



Programa: Monitoreo y Control de los Contaminantes del Agua y de la Atmósfera

Subprograma: Monitoreo de Emisiones Gaseosas Industriales

Objetivos del Subprograma: Disponer de un programa de control de emisiones gaseosas industriales continuas, difusas y eventuales. Analizar causas de desvíos e informar a la Autoridad de Aplicación. Evaluar su impacto ambiental en el área industrial de Ing. White.

Período: Enero a Diciembre de 2014.



Resumen del Plan de Trabajo

Se presentan los resultados de los monitoreos de cloruro de vinilo monómero (CVM), compuestos orgánicos volátiles (VOC) y benceno, tolueno, etilbenceno y o-xileno (BTEX) y del sistema de sensores perimetrales de cloro.

Tareas	
1.	Monitoreo de cloruro de vinilo - perímetro de la empresa Solvay Indupa S.A.I.C3
2.	Monitoreo de emisiones de VOC y BTEX periferia de refinería Petrobras Argentina S.A..... .7
3.	Monitoreo de Emisiones de cloro 11
4.	Conclusiones Generales del Subprograma 12
5.	Anexos 13



1. Monitoreo de cloruro de vinilo en el perímetro de la empresa Solvay Indupa S.A.I.C.

1.1. Objetivo

Evaluar la presencia y ocurrencia de cloruro de vinilo monómero en aire, en la periferia de las Plantas del complejo industrial de la empresa Solvay Indupa S.A.I.C.

1.2. Introducción

El Cloruro de vinilo monómero (CVM), es un compuesto organoclorado gaseoso a temperatura y presión ambientales, que se obtiene a partir de la pirólisis del 1,2 dicloroetano, y es utilizado en la fabricación de policloruro de vinilo (PVC), a partir de la reacción de polimerización del monómero. Las hojas de seguridad internacionales de CVM, *Material Safety Data Sheet*, MSDS, indican riesgos de inflamabilidad, toxicidad, reactividad y de efectos crónicos extremos asociados al CVM¹. La Agencia de Protección Ambiental de USA (EPA), y la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer, IARC, han calificado al CVM como sustancia cancerígena comprobada².

1.3. Marco Legal

El Cloruro de Vinilo Monómero (CVM) está incluido como residuo especial en el Decreto 806/97 reglamentario de la Ley Provincial N° 11720. No hay establecidas normas de calidad de aire, ni niveles guía de emisión en la legislación local, provincial ni nacional. Tampoco la legislación nacional y provincial establecen normas ni niveles guías aplicables a emisiones perimetrales. La Agencia de Protección Ambiental de Australia³, recomienda como referencia el valor de 0,017 ppm de CVM por tratarse de un valor límite para concentraciones perimetrales de plantas productoras de PVC y/o CVM.

De todas maneras, y a pesar de no disponer de un límite de referencia se continuará adoptando como criterio el valor límite de 0,025 ppm⁴, que da lugar a la notificación por parte del CTE a la planta industrial.

¹ Código Federal de Regulaciones de USA, CFR 40, listado U403 de residuos tóxicos.

² Evaluación del Riesgo Carcinogénico en Humanos de Compuestos Químicos. Volumen 19. Agencia Internacional de Investigación del Cáncer, IARC. Lyons. 1979.

³ Victoria Government Gazette; N° S 240; pág. 24. Government for the State of Victoria. Australia. 2001..

⁴ Coincidente con el límite de detección del método analítico.



1.4. Metodología

1.4.1. Período de monitoreo

Desde el 01/01/2014 al 31/12/2014.

1.4.2. Equipo utilizado

Cromatógrafo gaseoso portátil, marca Photovac, modelo Voyager, con detector de fotoionización (PID), con lámpara ultravioleta (UV) de 10,6 eV, y columna cromatográfica selectiva para CVM.

1.4.3. Método de referencia

EPA TO-14 A. Apéndice B. Según Anexo I de la Disposición OPDS 3095/08 que otorgó la habilitación del laboratorio.

1.4.4. Límite de detección

Límite de detección de 0,025 ppm, con un ancho de ventana de 5% y utilizando gas portador Nitrógeno, calidad 5,55.

1.4.5. Calibraciones

Se realizaron calibraciones periódicas utilizando gas patrón certificado de concentración $1,04 \pm 0,01$ ppm.

1.4.6. Procedimiento de muestreo

Se realizaron monitoreos de rutina y extraordinarios durante los 7 días de la semana, a cargo de la Guardia Móvil del Comité Técnico Ejecutivo.

