

# **INFORME ANUAL**

## **MONITOREO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (VOC´S)**

**COMITÉ TÉCNICO EJECUTIVO (CTE)  
LEY 12530**

**DIRECCIÓN DE MEDIO AMBIENTE**

**SUBSECRETARÍA DE GESTIÓN AMBIENTAL**

**MUNICIPALIDAD DE BAHÍA BLANCA**

**PERÍODO: ABRIL 2003 – MARZO 2004**

# 1. MONITOREO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES Y COMPUESTOS AROMÁTICOS (BENCENO, ETILBENCENO, TOLUENO Y XILENO) POR CROMATOGRAFÍA GASEOSA EN EL ÁREA ALEDAÑA A PETROBRAS REFINERIA Y ASFALTOS.

Responsables del monitoreo: Guardias fijas y móviles

Calibraciones del cromatógrafo: Leandro Lucchi, Luis Culaciati, Diego Pérez

Procesamiento de datos: Diego Pérez.

Supervisión y evaluación técnica: Marcelo Pereyra - Marcia Pagani

## **Objetivos:**

- Evaluar la presencia de contaminantes provenientes de la Refinería Petrobras.
- Comparar los resultados obtenidos vientos arriba y vientos abajo de la planta.

## **1.1- Introducción**

Los **compuestos orgánicos volátiles (VOC´s)** se definen como todo compuesto orgánico que a 293.15 K presenta una presión de vapor igual o superior a 0.01 kPa o que presenta una volatilidad correspondiente; son todos los compuestos a excepción del metano, capaces de producir oxidantes fotoquímicos por reacción con los óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar, según la directiva de la Comunidad Europea. Por lo tanto debido a su baja presión de vapor, dan lugar a concentraciones importantes en el aire.

Los compuestos orgánicos volátiles (VOC´s) se producen por la combustión de naftas, aceite, carbón, gas natural, en las refinerías de petróleo y por el uso de disolventes, pinturas, pegamentos y otros productos.

Estos contaminantes son considerados indicadores de contaminación por hidrocarburos y algunos son dañinos para la salud, en particular los compuestos aromáticos como por ejemplo, el benceno que es cancerígeno.

En el presente trabajo se realizó un relevamiento de datos del monitoreo de VOC´s (discriminando en vientos arriba y vientos abajo) y de compuestos aromáticos

volátiles (benceno, tolueno, o-xileno y p-xileno o etilbenceno) durante el período comprendido entre abril de 2003 y marzo de 2004. Además, se muestran los histogramas de frecuencias anuales de VOC´s y un análisis respecto al promedio de VOC´s en cada uno de los puntos de monitoreo (ver anexo B).

## **1.2-Metodología**

Período de monitoreo: abril de 2003 a marzo de 2004.

Equipo utilizado: se utilizó un cromatógrafo de gases PE-Photovac Voyager con un detector de fotoionización (PID). Lámpara 10,6 eV. Columnas cromatográficas selectivas para VOC´s. El límite de detección del cromatógrafo es de 0,01 ppm<sup>1</sup>.

Método de Referencia: EPA TO-14 A apéndice B.

Calibraciones: la calibración de VOC´s se realiza utilizando un gas patrón marca AGA de isobutileno de concentración 7,90 ± 0,03 ppm; mientras que para benceno, tolueno, etilbenceno y o-xileno se utiliza un gas patrón marca AGA con certificado de análisis de 1,03 ppm de benceno, 0,98 ppm de tolueno, 1,02 ppm de etilbenceno y 1,04 ppm de o-xileno, con una incertidumbre absoluta de 0,03 ppm para todos los componentes. Es importante destacar que durante el período comprendido entre abril y octubre de 2003, la calibración del cromatógrafo de gases se realizó por la técnica headspace con patrones de benceno, tolueno, o-xileno y p-xileno de 1 ppm de concentración. El gas carrier utilizado es Nitrógeno 5.5 marca AGA con contenido de hidrocarburos <0,1 ppm.

### 1.2.1 - Procedimiento de muestreo:

Se realizan 5 a 6 monitoreos diarios en horarios tanto diurnos como nocturnos de VOC´s<sup>2</sup> vientos arriba y vientos abajo de la refinería. La DPV<sup>3</sup> se obtiene de la estación meteorológica del CTE.

