor presencia de determinados contaminantes en zonas de atraque y fondeaderos, no depende exclusivamente del tráfico marítimo.
- En cuanto al aumento de metales pesados en las zonas B y C (zonas media e interior de la ría), podemos suponer que el tráfico marítimo influye en dichos niveles.

Como soluciones o medidas se proponen:

- Establecer programas de vigilancia periódica de zonas que presenten o sean sospechosas de contaminación, para prevenir las intoxicaciones o los daños en el ecosistema
- Estudio de nuevos aleantes o minimizar los porcentajes de aquellos metales más preocupantes para el medio ambiente y un mayor compromiso por parte de las empresas en una política de buenas prácticas.
- Sería interesante que a la embarcación o buque al tratarse de un bien industrial, se le aplique la misma política que para cualquier empresa y así una vez construido sea objeto de un estudio de impacto medioambiental de aquellas zonas donde opere así como de los residuos y vertidos que genera. Dicho estudio podrá tener un peso e incluirlo en la referencia IMO del buque.

6 – EXPRESIONES DE GRATITUD

Agradezco a Ignacio Pérez-Fuentes Ramos (responsable del departamento comercial) y al técnico Óscar Rodríguez Peralta, por su disponibilidad y cooperación en la facilitación de información y apoyo técnico. Este trabajo pasará a formar parte del soporte del informe de Responsabilidad Social de la empresa ZINETI, S.A.U. (Protección Católica).

7 – GLOSARIO DE TÉRMINOS

Abiótico: que es fundamental en un ecosistema e influye en los seres que viven en él. Los principales factores abióticos son la temperatura, la luz, la humedad, la salinidad, la presión y las corrientes del medio.

Afloramiento costero: elevación de aguas subsuperficiales, frías y ricas en sales nutrientes, hacia la superficie, debida a la acción combinada de los vientos de componente norte y la fuerza de Coriolis. Es común en el margen oeste de los continentes.

Afloramientos de tierra: parte de una formación rocosa que aparece en la superficie terrestre.

Afloramiento plataforma continental: en la costa Atlántica de Galicia cuando el viento sopla del norte, frecuentemente en verano, arrastra la capa superficial hacia el suroeste y el transporte de Ekman generado produce una depresión hacia la costa que favorece la elevación de aguas subsuperficiales (50-100 metros, dependiendo de la intensidad del viento). Este proceso físico se conoce por afloramiento costero, y constituye un fenómeno de fertilización de las aguas costeras y de las rías situar en la capa fótica aguas ricas en sales nutrientes.

Antropogénico o antrópico: se refiere a los efectos, procesos o materiales que son el resultado de actividades humanas, a diferencia de los que tienen causas naturales sin influencia humana.

Batimetría: conjunto de técnicas para la medición de las profundidades del mar, los ríos, etc., y el estudio de la distribución de las plantas y animales en sus diversas capas o zonas.

Bioacumulación: puede entenderse la incorporación y retención de una sustancia (contaminante en este caso) en el interior de un organismo, siendo el resultado del balance positivo entre la entrada y la salida de dicha sustancia en el ser vivo. Si la fuente del contaminante es solamente el agua, es más correcto hablar de bioconcentración, aunque a veces se utiliza el término bioacumulación independientemente de la fuente.

Biodisponibilidade: término que hace referencia a la velocidad y a la cantidad de un compuesto para ser incorporado a un organismo.

Biogeoquímicos, procesos: transformaciones de los elementos nutrientes entre los organismos vivos y sus reservorios inorgánicos.

Bioindicador: es un indicador (especie vegetal, hongo o animal, grupo de especies o agrupación vegetal), cuya presencia (o estado) nos da información sobre ciertas características ecológicas, (físico-químicas, micro-climáticas, biológicas y funcionales), del medio ambiente, o sobre el impacto de ciertas prácticas en el medio. Se utilizan sobre todo para la evaluación ambiental (seguimiento del estado del medio ambiente, o de la eficacia de las medidas compensatorias, o restauradoras).

Biótico: que permite la vida. De los organismos vivos o relacionado con ellos.

Cadena trófica: conjunto de relaciones alimentarias que se establecen en un ecosistema. Aunque se denomine cadena en realidad se trata de una red trófica.

Circulación estuárica o estuarina: movimiento del agua en el interior de un estuario, bahía o ría causado únicamente por variaciones de densidad.

Concentración de referencia: aquellas concentraciones que existen en regiones o en zonas prístinas (originales, primitivas) o lo más limpias posible, alejadas de focos de contaminación conocidos.