Los monitoreos de rutina se realizaron sistemáticamente y en tiempo real, 8 veces al día en distintos horarios, con 3 determinaciones cromatográficas por rondín, por lo que se realizaron 24 mediciones al día. Asimismo, en las oportunidades en las cuales se detectó CVM se hicieron análisis reiterados para evaluar la persistencia o no del contaminante. Por otra parte determinadas condiciones meteorológicas, instrumentales y eventos extraordinarios impiden la realización de la toma de muestra.

⁵ Con contenido de hidrocarburos totales inferior a 0,1 ppm.



En cada caso se tuvieron siempre en cuenta las condiciones meteorológicas de velocidad y dirección de viento, de tal manera de realizar mediciones vientos abajo de las instalaciones de Solvay Indupa, a partir de los datos meteorológicos suministrados por la propia estación instalada en la sede del CTE.

Durante los primeros días del mes de octubre se modificó la frecuencia de monitoreo a raíz de problemas de autonomía del equipo para mediciones en campo. Vale aclarar que el equipo está discontinuado, por lo tanto se dificulta encontrar repuestos mientras se busca suplantarlos por otro de similares características. Los monitoreos se redujeron a partir de esa fecha en un 50%, priorizándose de todas maneras el control en caso de eventos industriales que pudieran producir emisiones de CVM.

1.4.7. Procesamiento de datos

Por tratarse de muestras ambientales, existen muchos valores por debajo del límite de detección del método analítico. El análisis de los datos se realiza de acuerdo a la metodología recomendada por la EPA⁶, que fija diferentes procedimientos para la evaluación de los datos en función del porcentaje de valores no detectables. De acuerdo a dicha metodología, no fue posible calcular los promedios debido a los altos porcentajes de valores por debajo del límite de detección. Por ese motivo, a los efectos de comparar el comportamiento interanual se utilizaron porcentajes de detección anuales.

1.5. Resultados

En este período de monitoreo, el CTE ha realizado un total de 6531 mediciones para la determinación de CVM, alrededor de las plantas productivas de PVC y VCM de Solvay Indupa.

Del total de estas 6531 mediciones realizadas, el 97,7% (6383 determinaciones) resultaron menores al límite de detección del método analítico empleado (0,025 ppm), mientras que su complemento, el 2,3% (148 mediciones) se obtuvieron valores que oscilaron entre 0,025 y 1,040 ppm, que están por encima del límite de referencia fijado por la Agencia Australiana.

Ciertas direcciones de viento, (ONO – O – OSO – SO) obligaron al CTE a realizar las mediciones sobre el área poblada de Ingeniero White, en donde se realizaron un total de 1175 mediciones, que representan un 18% sobre el total de los datos. De estos 1175 análisis, 18 resultaron en

⁶ Data Quality Assessment: A Reviewer's Guide (QA/G-9R). USEPA/240/B06/003.



valores mayores al límite de detección, lo que representa un 0,27% sobre el total de los datos generales. El valor máximo detectado sobre la población en el monitoreo de rutina alcanzó 0,501 ppm de concentración. En el gráfico I y II del Anexo I (página 14) se muestran los resultados anuales del monitoreo.

La distribución de los valores detectados, en función de los rangos de valores, demuestran que se mantienen como en años anteriores un alto porcentaje de valores no detectables, situación que puede visualizarse en el gráfico III del Anexo I (página 15).

1.6. Informe de causas

Diariamente se informa a la empresa de los resultados del monitoreo, y la empresa responde notificando las posibles causas de emisión. Realizando un seguimiento de los informes emitidos por la empresa, se pudo determinar que esos eventos, en los cuales la medición arrojaba valores de cloruro de vinilo en aire, fueron aislados y puntuales, estuvieron bien identificados y en general vinculados con alguna variación operativa en las plantas de producción de Solvay Indupa.

1.7. Conclusiones

Al igual que en el 2013, se observa una importante disminución en el porcentaje de datos detectables respecto de años anteriores, el año 2014 es el más bajo reportado históricamente. En el gráfico IV del Anexo I (página 16) se puede observar la tendencia de los porcentajes de valores detectables en los últimos 12 años de monitoreo.

De los datos analizados en el 2014, más del 97% resultaron menores al límite de detección del método ($P90 \leq 0,025$ ppm), por lo cual en este período no es posible utilizar la metodología recomendada por la EPA para la estimación del promedio anual, ya que esta guía es aplicable cuando los datos no detectables resulten inferiores al 90%.