Las muestras de VOC´s se hacen por duplicado. En caso que la determinación vientos abajo de la planta de cómo resultado: mayor a 0,20 ppm se hace un análisis

---

<sup>1</sup> ppm: partes por millón.

<sup>2</sup> VOC´s Compuestos orgánicos volátiles.

<sup>3</sup> DPV Dirección predominante de viento

cromatográfico para determinar la presencia de Benceno, Tolueno, Etil benceno o p-xileno y o-Xileno.

### 1.2.2 - Procesamiento de datos:

Por tratarse de muestras ambientales, existen muchos valores por debajo del límite de detección del equipo. Al respecto, se determinan los valores promedios de cada mes de acuerdo a la "Guía para análisis de datos con valores no detectables" establecida por la EPA, que determina diferentes metodologías de cálculo del promedio de acuerdo al porcentaje de valores no detectables.

En el anexo A se adjunta el cálculo de los tres métodos.

### 1.2.3-Puntos de monitoreo

Según la DPV, los puntos de muestreo vientos abajo a la planta son los siguientes:

- 1 Ruta 3 Sur-Puente
- 2 Rotonda Avda. Colón
- 3 Avda. Colón y F. Zuviría
- 4 F. Zuviría al 0 (primera cuadra).
- 5 Avda. 18 de Julio y F. Zuviría
- 6 Portería Refinería
- 7 Avda. Colón-Piletas
- 8 Portería Asfaltos
- 9 Avda. 18 de Julio y Totalgas
- 10 Avda. 18 de Julio-Refinería
- 11 Avda. 18 de Julio- Asfaltos
- 12 Avda. 18 de Julio-altura plantas de asfaltos Sacoar
- 13 Calle lateral a Totalgas

Cabe aclarar que cuando la dirección del viento es del sector noreste (NE) no se efectúa el monitoreo porque no existe una ubicación apropiada para el muestreo.

En el anexo B se presenta un plano dónde se muestran los distintos puntos de monitoreo.

### 1.3 - Marco Regulatorio

El Decreto 3395/96, reglamentario de la Ley 5965 establece un nivel guía de calidad de aire para benceno de 0,03 ppb<sup>4</sup> para un año de exposición y para tolueno de 372 ppb para 8 horas de exposición.

En el orden Nacional se puede citar el Dto 831, reglamentario de la Ley 24051 establece como niveles guía de calidad de aire ambiente: Benceno 63 ppb para 20 minutos de exposición; tolueno: 159 ppb para 30 minutos de exposición y para xilenos: 46 ppb para 30 minutos de exposición.

Respecto a compuestos orgánicos volátiles (VOC´s) no está establecido un límite en la legislación vigente.

### 1.4-VOC´s detectables con el Photovac, modelo Voyager

El cromatógrafo gaseoso portátil Photovac, modelo Voyager detecta solamente a VOC´s que presentan potenciales de ionización (P.I) por debajo de 10.6 e-Volt. Entre los que se pueden encontrar en una refinería de petróleo y que podrían ser detectados por el cromatógrafo como VOC´s podemos citar:

Tabla I

VOCs	P.I (eVolt)	VOCs	P.I (eVolt)
benceno	9.25	3-metilpentano	10.08
tolueno	8.82	naftaleno	8.10
o-xileno	8.56	2-butanona	9.53
m-xileno	8.56	m-cresol	8.48
p-xileno	8.45	p-cresol	8.48
etilbenceno	8.76	fenol	8.69
hexano	10.18	sulfuro de hidrógeno	10.43
heptano	10.07	propeno	9.73
ciclohexano	9.98	1-buteno	9.58
metilciclohexano	9.85	cis,trans-2-buteno	9.13
pentano	10.53	1,3-butadieno	9.07
2-metilpentano	10.12	metilmercaptano	9.44
t-Butilmercaptano	9.03	etil disulfuro	9.41

<sup>4</sup> ppb: partes por billón

## 1.5 - Resultados obtenidos

### 1.5.1 - Monitoreo de VOC's

Se realizaron durante este período 4416 determinaciones de VOC's.

En las siguientes tablas se resumen algunos parámetros estadísticos comparando totales, vientos arriba (u otras ubicaciones sin influencia de refinería ) y vientos abajo de la refinería.

Los promedios se determinan por el método de sustitución en los casos donde el porcentaje de valores no detectables es menor al 15 %, salvo en los que se indica con un \* que se aplicó el método del promedio ajustado.

