



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 2015.



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..... .8
3.	Monitoreo de Emisiones de cloro 12
4.	Conclusiones Generales del Subprograma 13
5.	Anexos14



1. Monitoreo de cloruro de vinilo en el perímetro de 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, productora de policloruro de vinilo (PVC) y cloruro de vinilo monómero (CVM).

1.2. Introducción

El 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.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) considera como valor de referencia para un aire ambiente no impactado una concentración de 0,0012 ppm. Cerca de zonas industriales y de eliminación de residuos clorados se han publicado concentraciones mucho más altas (hasta 3 ppm) y concentraciones máximas de 0,4 ppm han sido reportadas por la OMS en el aire de los espacios cerrados en casas adyacentes a rellenos sanitarios municipales¹.

El CVM, "es una sustancia manufacturada que no está naturalmente presente en el aire; sin embargo, puede formarse en el ambiente cuando otras sustancias manufacturadas, como el tricloroetileno, tricloroetano y tetracloroetileno, son degradadas por ciertos microorganismos"². "A temperatura ambiente, es un gas incoloro, se inflama fácilmente y es inestable a altas temperaturas. Existe en forma líquida si se mantiene bajo alta presión o temperaturas bajas. Tiene un leve olor dulce, que puede empezar a detectarse cuando la concentración en el aire es de 3 ppm. Este elevado umbral de olor es de poca utilidad para prevenir exposición excesiva". Además en humanos, "...en un corto tiempo de exposición a elevados niveles en un rango de 40 a 900 ppm ha resultado en mareos, dolores de cabeza, euforia y narcosis"³. La importancia toxicológica ambiental radica en que el CVM generalmente existe en forma de gas y que su ruta de exposición más probable es por inhalación. Es posible no encontrar este compuesto en aire urbano,

^{1, 3} WHO, *Vinyl Chloride*. Environmental Health Criteria 215, World Health Organization

² Agency for Toxic Substances and Disease, *Public Health Statement*, Division of Toxicology and Environmental Medicine Registry, (2006)

³ Calabrese E. y Kenyon E., *Air Toxics and Risk Assessment - Part II: Chemical-Specific Assessments*, CRC Press, EE. UU, (1991)



suburbano o rural en cantidades que pueden detectarse con métodos de análisis corrientes. "Sin embargo, se ha encontrado CVM en niveles de hasta 1 ppm en el aire cercano de plantas que manufacturan o procesan CVM y/o PVC."⁴. La importancia del control ambiental del CVM surge de los estudios epidemiológicos en seres humanos que han evidenciado que el CVM está asociado con cierto cáncer de hígado en humanos y ha sido clasificado como cancerígeno dentro del Grupo A de la EPA⁵.

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 CVM⁶. La Agencia de Protección Ambiental de USA (EPA), y la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer, IARC, han calificado al CVM como sustancia cancerígena comprobada

1.3. Marco Legal

El Cloruro de Vinilo Monómero 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 Australia⁷, 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 ppm⁸, que da lugar a la notificación por parte del CTE a la planta industrial.

1.4. Metodología

1.4.1. Período de monitoreo

Desde el 01/01/2015 al 31/12/2015.

⁴ WHO, *Vinyl Chloride*. Environmental Health Criteria 215, World Health Organization

⁵ EPA, *Toxicological Review of Vinyl Chloride*, Environmental Protection Agency, EE.UU, 2000.

⁶ Código Federal de Regulaciones de USA, CFR 40, listado U403 de residuos tóxicos.

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

⁸ Coincidente con el límite de detección del método analítico.



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 5,5⁹.

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, 4 veces al día en diferentes horarios, con 3 determinaciones cromatográficas por rondín, por lo que se realizaron 12 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.

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.

⁹ Con contenido de hidrocarburos totales inferior a 0,1 ppm.



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 EPA¹⁰, 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 utilizó el porcentaje anual de valores detectados.

1.5. Resultados

En este período de monitoreo, el CTE ha realizado un total de 3872 mediciones para la determinación de CVM, alrededor de las plantas productivas de PVC y VCM de Solvay Indupa.