Respecto a las causas de emisión de CVM, se han podido identificar un alto porcentaje de las mismas. Paralelamente, la implementación de medidas de adecuación requeridas por la autoridad de aplicación, principalmente la instalación de un segundo horno de tratamiento de residuos clorados, cuya puesta en marcha se concretó a mediados del año 2013, corrigió la principal causa de emisiones de CVM a la atmósfera. Esto demuestra la eficacia del programa de monitoreo de CVM, y la importancia de sostenerlo en el tiempo.



2. Monitoreo de Emisiones de VOC y BTEX en la Periferia de Refinería Petrobras Argentina S.A.

2.1. Objetivo

Evaluar el impacto ambiental producido por las emisiones gaseosas provenientes de la Refinería Petrobras de la ciudad de Bahía Blanca en el área perimetral circundante.

2.2. Marco Legal

Benceno, tolueno, etilbenceno y o-xileno (BTEX) están incluidos como residuos especiales en el Decreto 806/97 reglamentario de la Ley Provincial N° 11720. No existe legislación nacional aplicable respecto a límites para emisiones perimetrales. No obstante, y en función del objetivo de este monitoreo, actualmente se toma como referencia los valores límites para concentraciones perimetrales industriales recomendados por la Agencia de Protección Ambiental de Australia⁷: 0,017ppm para benceno, 3,2ppm para tolueno, 3,3ppm para etilbenceno y 2,7 ppm para o-xileno.

2.3. Metodología

2.3.1. Período de Monitoreo

Desde el 01/01/14 al 31/12/14.

2.3.2. Procedimiento de Muestreo

Se realizan 6 monitoreos diarios de Compuestos Orgánicos Volátiles (VOC) por duplicado vientos arriba y abajo de la refinería Petrobras, constituyendo 6 franjas horarias. También se efectúa un análisis de BTEX por cromatografía, vientos abajo de la planta. Este es un muestreo sistemático que se realiza diariamente todos los días del año, salvo que ciertas condiciones meteorológicas, instrumentales y/o eventos extraordinarios impidan la realización del mismo. En cada caso se tienen siempre en cuenta las condiciones meteorológicas de dirección de viento, de tal manera de realizar mediciones vientos abajo de las instalaciones de Petrobras, a partir de los datos suministrados por la estación meteorológica instalada en la sede del CTE.

El cromatógrafo portátil utilizado para estos monitoreos, en el mes de octubre comenzó a presentar problemas en la autonomía para trabajo en campo. Por ello se redujeron los monitoreos

⁷Victoria Government Gazette. 2001. Government for the State of Victoria. Australia, N° S 240: 24.



de VOC y BTEX a dos veces por día, a fin de extender la vida útil del equipo mientras se busca suplantarlos por otros de similares características.

2.3.3. Equipo Utilizado

Cromatógrafo de gases marca Photovac modelo Voyager con detector de fotoionización (PID), lámpara ultravioleta (UV) de 10,6 eV y para la separación cromatográfica de BTEX columnas cromatográficas selectivas específicas.

2.3.4. Límite de Cuantificación

Límite de cuantificación de 0,01 ppm para VOC; 0,005 ppm para benceno; 0,010 ppm para tolueno; 0,012 ppm para o-xileno y 0,010 ppm para etilbenceno.

2.3.5. Calibraciones

Con gas patrón certificado de isobutileno de concentración 7,8 ppm para VOC y con un gas patrón certificado con trazabilidad internacional con 1 ppm de BTEX, balance en nitrógeno, para los compuestos separados por cromatografía. Como gas carrier se utiliza N₂, calidad 5,5⁸.

2.3.6. Método de Referencia

EPA TO-14 A apéndice B. Según anexo I de la Disposición OPDS 3095/08 que otorgó la habilitación del laboratorio.

2.3.7. Procesamiento de Datos

Por tratarse de muestras ambientales, existen muchos valores por debajo del límite de detección del método. Los valores promedios mensuales y anuales se determinaron de acuerdo a la metodología recomendada por la EPA⁹, que fija diferentes procedimientos para la evaluación de los datos de acuerdo al porcentaje de valores no detectables.

2.4. Resultados

2.4.1. Compuestos Orgánicos Volátiles (VOC)

⁸ Con contenido de hidrocarburos totales inferior a 0,1 ppm.

⁹ Data Quality Assessment: A Reviewer's Guide (QA/G-9S). 2006. Environmental Protection Agency, EPA. EE.UU.