**Tabla II: VOC's totales**

VOC's	2003										2004			Total
	Abr.	May.	Jun.	Jul.	Agos.	Sept.	Oct.	Nov.	Dic.	Ene.	Feb.	Mar.		
<b>N datos</b>	68	148	396	409	395	442	455	345	413	512	457	376	<b>4416</b>	
<b>% no detectables</b>	26,5	10,0	4,3	23,0	17,2	4,1	2,3	2,9	1,9	1,0	0	0,5	<b>5,9</b>	
<b>Promedio</b>	0,15 *	0,14	0,10	0,12*	0,11*	0,25	0,37	0,13	0,13	0,13	0,15	0,15	<b>0,12</b>	
<b>Máximo</b>	2,58	1,60	2,60	1,69	2,11	16,30	21,33	1,46	2,21	2,78	2,51	1,80	<b>21,33</b>	
<b>Percentil 95 %</b>	0,52	0,57	0,38	0,63	0,55	1,11	1,48	0,49	0,55	0,44	0,53	0,60	<b>0,43</b>	
<b>Percentil 99 %</b>	2,02	1,20	1,12	1,08	1,19	2,38	6,35	1,14	1,23	1,36	1,40	1,25	<b>1,42</b>	

\* promedio ajustado

**Tabla III: VOC's vientos arriba**

VOC's	2003										2004			Total
	Abr.	May.	Jun.	Jul.	Agos.	Sept.	Oct.	Nov.	Dic.	Ene.	Feb.	Mar.		
<b>N datos</b>	4	36	119	113	119	133	104	109	104	193	169	145	<b>1348</b>	
<b>% no detectables</b>	50	7,9	10,1	66,4	32,8	10,5	5,8	6,4	1,9	2,6	0	0	<b>12,2</b>	
<b>Promedio</b>	0,01*	0,04	0,03	0,01**	0,01*	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05	<b>0,03</b>	
<b>Máximo</b>	0,04	0,23	0,10	0,09	0,05	0,07	0,18	0,07	0,09	0,10	0,11	0,11	<b>0,18</b>	
<b>Percentil 95 %</b>	0,04	0,08	0,05	0,02	0,03	0,05	0,06	0,05	0,07	0,07	0,09	0,10	<b>0,07</b>	
<b>Percentil 99 %</b>	0,04	0,18	0,08	0,04	0,04	0,06	0,14	0,07	0,08	0,09	0,10	0,11	<b>0,10</b>	

\* promedio ajustado

\*\* percentil 75 %. Se usó porque el porcentaje de datos detectables fue menor del 40 %.

Tabla IV: VOC´s vientos abajo.

VOC´s	2003									2004			Total
	Abr.	May.	Jun.	Jul.	Agos.	Sept.	Oct.	Nov.	Dic.	Ene.	Feb.	Mar.	
<b>N datos</b>	64	112	277	296	276	309	351	236	309	319	288	231	<b>3068</b>
<b>% no detectables</b>	25,0	10,7	1,80	6,4	10,5	1,3	1,1	1,3	1,0	0	0	0,87	<b>3,2</b>
<b>Promedio</b>	0,17*	0,17	0,14	0,16	0,15	0,35	0,47	0,18	0,17	0,19	0,20	0,20	<b>0,22</b>
<b>Máximo</b>	2,58	1,60	2,36	1,69	2,1	16,30	21,33	1,46	2,21	2,78	2,51	1,80	<b>21,33</b>
<b>Percentil 95 %</b>	0,53	0,65	0,49	0,71	0,70	1,22	2,33	0,72	0,71	0,69	0,66	0,80	<b>0,81</b>
<b>Percentil 99 %</b>	2,02	1,32	1,28	1,14	1,44	2,53	7,64	1,29	1,34	1,57	1,87	1,51	<b>2,18</b>

\* promedio ajustado

Los valores de VOC´s oscilaron entre < 0,01 y 21,33 ppm, con un promedio general de 0,03 ppm vientos arriba y 0,22 ppm vientos debajo de la planta.

El 99% de los datos se encuentran por debajo de 2,18 ppm para las mediciones vientos abajo y de 0,10 ppm vientos arriba.

a) Histogramas de frecuencia para los datos obtenidos

En los siguientes gráficos se muestran los histogramas de frecuencias anuales de VOC´s vientos arriba y vientos abajo.