Del total de estas 3872 mediciones realizadas, el 97,2% (3764 determinaciones) resultaron menores al límite de detección del método analítico empleado (0,025 ppm), mientras que su complemento, el 2,8% (108 mediciones) se obtuvieron valores que oscilaron entre 0,025 y 0,515 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 483 mediciones, que representan un 12,5% sobre el total de los datos. De estos 483 análisis, ningún valor resultó mayor al límite de detección. En los gráficos Ia y Ib del Anexo I (página 15) se muestran los resultados anuales y mensuales 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 II del Anexo I (página 16).

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

¹⁰ Data Quality Assessment: A Reviewer's Guide (QA/G-9R). USEPA/240/B06/003.



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 años anteriores, se mantiene bajo el porcentaje de datos detectables, que durante este período resultó de 2,8%; el año 2014 con 2,3% es el más bajo reportado históricamente. En el gráfico III del Anexo I (página 17) se puede observar la tendencia de los porcentajes de valores detectables en los últimos años de monitoreo.

De los datos analizados en el 2015, 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%.

La identificación y mitigación adoptada por la empresa frente a las emisiones, conjuntamente con la implementación de medidas de adecuación requeridas por la autoridad de aplicación, resultaron en una mejora ambiental en las emisiones de cloruro de vinilo. Esto demuestra la eficacia del programa de monitoreo, 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 Australia¹¹: 0,017 ppm para benceno, 3,2 ppm para tolueno, 3,3 ppm para etilbenceno y 2,7 ppm para o-xileno.

2.3. Metodología

2.3.1. Período de Monitoreo

Desde el 01/01/15 al 31/12/15.

2.3.2. Procedimiento de Muestreo

Se realizan 2 monitoreos diarios de Compuestos Orgánicos Volátiles (VOC) por duplicado vientos arriba y abajo de la refinería Petrobras. 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.

¹¹Victoria Government Gazette. 2001. Government for the State of Victoria. Australia, N° S 240: 24.



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 5,5¹².

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 EPA¹³, 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)

Se obtuvieron 1704 datos cuyos valores oscilaron entre < 0,01 ppm y 5,98 ppm, con un promedio general de 0,01 ppm vientos arriba y 0,20 ppm vientos abajo de la planta. El 99% de los datos se encuentra por debajo de 2.34 ppm para las mediciones vientos abajo y de 0,05 ppm vientos arriba. En la tabla I del Anexo II (pág. 18) se muestran los resultados obtenidos mes a mes.

¹² Con contenido de hidrocarburos totales inferior a 0,1 ppm.

¹³ Data Quality Assessment: A Reviewer's Guide (QA/G-9S). 2006. Environmental Protection Agency, EPA. EE.UU.



Respecto a la evolución mensual puede observarse que los mayores promedios vientos abajo se observaron durante el mes de enero, seguido por febrero, marzo y diciembre. En el gráfico I del Anexo II (pág. 19) 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 2015, tomados sobre un total de 417 cromatogramas.

	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	o-Xileno
N datos	417	417	417	417
% no detectables	92,1	86,7	98,6	99,1
Promedio (ppm)	----	0,013	-----	-----
Máximo (ppm)	0,087	0,144	0,063	0,019
Percentil 95 % (ppm)	0,007	0,023	0,000	0,000
Percentil 98 % (ppm)	0,015	0,058	0,000	0,000
Percentil 99 % (ppm)	0,022	0,091	0,010	0,000

< LC: Menor al límite de cuantificación del método.

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

Respecto a los niveles de referencia de Australia: benceno superó el límite en 6 oportunidades, lo que representa un 1,4% de las veces y todos los datos corresponden al primer trimestre. 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. 20) se muestra la comparación de promedios desde el año 2003. Se puede observar que el promedio del año 2015 aumentó respecto al de los dos últimos años, obteniéndose un promedio comparable con el año 2012.

2.5.2. Benceno, Tolueno, Etilbenceno y O-Xileno

En el gráfico III del Anexo II (pág. 21) se presentan los valores de BTEX obtenidos durante el período 2003-2015. Puede observarse que los percentiles 98 y 99 de benceno se encuentran dentro del rango de años anteriores y los de tolueno aumentaron.



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. Se observa un aumento de VOCs vientos abajo con respecto a los dos últimos años.

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 supero en 6 oportunidades, sobre 417 mediciones, lo que representa un 1,4 %.

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 2015 se realizaron 20 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 2015 se produjeron 2 casos de alarma de sensores perimetrales. En una oportunidad se trato de un evento de planta, la restante correspondió a la falla de un 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 la oportunidad 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.