Se obtuvieron 4984 datos cuyos valores oscilaron entre < 0,01 ppm y 6,88 ppm, con un promedio general de 0,02 ppm vientos arriba y 0,15 ppm vientos abajo de la planta. El 99% de los datos se encuentra por debajo de 1,32 ppm para las mediciones vientos abajo y de 0,11 ppm vientos arriba. En la tabla I del Anexo II (pág. 17) se muestran los resultados obtenidos mes a mes.

Respecto a la evolución mensual puede observarse que los mayores promedios vientos abajo se observaron durante el mes de diciembre, seguido de noviembre y octubre. En el gráfico I del Anexo II (pág. 18) se muestran los promedios vientos arriba y vientos abajo.

2.4.2. Benceno, Tolueno, Etilbenceno y O-Xileno

En la siguiente tabla se presenta un resumen de los resultados de BTEX obtenidos durante todo el año 2014, tomados sobre un total de 1207 datos.

Año 2014	benceno	tolueno	etilbenceno	xileno
N datos	1207	1207	1209	1208
% no detectables	96,9	91,3	99,8	99,8
Promedio (ppm)	ND	ND	ND	ND
Máximo (ppm)	0,050	0,281	0,032	0,024
Percentil 95 % (ppm)	<LC	0,015	<LC	<LC
Percentil 98 % (ppm)	0,010	0,050	<LC	<LC
Percentil 99 % (ppm)	0,006	0,028	<LC	<LC

< LC: Menor al límite de cuantificación del método.

ND: No Determinado, ya que el % de no detectables es >90%.

Respecto a los niveles de referencia de Australia: benceno superó el límite en 6 oportunidades, lo que representa un 0,5 % de las veces. Tolueno, etilbenceno y o-xileno nunca superaron los valores de referencia.

2.5. Comparación con Resultados Históricos

2.5.1. Compuestos Orgánicos Volátiles (VOC)

En el gráfico II del Anexo II (pág. 19) se muestra la comparación de promedios desde el año 2003. Se puede observar que el promedio del año 2014 aumentó respecto al 2013 pero es menor al registrado en 2011 y 2012.



2.5.2. Benceno, Tolueno, Etilbenceno y O-Xileno

En el gráfico III del Anexo II (pág. 20) se presentan los valores de BTEX obtenidos durante el período 2003-2014. Puede observarse que los percentiles 98 y 99 de benceno y tolueno se encuentran dentro del rango de años anteriores.

2.6. Conclusiones

Como todos los años, se registra una diferencia de un orden de magnitud entre los promedios de VOC vientos abajo respecto a vientos arriba de la refinería.

Si bien los niveles de percentil 98 y 99 de benceno se encuentran entre los más bajos históricos, el nivel guía de Australia tomado como referencia se superó en 6 oportunidades, sobre 1207 mediciones, lo que representa un 0,5 %.

El monitoreo sistemático demuestra ser una importante herramienta de control de las emisiones de la refinería.



3. Monitoreo de Emisiones de Cloro

3.1. Chequeo de sensores de Cloro

Durante el año 2014 se realizaron 23 auditorías de los sensores perimetrales de cloro, en conjunto con personal de Solvay Indupa S.A.I.C. Las mismas consisten en pruebas de campo (sobre el sensor, en el punto que está colocado) en las que se expone el mismo a cloro gaseoso durante unos segundos. Se verifica que se activen los dos niveles de alarma - 9 y 25 ppm - tanto en la empresa, como la señal que se recibe en el Comité Técnico Ejecutivo.

Durante el año 2014 se produjeron 9 casos de alarma de sensores perimetrales. En 2 de las oportunidades se trato de un evento de planta, las 7 restantes correspondieron a fallas de algún sensor. En todos los casos intervino la Guardia Móvil, monitoreando vientos abajo de la planta con equipos portátiles, no constatándose en ningún caso presencia de cloro fuera del perímetro de la planta. En las oportunidades que se produjeron fallas en el sensor, las mismas fueron chequeadas posteriormente por el CTE a fin de verificar el correcto funcionamiento. La empresa, además informó 14 veces tareas de mantenimiento en sensores.



4. Conclusiones Generales del Subprograma

Los monitoreos sistemáticos de emisiones en la periferia de las industrias, realizados en tiempo real por cromatografía gaseosa, demuestran ser una importante herramienta de control de las emisiones industriales.

Se observa una disminución en el número de valores detectables de CVM en la periferia Solvay Indupa S.A.I.C. En el año 2014 el porcentaje de datos detectables fue el más bajo reportado históricamente.