Gráfico I

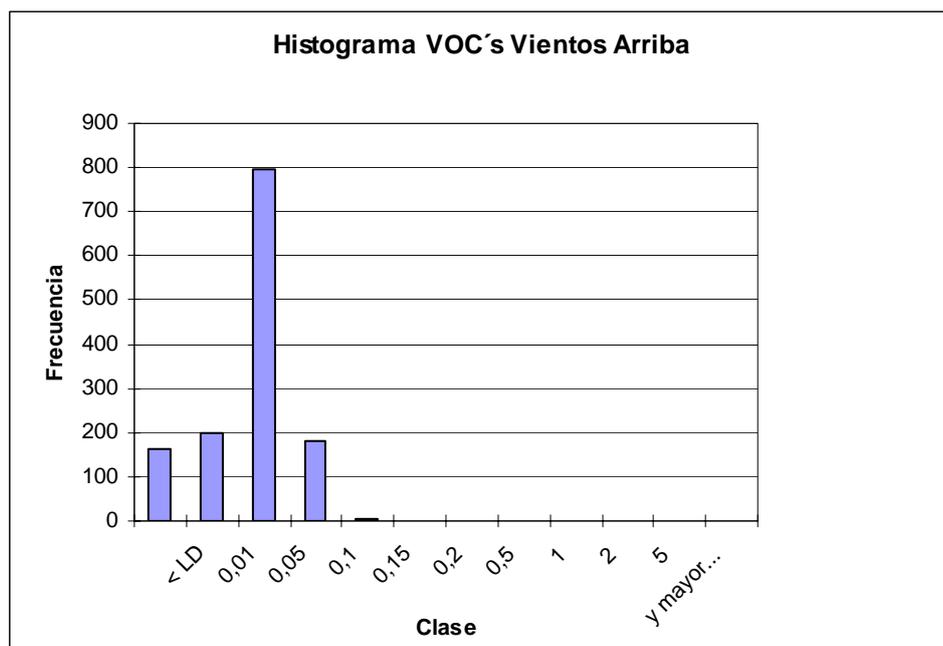
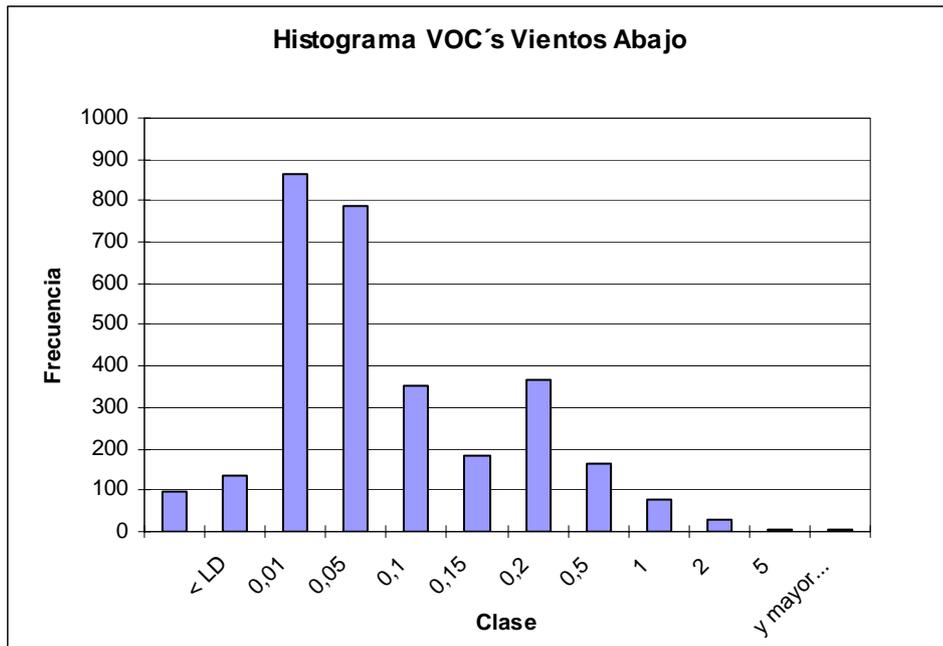