Contaminantes persistentes: aquellos elementos o compuestos que no se degradan en el medio marino o lo hacen muy lentamente (decenas o centenas de años), a diferencia de los que en el agua duran días, horas o semanas.

Estuario: desembocadura de un río en el mar en la que se mezclan las aguas dulces y saladas.

Índice de afloramiento: estimación de la cantidad de agua aflorada por kilómetro de costa y, por tanto de la intensidad, del fenómeno del afloramiento costero.

Intermareal: se dice de la zona situada entre la baja y la pleamar.

Material particulado: partículas en suspensión.

Metal o elemento traza: aquel metal que presenta una concentración en aguas naturales inferior a 10^{-6} mol/dm³.

Oligoelemento: este término, según Moore (1991) se refiere a un grupo de metales persistentes y semimetales con densidad relativamente alta y que son usualmente tóxicos o venenosos a bajas concentraciones. Sin embargo, según Duffus (2002), el término metal pesado no tiene una definición precisa, es anticuado y debe ser sustituido por otro más adecuado, como oligoelemento o metal traza dependiendo del contexto.

Transporte de Ekman: caudal de agua que se produce en los primeros 30–50 m de la columna de agua y está dirigido perpendicularmente y a la derecha (izquierda) del viento en el hemisferio Norte (Sur).

Tóxico: una sustancia química capaz de causar efectos nocivos a los seres vivos.

Valor de fondo, background o concentración natural: a la que existiría sin actividad humana. Hoy en día se cree que no existe ninguna región oceánica en el mundo a la que no hayan llegado los efectos de la actividad humana, por lo que es imposible conocer cuáles son las concentraciones naturales y se prefiere hablar de concentraciones de referencia.

Xenobiótico: compuestos o elementos que suelen generar consecuencias en los seres vivos, más allá de los diferentes niveles de toxicidad que puedan llegar a presentar.

8 – REFERENCIAS

- [1] **Ley 9/2010**, de 4 de noviembre, de aguas de Galicia.
- [2] **Ley 41/2010**, de 29 de diciembre, de protección del medio marino.
- [3] **Directiva 2000/60/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo, del 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.
- [4] **Directiva 2008/56/CE**, del 17 de junio de 2008, por la que se establece un marco de acción comunitaria para la política del medio marino.
- [5] <http://www.europarl.europa.eu/>, fuente consultada 2017.
- [6] **OSPAR Commission**. Background Document on CEMP assessment criteria for the QSR 2010.
- [7] **Directiva 2013/39/UE** del Parlamento Europeo y del Consejo, del 12 de agosto de 2013, por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas.
- [8] **David R. Young, George V. Alexander**. “*Metals in mussels from Harbors and Outfall Areas*”. Laboratory of Nuclear Medicine and Radiation Biology, University of California at Los Angeles.
- [9] **K. W. Bruland, M. C. Lohan**. “*Controls of Trace Metals in Seawater*”. Treatise on Geochemistry, University of California at Santa Cruz, USA. Published by Elsevier Ltd., 2003
ISBN: 0-08-043751-6. Volume 6; (ISBN: 0-08-044341-9); pp. 23–47
- [10] **C. Rousseau, F. Baraud, L. Leleyter, O. Gil**. “*Cathodic protection by zinc sacrificial anodes: Impact on marine sediment metallic contamination*”. Equipe de Recherche en Physico-Chimie et Biotechnologies (ERPCB) EA3914, Université de Caen-Basse Normandie, France, 2009.
- [11] **Jonathan Deborde, Philippe Refait, Paco Bustamante, Christelle Caplat, Olivier Basuyaux, Anne-Marie Grolleau, Marie-Laure Mahaut, Christophe Brach-Papa, Jean-Louis Gonzalez, Samuel Pineau**. “*Impact of Galvanic Anode Dissolution on Metal Trace Element Concentrations in Marine Waters*”.