El promedio anual de VOC vientos abajo de la refinería fue levemente superior al del año anterior e inferior al período 2011-2012. Los niveles de percentil 99 de benceno fueron inferiores al año anterior mientras que el percentil 98 fue mayor. Continúan detectándose valores puntuales por encima del nivel guía de Australia tomado como referencia.

Se ve claramente la conveniencia de contar con un marco legal que regule las emisiones perimetrales, de manera de poder actuar ante desvíos que se observen, a través de elementos objetivos.



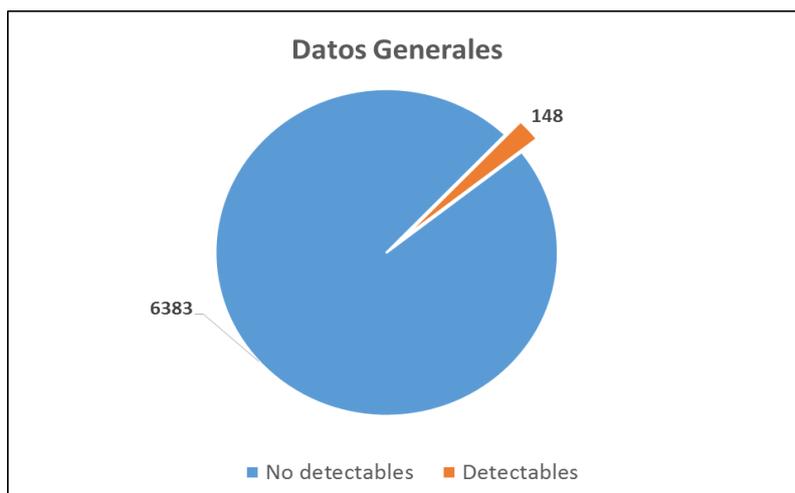
ANEXOS

Programa: Monitoreo y Control de los Contaminantes del Agua y de la Atmósfera.

Subprograma: Monitoreo de Emisiones Gaseosas Industriales.

ANEXO I – Monitoreo de cloruro de vinilo en el perímetro de la empresa Solvay Indupa S.A.I.C.

Gráfico I. Registros anuales de CVM en la periferia de las plantas de Solvay Indupa S.A.I.C.



Gráficos II. Mediciones anuales de VCM sobre la zona urbana.