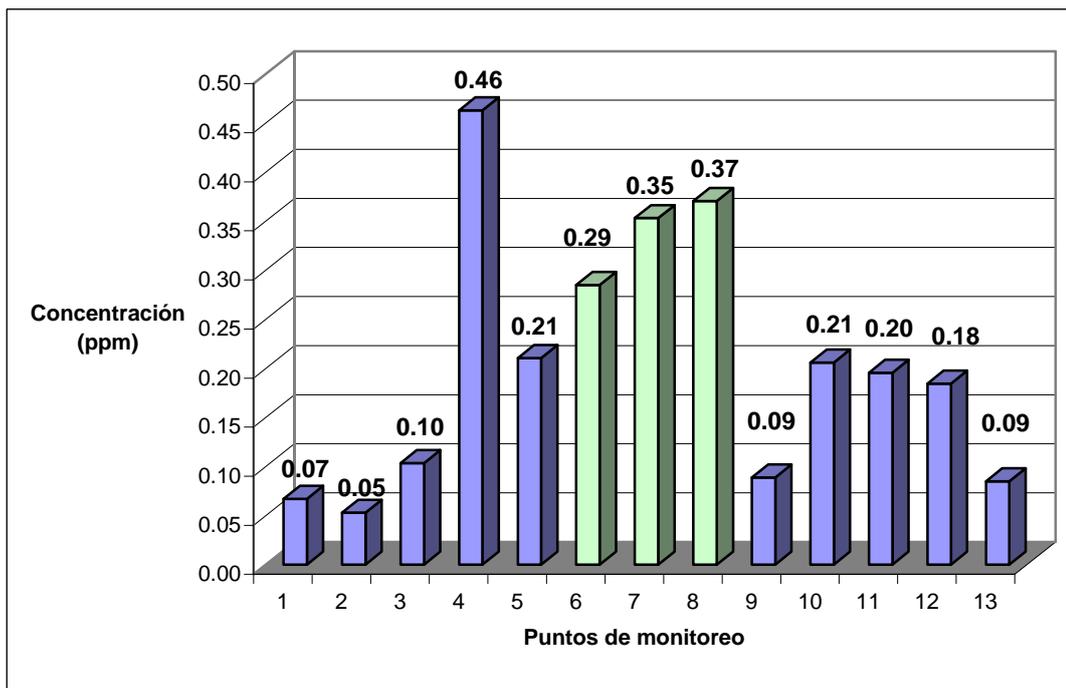
Gráfico II



*b) Promedios anuales de VOC's en cada sitio de monitoreo*

En el gráfico III se presenta una comparación entre los distintos puntos de monitoreo de VOC's anteriormente mencionados y el promedio (expresados en ppm) vientos abajo de la planta.

Gráfico III



Podemos observar que la concentración es mayor en los puntos 4, 6, 7 y 8; los tres últimos en los sitios más próximos a las fuentes de emisión: refinería, piletas y asfaltos, respectivamente.

A medida que nos alejamos de la empresa se observa claramente como la concentración disminuye.

Hay que tener en cuenta que si bien el punto 4 ( primera cuadra de F. Zuviría) es el que presenta el promedio anual mas alto, es importante destacar que el 26 de octubre de 2003 se registraron valores atípicos de VOC´s: 3,98 ; 4,08; 6,27 y 21,33 ppm, coincidentes con una parada de planta.

### 1.5.2 - Monitoreo de Compuestos Aromáticos Volátiles

Se realizaron en esta campaña 365 determinaciones cromatográficas.

En la tabla V se resumen los datos obtenidos:

**Tabla V:** compuestos aromáticos volátiles.

comp. aromáticos	Benceno	Tolueno	o-Xileno	p-xileno
<b>% no detectables</b>	<b>57,3</b>	<b>47,1</b>	<b>94,8</b>	<b>97,3</b>
<b>Máximo</b>	<b>0,479</b>	<b>0,731</b>	<b>0,314</b>	<b>0,052</b>
<b>Percentil 95 %</b>	<b>0,054</b>	<b>0,106</b>	<b>0,022</b>	<b>&lt; LD</b>
<b>Percentil 99 %</b>	<b>0,158</b>	<b>0,263</b>	<b>0,061</b>	<b>0,029</b>

Referencias: Valores expresados en ppm.