Continuamos observando una disminución en el número de valores detectables de CVM en la periferia Solvay Indupa S.A.I.C. En el año 2015 el porcentaje de datos detectables (2,8%) resultó entre los más bajos reportados históricamente.

El promedio anual de VOC vientos abajo de la refinería fue superior a los dos años anteriores . Los niveles de percentil 99 y 98 de benceno y tolueno se encuentran dentro del mismo rango de valores que vienen registrándose desde el año 2006. Continúan detectándose valores puntuales por encima del nivel guía de Australia tomado como referencia.



ANEXOS

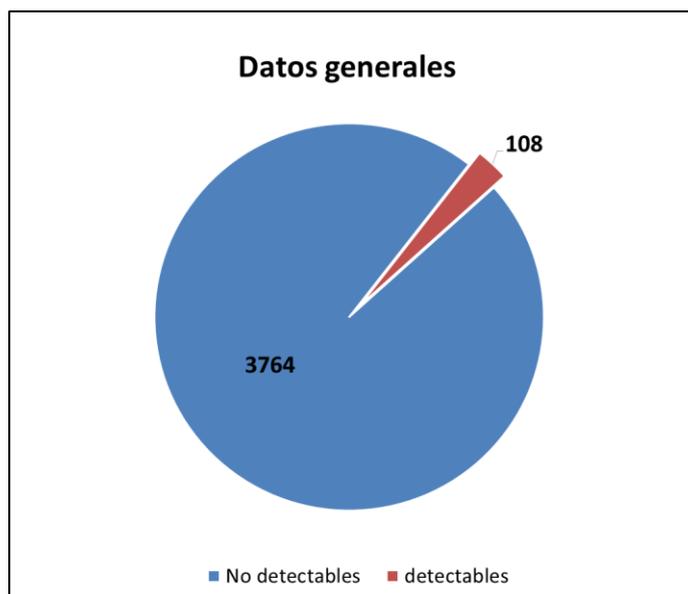
Programa: Monitoreo y Control de los Contaminantes del Agua y de la Atmósfera.

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.

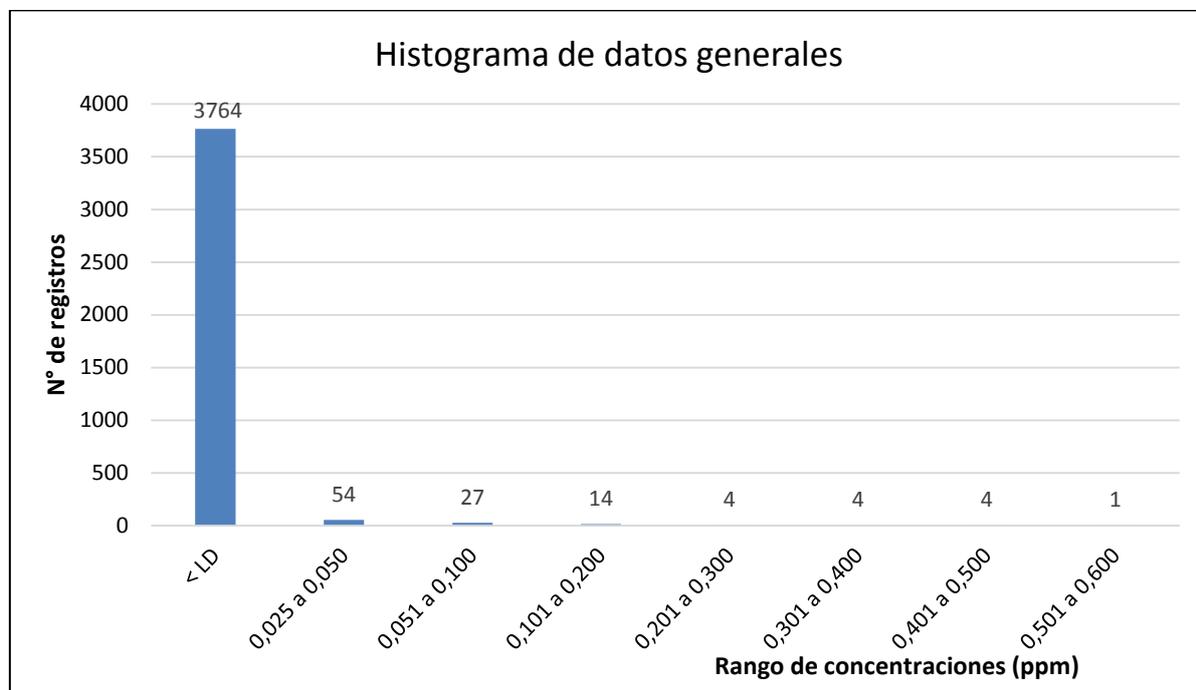
Gráficos Ia y Ib.