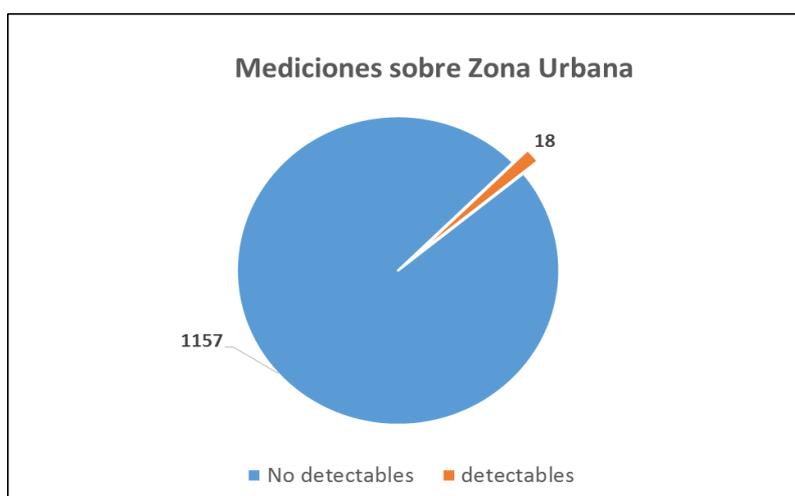
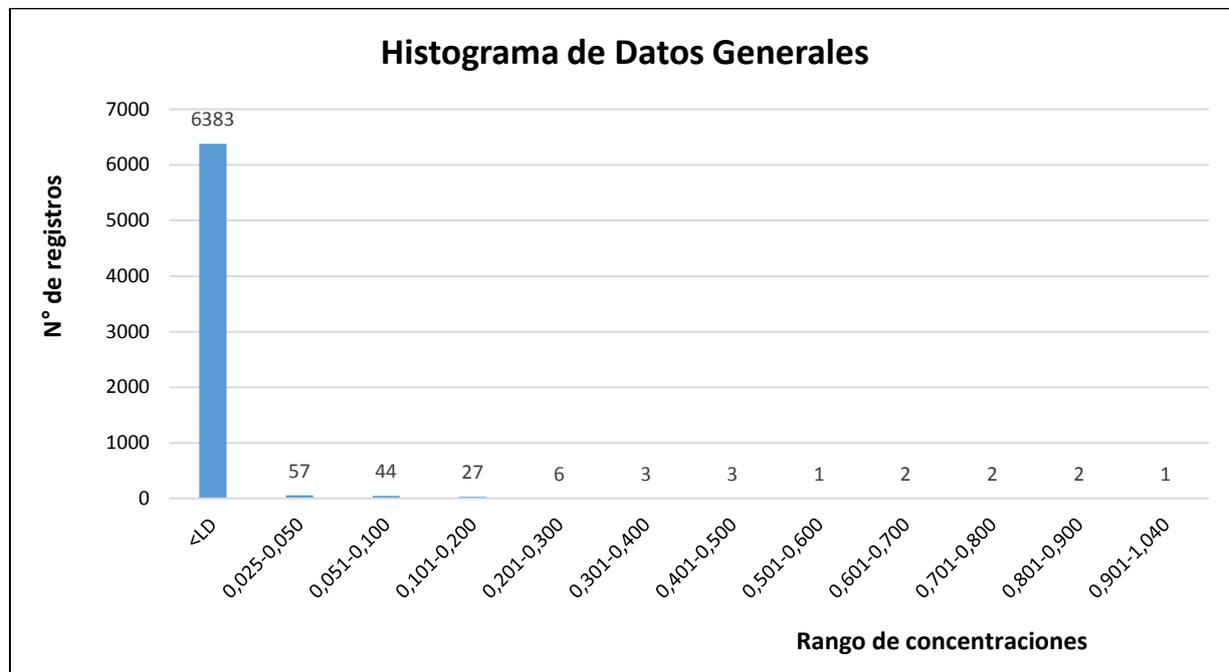
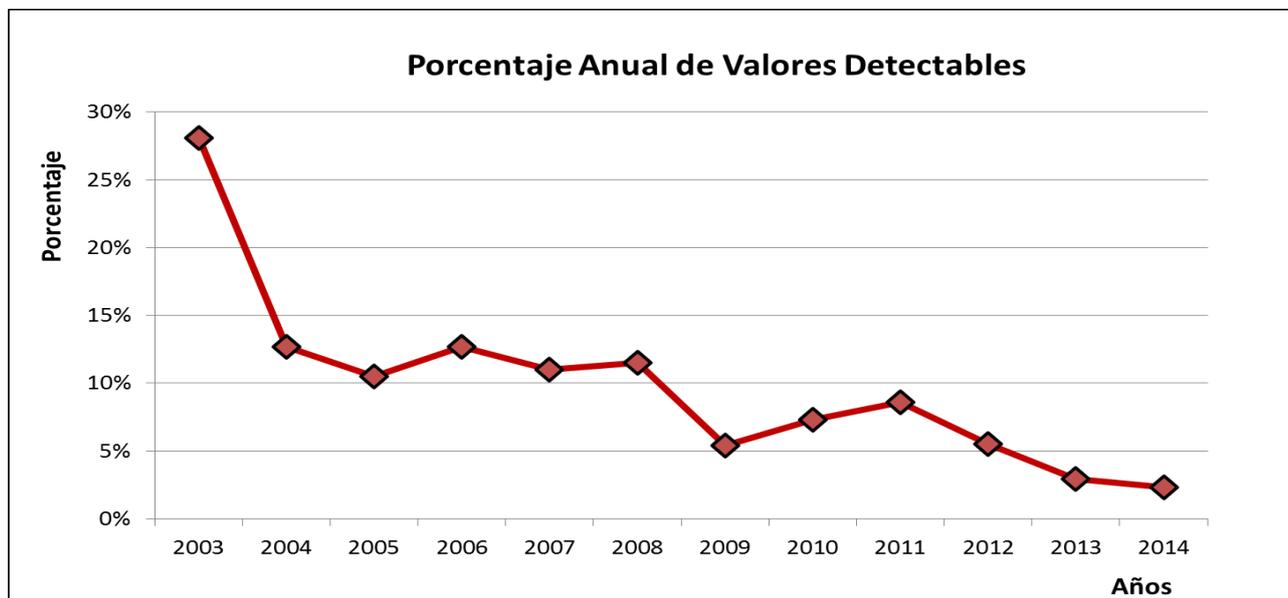


Gráfico III. Gráfico de distribución en función de los rangos de valores.

*Referencia: <LD: Valores menores al límite de detección.



Gráfico IV. Historial del porcentaje anual de valores detectables en los últimos 12 años.