- < LD: menor al límite de detección.
- LD benceno: 5 ppb LD Tolueno: 10 ppb  
LD o-xileno: 12 ppb

### Observaciones:

- A partir del mes de enero de 2004 el análisis cromatográfico para evaluar la presencia de benceno, tolueno, o-xileno y etilbenceno se realiza cuando la determinación vientos debajo de VOC´s es mayor a 0,15 ppm. Anteriormente el límite considerado era de 0,20 ppm.
- No se detectó durante esta campaña etilbenceno.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa una mayor frecuencia de ocurrencia para tolueno seguida de benceno, y en menor medida o-xileno.

## **1.6-Conclusiones**

A fin de evaluar las diferencias observadas VOC´s vientos arriba y vientos abajo se aplicó el test- t student para varianzas desiguales verificándose con un 99,9 % de confianza una diferencia estadísticamente significativa en la concentración de los VOC´s vientos abajo de la planta, respecto a los determinados vientos arriba.

El 95 % de los valores de concentración encontrados para benceno, tolueno y oxileno no superan el nivel de guía de calidad de aire del decreto 831 reglamentario de la ley 24051. Si bien estos valores regulados corresponden a períodos de exposición de 20, 30 y 30 minutos respectivamente, la conversión a valores de exposición comparables al tiempo de muestreo (15 segundos) arrojarían niveles guía superiores (a mayor exposición, menor es la dosis aceptable).

## 2. DENUNCIAS DE VECINOS

### Objetivos:

- Analizar estadísticamente las denuncias realizadas por parte de los vecinos contra la firma Petrobras S. A.
- Determinar si existen diferencias significativas o no entre las denuncias por olor de los vecinos adjudicadas a Petrobras S. A y la presencia o el incremento del nivel de concentración de VOC´s.

### 2.1- Introducción

En el presente trabajo se realizó un análisis estadístico de denuncias por parte de los vecinos adjudicadas a la firma Petrobras S. A en el período comprendido entre abril de 2003 y marzo de 2004. Las denuncias se clasifican en: olor, ruido, alarma, humo, luminosidad y derrame/fuga.

Además, se compararon las denuncias vecinales por olores adjudicadas con los valores de VOC´s obtenidos en los monitoreos.

Las estadísticas de denuncias corresponden a la base de datos del CTE y los valores de VOC´s estudiados fueron seleccionados como los más cercanos en horario de monitoreo respecto al horario de denuncia.

### 2.2 - Análisis de denuncias

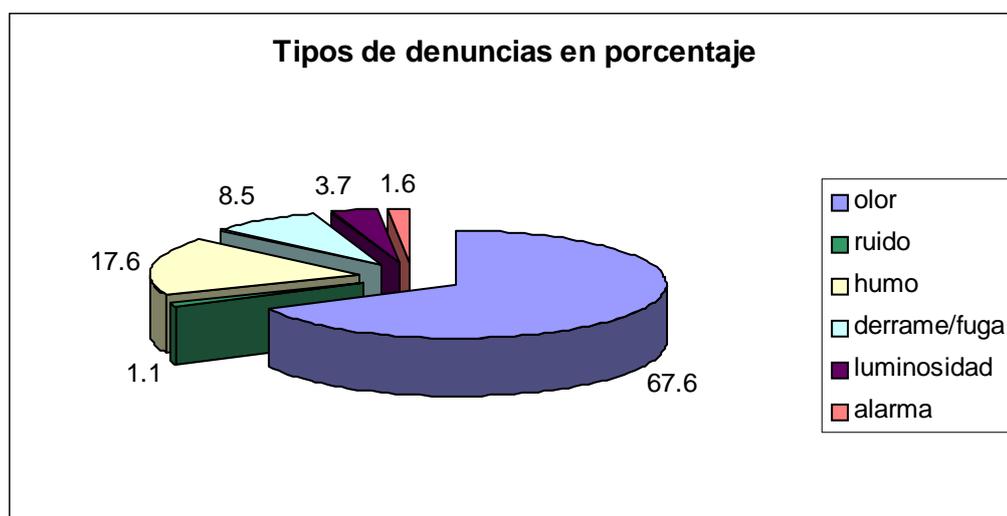
Se registraron de abril de 2003 a marzo de 2004 un total de 188 denuncias contra la planta de Petrobras S. A.

En la tabla IV se presenta el total de las denuncias distribuidas en forma mensual.