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



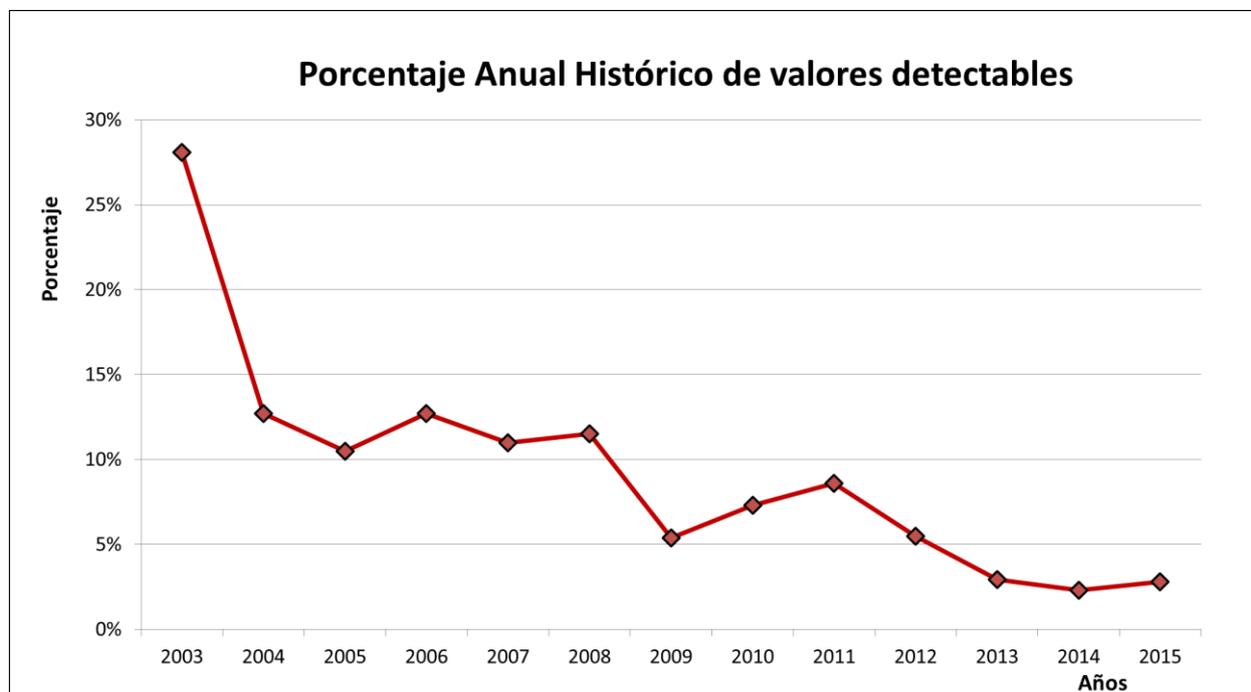
Ib. Registros mensuales de CVM en la periferia de las plantas de Solvay Indupa S.A.I.C.

2015	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic	Total
Cantidad total de datos	351	447	348	294	313	306	294	284	308	289	311	327	3872
Cantidad datos detectables	4	19	15	3	0	2	7	3	29	17	2	7	108
Porcentaje no detectables	98,8%	95,7%	95,7%	99,3%	100%	99,3%	97,3%	98,9%	90,5%	94,1%	99,4%	97,8%	97,2%
Máximos (ppm)	0,036	0,037	0,189	0,036	...	0,411	0,375	0,054	0,515	0,234	0,488	0,108	
Cantidad datos zona Urbana	42	27	33	18	30	57	42	39	57	30	54	54	483
Detectables zona urbana	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Gráfico II.**Distribución en función de los rangos de valores.**