Anexo II - Monitoreo de Emisiones de VOC's y BTEX en la Periferia de Refinería Petrobras Argentina S.A.

Tabla I. Monitoreo de emisiones gaseosas de VOC's perimetrales a la Refinería Petrobras Argentina S.A.

Vientos Arriba	enero	febrero	marzo	abril	mayo	junio	julio	agosto	septiembre	octubre	noviembre	diciembre	anual
N° datos	304	216	268	202	235	300	220	266	238	154	48	36	2492
% no detectables	64,5	49,1	54,9	39,6	22,6	37,7	72,7	74,1	40,3	12,3	33,3	44,4	48,2
Promedio(ppm)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,05	0,05	0,01	0,02
Máximo (ppm)	0,09	0,13	0,06	0,14	0,20	0,11	0,18	0,12	0,11	0,68	1,12	0,06	1,12
Percentil 95% (ppm)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,06	0,13	0,09	0,04	0,05
Percentil 99% (ppm)	0,06	0,05	0,04	0,07	0,06	0,05	0,13	0,09	0,09	0,34	0,64	0,06	0,11

Vientos Abajo	enero	febrero	marzo	abril	mayo	junio	julio	agosto	septiembre	octubre	noviembre	diciembre	anual
N° datos	304	216	268	202	239	300	220	266	238	154	48	36	2492
% no detectables	7,9	6,0	10,4	5,0	2,1	2,7	15,0	10,2	4,6	0,0	14,6	11,1	7,2
Promedio (ppm)	0,11	0,13	0,10	0,08	0,11	0,11	0,20	0,16	0,18	0,24	0,36	0,46	0,15
Máximo (ppm)	1,07	1,67	2,20	0,87	2,16	1,06	3,19	6,88	4,85	1,89	3,88	2,84	6,88
Percentil 95% (ppm)	0,38	0,36	0,38	0,32	0,28	0,41	0,58	0,39	0,48	0,69	1,20	1,88	0,48
Percentil 99% (ppm)	0,79	1,55	0,83	0,56	0,66	0,73	1,39	1,22	1,48	1,56	2,99	2,69	1,32



Gráfico I. Promedios de VOC's vientos arriba y abajo de la Refinería.