	2003									2004		
	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Sept.	Oct.	Nov.	Dic.	Enero	Febr.	Marzo
Nº Denuncias	18	16	22	35	14	14	8	19	15	6	8	13
TOTAL	188											

Analizando en forma particular cada uno de los meses, se observa que en el mes de julio de 2003 se recibieron la mayor cantidad de denuncias con un total de 35, lo que representa el 18,6 % del total.

El gráfico IV muestra el porcentaje de cada uno de los tipos de denuncias.



Como se observa el que mayor números de denuncias registrada es por olor con un 67,6 % del total, seguido por humo con el 17,6 % y en tercer lugar derrame/fuga con el 8,5 %.

Entre las denuncias por olor se distinguen tres tipos para una refinería de petróleo:

- Olor a hidrocarburos o a nafta.
- Olor a gas.
- Olor a compuestos azufrados (mercaptanos, sulfuros).

### **2.3 - Comparaciones entre el promedio del monitoreo de VOC´s respecto al horario de denuncia y el promedio anual del monitoreo (vientos abajo).**

Se calculó el promedio de VOC´s vientos abajo de la refinería en los días y hora de denuncias vecinales por olores dando un resultado de 0,68 ppm. Dada la diferencia observada con el promedio anual vientos abajo de la refinería (0,22 ppm) se evaluó si tal diferencia es estadísticamente significativa.

Mediante una prueba estadística F (test de Fisher) se determinó con un 95 % de confianza que hay diferencias estadísticamente significativas entre las varianzas. Por lo tanto, se aplicó la prueba t-student para varianzas desiguales, comprobándose con un 95 % de confianza que no existen diferencias estadísticamente significativas entre los promedios anteriormente mencionados.

Por lo tanto, se propone continuar con la evaluación una vez obtenidos mayor número de datos.

## **ANEXO A**

### **GUIA PARA ANALISIS DE DATOS CON VALORES NO DETECTABLES**

Los datos generados a partir de mediciones de concentraciones ambientales pueden caer por debajo del límite de detección (LD) del instrumento usado. Estas mediciones son los llamados *valores no detectables*.

Existe una gran variedad de caminos para evaluar estos datos, los cuales se presentan en la siguiente tabla:

<b>No detectables (%)</b>	<b>Método Estadístico</b>
< 15	Método de Substitución
15-50	Método Aitchison
>50-90	Test de Proporciones

Todos los procedimientos para el análisis de los datos con valores no detectables depende de la cantidad de valores por debajo del límite de detección (LD).

#### **Método de Substitución (menos del 15 % de no detectables)**

Si una pequeña proporción de las observaciones son no detectables, (<15 %) estos valores pueden ser reemplazados por un valor pequeño, generalmente el límite de detección (LD) o LD/2. Se procede luego con la evaluación estadística.

#### **Método Aitchison (15 %- 50 % de no detectables)**

El Método de Aitchison es usado para ajustar el promedio y la varianza de los valores por encima del límite de detección.

Dados los valores  $x_1, x_2, \dots, x_m, \dots, x_n$  donde los primeros  $m$  valores están por encima del límite de detección (LD) y los  $(n-m)$  son los datos por debajo de LD.

El método consiste en :

1. Cálculo del promedio  $\bar{x}$  y la varianza  $S^2$  de los datos por encima del LD.
2. Cálculo del promedio ajustado mediante la siguiente fórmula:

$$\bar{x} = \frac{m}{n} \bar{X}$$

3. Cálculo de la varianza y desviación estándar ajustada mediante la siguiente fórmula

$$s^2 = \frac{m-1}{n-1} S^2 + \frac{m(n-m)}{n(n-1)} \bar{X}$$

$$s = \sqrt{s^2}$$

donde:

**$m$** : número de datos por encima del LD.

**$n$** : número de datos totales.

**$n-m$** : número de datos no detectables.

$\bar{X}$ : promedio de los datos por encima del LD.

$S^2$ : varianza de los datos por encima de LD.

$\bar{x}$ : promedio ajustado.

$s^2$ : varianza ajustada.

$s$ : desviación estándar.

### **Test de Proporciones (Mayor de 50 % de no detectables)**

Si más del 50 % de los valores están por debajo del LD para la evaluación de los datos se usa el Test de Proporciones.

Dado el promedio como parámetro de interés; se considera el percentil mayor al porcentaje de no detectables como la función estadística evaluada. Por ejemplo si existe un 67% de no detectables se considera el percentil 75 como promedio.