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

Gráfico III. Historial del porcentaje anual de valores detectables en los últimos 13 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	ene	feb	mar	abr	may	jun	jul	ago	sep	oct	nov	dic
N datos	74	60	72	56	78	90	72	70	64	54	72	90
% no detectables	8	22	33	71	61	77	37	27	20	24	42	24
Promedio (ppm)	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02
Máximo (ppm)	0,19	0,10	0,04	0,02	0,04	0,06	0,04	0,03	0,04	0,03	0,05	0,07
Percentil 95 % (ppm)	0,04	0,06	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,06
Percentil 99 % (ppm)	0,16	0,09	0,04	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0,04	0,06
Vientos abajo	ene	feb	mar	abr	may	jun	jul	ago	sep	oct	nov	dic
N datos	74	60	72	56	77	90	72	70	64	54	72	90
% no detectables	4	3	4	20	14	10	25	26	27	46	33	21
Promedio (ppm)	0,55	0,31	0,31	0,16	0,12	0,14	0,11	0,11	0,17	0,09	0,17	0,27
Máximo (ppm)	4,60	5,19	2,27	2,40	0,46	1,03	1,48	1,12	1,27	0,95	5,98	4,68
Percentil 95 % (ppm)	2,68	0,83	1,17	0,45	0,33	0,45	0,42	0,66	1,03	0,75	0,70	1,10
Percentil 99 % (ppm)	4,52	3,12	1,72	2,20	0,43	1,02	1,38	0,89	1,21	0,93	2,79	3,00