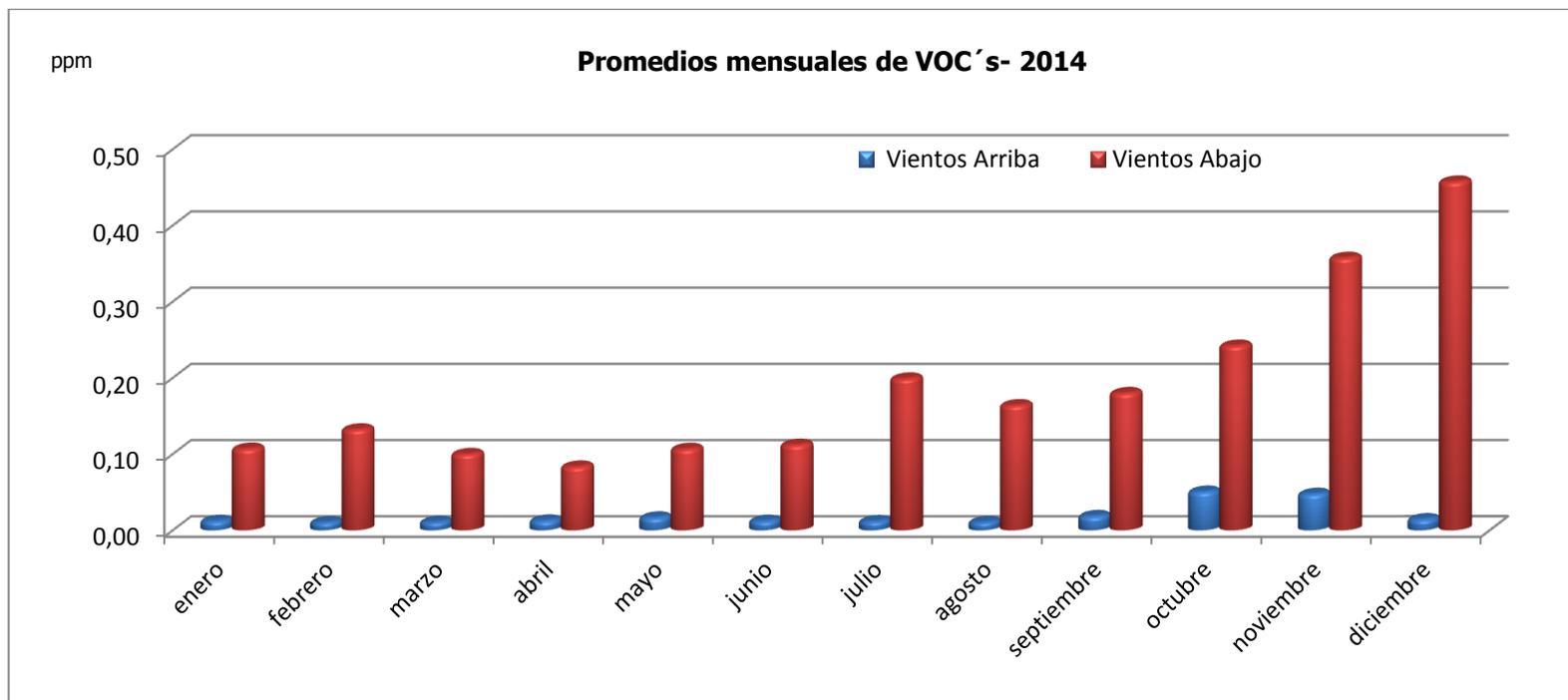




Gráfico II. Comparación de promedios de VOC's desde 2003 al 2014

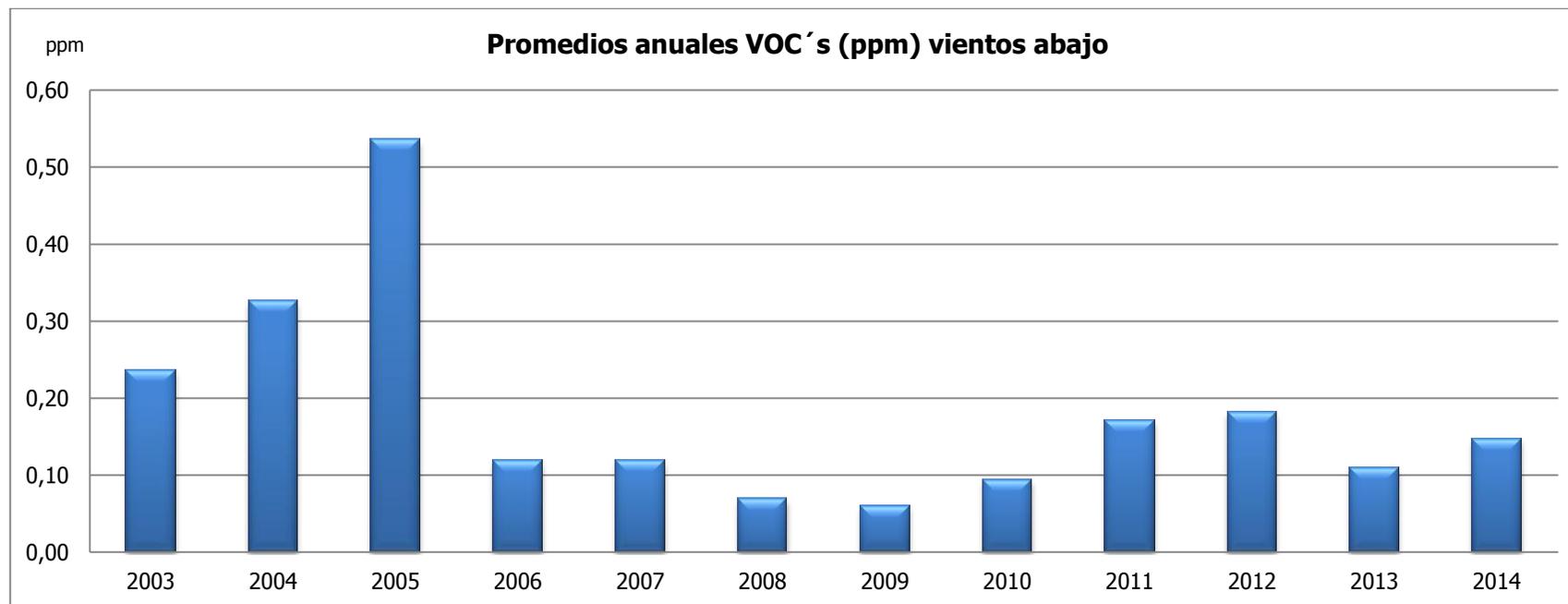




Gráfico III. Valores de BTEX obtenidos durante el período 2003-2014