- Water Air Soil Pollut (2015) 226:423, 2015
DOI 10.1007/s11270-015-2694-x
- [12] **Aldous Rees, Anthony Gallagher, Sean Comber, Laurence Wright.** “*Are zinc sacrificial anodes a major source of zinc to the estuarine environment: A case study of the Hamble, UK*”. Southampton Solent Univeristy and Plymouth Univeristy, 2017.
- [13] **Raúl Villa Caro, Luis Manuel Carral Couce, José Ángel Fragueta Formoso, Pablo Manuel Novoa Juiz.** “*Estudio de las ventajas de los nuevos sistemas de protección catódica y anticorrosivos instalados en buques de guerra*”. II Congreso Panamericano de Ingeniería Marítima, Portuaria y Naval (CIMYN) y I Congreso de Corrosión.
- [14] **Adonay Méndez Pérez.** “*Protección catódica: Ánodos de Sacrificio*”. Universidad de La Laguna. Escuela Politécnica Superior de Ingeniería. Sección Náutica, Máquinas y Radioelectrónica Naval, 2016.
- [15] **Pedro P. Simoncini.** “*Aspectos generales de la protección catódica de cascos de acero*”. Escuela de Oficiales de la Armada (ESOA)
- [16] **Samuel Rosario Francia.** “*Protección catódica. Diseño de ánodos de sacrificio*”. Revista del Instituto de Investigación FIGMMG Vol 7, N.º 13, 37-44, 2004
ISSN: 1561-0888 (impreso) / 1628-8097 (electrónico)
- [17] **<http://www.aenor.es>**
Asociación Española de Normalización y Certificación, fuente consultada 2017.
- [18] **<https://www.ihs.com>**, fuente consultada 2017.
- [19] **Instituto de Estudios Vigueses.** “*La Ría de Vigo. Una aproximación integral al ecosistema marino de la Ría de Vigo*”. Fundación Provigo e a súa Área. Dep. Legal: VG 1403-2008
I.S.B.N.: 978-84-89599-34-5
- [20] **Det Norske Veritas.** “*Cathodic Protection Design. Recommended Practice*”. DNV-RP-B401, 2010
- [21] **Samuel Rosario Francia.** “*Protección Catódica-Diseño de Ánodos de Sacrificio*”. Revista del Instituto de Investigación FIGMMG, Vol 7, N.º 13, 2004
Universidad Nacional Mayor de San Marcos
- [22] **Información técnica facilitada por la empresa ZINETI, S.A.U.**
- [23] **B. Rubio, M. A. Nombela y F. Vilas.** “*La contaminación por metales pesados en las Rías Baixas gallegas: nuevos valores de fondo para la Ría de Vigo (NO de España)*”. Departamento de Xeociencias Mariñas e Ordenación do Territorio. Facultade de Ciencias de Vigo. Journal of Iberian Geology 2000.
ISSN: 0378-102X
- [24] **M. Pérez López, M. Méndez García, J. Alonso Díaz y M.J. Melgar Riol.** “*Evolución Temporal de la contaminación por plomo y cadmio en la zona intermareal de la Ría de Vigo*”. Rev. Salud Ambient. 2004
- [25] **Ricardo Prego, Antonio Cobelo-García, Juan Santos-Echeandía, Maite de**

- Castro, Natalia Ospina-Álvarez and Mar García-Pérez.** “*Estuary-ria exchange of cadmium, lead and zinc in the coastal system of the Ria of Vigo (NW Iberian Peninsula)*”. *Scientia Marina* 74S1, December 2010, 77-87, Barcelona.
ISSN: 0214-8358
- [26] **Paula Álvarez-Iglesias and Belén Rubio.** “*Trace Metals in Shallow Marine Sediments from the Ría de Vigo: Sources, Pollution, Speciation and Early Diagenesis*”. *Geochemistry – Earth’s System Processes*. Universidad de Vigo, 2012. ISBN 978-953-51-0586-2
- [27] **B. Rubio, M. A. Nombela and F. Vilas.** “*Geochemistry of Major and Trace Elements in Sediments of the Ría de Vigo (NW Spain): an Assessment of Metal Pollution*”. *Marine Pollution Bulletin* Vol. 40, No. 11, 2000.
PII: S0025-326X(00)00039-4
- [28] **María Jesús Belzunce Segarra, Ricardo Prego, M. Jeff Wilson, Jeff Bacon and Juan Santos-Echeandía.** “*Metal speciation in surface sediments of the Vigo Ría (NW Iberian Peninsula)*”. March 2008, 119-126, Barcelona.
ISSN: 0214-8358
- [29] **X. Antón A. Salgado.** “*Efecto antrópico sobre los flujos de Nitrógeno y Fósforo en el sistema de afloramiento costero de la Ría de Vigo*”.
Máster Cambio Global 2013-14.
- [30] **www.pescadegalicia.com**
Consellería do Mar, fuente consultada 2017.
- [31] **https://www.marinetraffic.com**
Tráfico Marítimo, fuente consultada 2017.
- [32] **http://www.portosdegalicia.es**
Portos de Galicia, fuente consultada 2017.
- [33] **www.feapdt.es**
Federación Española de Asociaciones de Puertos Deportivos y Turísticos, fuente consultada 2017.
- [34] **Fuente propia.**