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

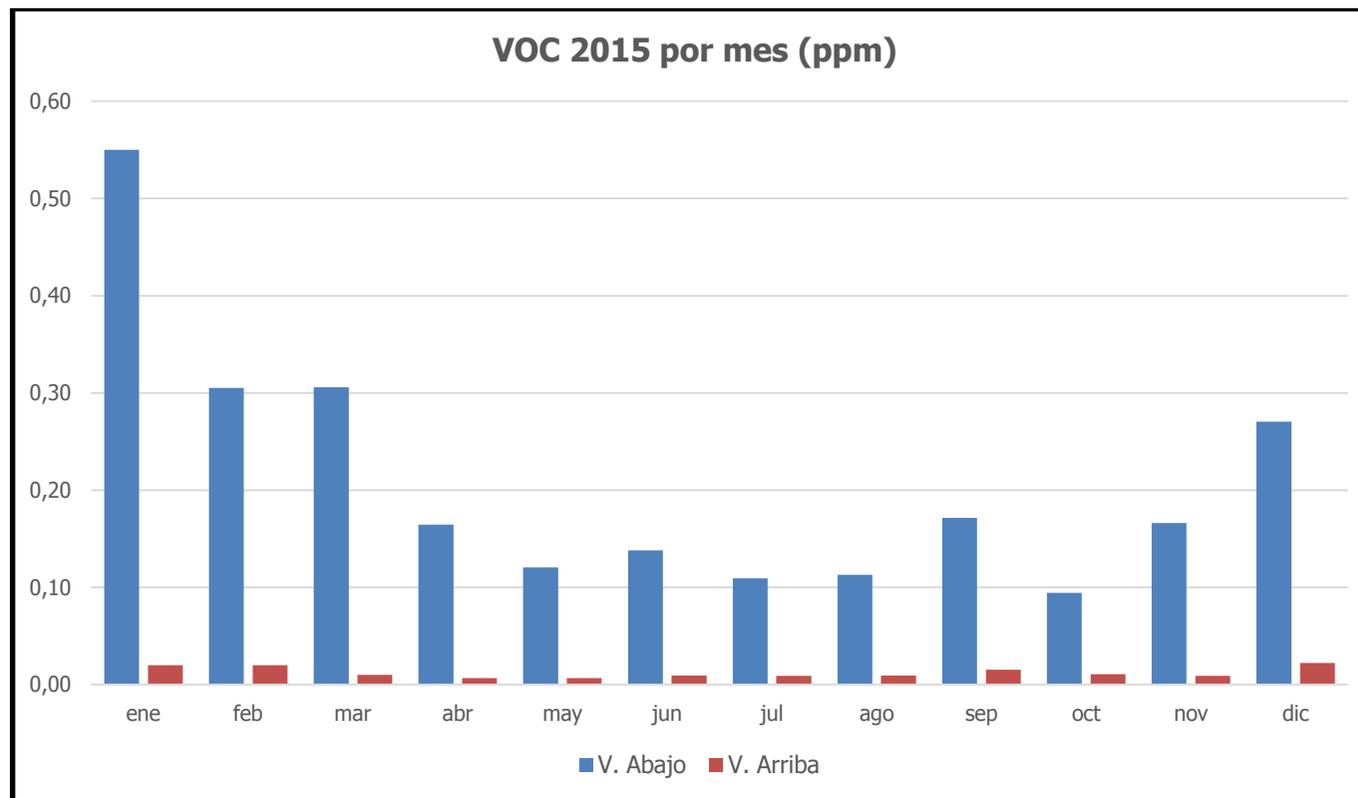




Gráfico II. Comparación de promedios de VOC's desde 2003 al 2015

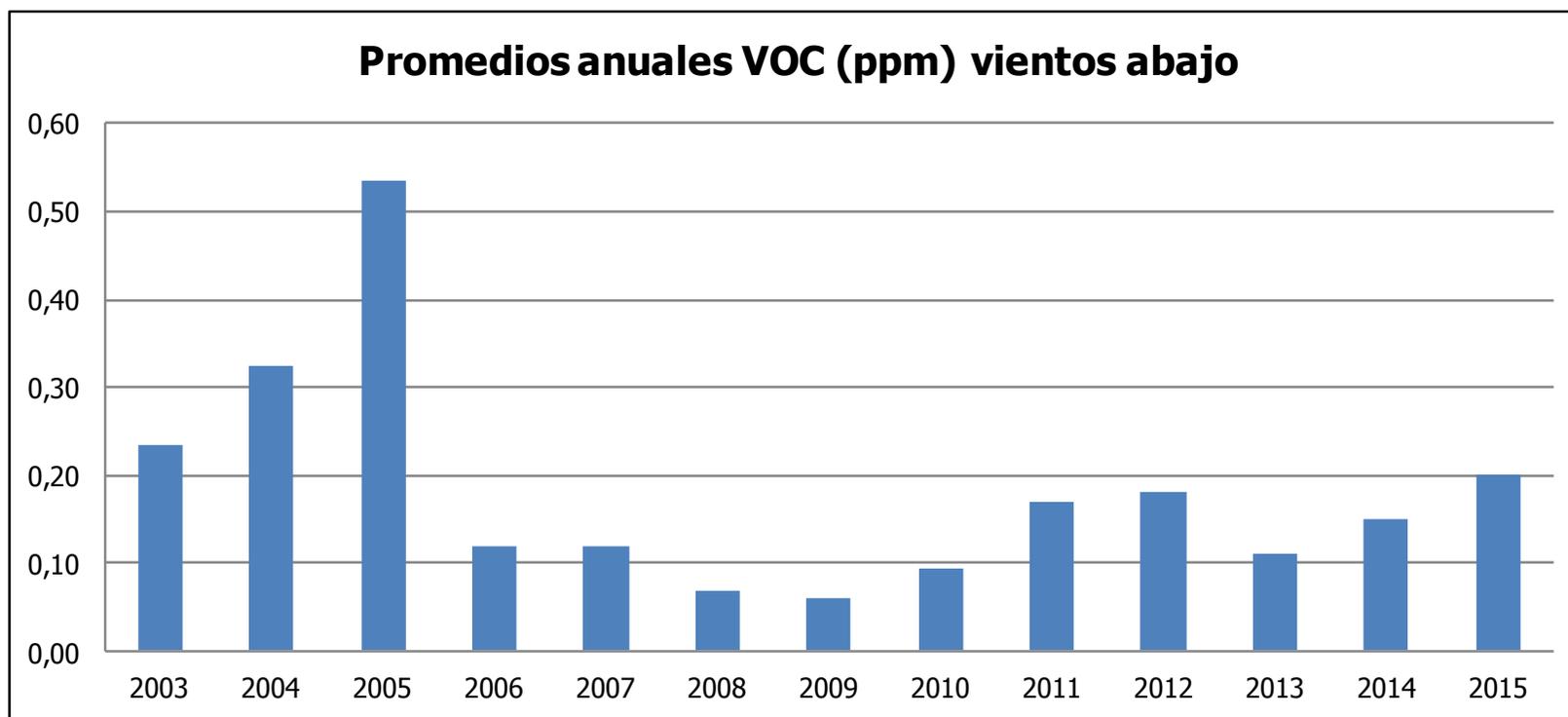




Gráfico III. Valores de BTEX obtenidos durante el período 2003-2015

