



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 2019.



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 en el perímetro de la empresa Unipar Indupa S.A.I.C.....3
2.	Monitoreo de emisiones de VOC y BTEX en la periferia de la Refinería8
3.	Monitoreo de Emisiones de cloro 12
4.	Conclusiones Generales del Subprograma 13
5.	Anexos 14



1. Monitoreo de cloruro de vinilo en el perímetro de Unipar Indupa S.A.I.C.

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 Unipar Indupa S.A.I.C, productora de policloruro de vinilo y cloruro de vinilo.

Introducción

El cloruro de vinilo (CV), es un compuesto organoclorado gaseoso a temperatura y presión ambiental, 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.

El CV, "es una sustancia manufacturada que no está naturalmente presente en el aire; sin embargo, puede formarse en el ambiente cuando otras sustancias sintéticas, como el tricloroetileno, tricloroetano y tetracloroetileno, son degradadas por ciertos microorganismos"¹. A temperatura ambiente, es un gas incoloro, se inflama fácilmente y es inestable a altas temperaturas. Existe en forma líquida si se mantiene a alta presión o baja temperatura. Tiene un leve olor dulce, que puede comenzar a percibirse cuando la concentración en el aire es de 3000 ppm ($7,56 \times 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Marco Legal

En la República Argentina el Cloruro de Vinilo 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.

Desde el 2018, la Provincia de Buenos Aires a través del Decreto 1074 estableció niveles guías de calidad de aire para el CV, con valores de 0,00039 ppm ($1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) para 24 horas y 0,000078 ppm ($0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) para un año de exposición.

¹ Agency for Toxic Substances and Disease, *Public Health Statement*, Division of Toxicology and Environmental Medicine Registry, (2006).

Existe una reglamentación internacional del Estado de Victoria, Australia² que establece un marco para las **emisiones gaseosas perimetrales** en plantas productoras de PVC y CVM, que determina como límite de referencia para una exposición de 3 minutos, una concentración máxima de 0,017 ppm (43 µg/m³). La Municipalidad de Bahía Blanca adoptó como criterio el valor de 0,025 ppm³ (63 µg/m³), coincidente con el mínimo valor detectable por el equipo analizador, y que da lugar a la notificación por parte del Comité Técnico a la empresa.

Metodología

1.1.1. Período de monitoreo

Desde el 01/01/2019 al 31/12/2019.

1.1.2. 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 CV.

1.1.3. Método de referencia

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

1.1.4. Límite de detección

Límite de detección de 0,025 ppm (63 µg/m³), con un ancho de ventana de 5% y utilizando gas portador Nitrógeno, calidad 5,5⁴.

1.1.5. Calibraciones

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

1.1.6. Procedimiento de muestreo

² Victoria Government Gazette; N° S 240; pág. 24. Government for the State of Victoria. Australia. 2001.

³ Coincidente con el límite de detección del método analítico.

⁴ Con contenido de hidrocarburos totales inferior a 0,1 ppm.



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, que totalizan 12 mediciones al día. Existen determinadas condiciones meteorológicas, instrumentales y eventos extraordinarios, que impiden la realización de la toma de muestra.

En cada muestreo se tuvo siempre en cuenta las condiciones meteorológicas de dirección de viento, para realizar mediciones vientos abajo de las instalaciones de Unipar Indupa, a partir de los datos meteorológicos suministrados de la estación instalada en la sede del CTE.

1.1.7. 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 EPA⁵, que fija diferentes procedimientos para la evaluación de los datos en función del porcentaje de valores no detectables.

Resultados

En este período de monitoreo, el CTE ha realizado un total de 2978 mediciones de CV, en los alrededores de las plantas productivas de PVC y CVM de Unipar Indupa.

Del total de estas 2978 mediciones realizadas, el 98,8% (2935 determinaciones) resultaron menores al límite de detección del método analítico empleado, mientras que su complemento, el 1,2% (43 mediciones) se obtuvieron valores que oscilaron entre 0,025 ppm (63 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y 2,015 ppm (5077,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Bajo ciertas direcciones de viento, de los cuadrantes ONO, O, OSO y SO, las mediciones se hacen sobre el área poblada de Ingeniero White, en este período se realizaron un total de 561 mediciones, que representan un 18,8% sobre el total de los datos. De estos 561 análisis, ningún valor resultó mayor al límite de detección. En los gráficos Ia y Ib del Anexo se muestran los resultados anuales y mensuales del monitoreo.

⁵ Data Quality Assessment: A Reviewer's Guide (QA/G-9R). USEPA/240/B06/003.

Conclusiones

De los datos analizados en el 2019, más del 98% resultaron menores al límite de detección del método analítico, 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%.

Al igual que en años anteriores, se mantiene bajo el porcentaje de datos detectables, que durante este período resultó de 1,2%, con valores que oscilaron entre 0,025 ppm ($63 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y 2,015 ppm ($5077,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) todos ellos por encima del límite de referencia fijado por la Agencia Australiana.

Respecto a la nueva Legislación Provincial (Decreto 1074/18), actualmente el CTE no dispone de instrumental para realizar mediciones a mayores tiempos de exposición, motivo que impide poder obtener promedios horarios de 24 horas y realizar comparaciones con el Decreto. Se está evaluando la incorporación de nuevas tecnologías que permitan muestreos extendidos en el tiempo y además mejoren necesariamente los límites de detección que establece la reciente reglamentación, ya que con el equipamiento actual es imposible alcanzar esos valores.

En el gráfico II del Anexo se puede observar la tendencia descendente de los porcentajes de valores detectables en los últimos años de monitoreo.

En áreas urbanas, ningún valor resultó detectable sobre 561 análisis realizados.

La identificación y la rápida mitigación adoptada por la empresa frente a las emisiones, conjuntamente con la implementación de medidas de adecuación en el tratamiento de incineración de residuos clorados requeridas por la autoridad de aplicación, resultaron en una mejora ambiental en las emisiones de cloruro de vinilo. Esto refleja la eficacia del programa de monitoreo perimetral de emisiones, y la importancia de su continuidad.

El monitoreo sistemático realizado en tiempo real por cromatografía gaseosa, demuestran ser una importante herramienta para el control de las emisiones industriales.

Es importante para la mejora continua del monitoreo y dar cumplimiento al reciente Decreto que establece por primera vez valores de Niveles Guías para Calidad de Aire de Cloruro de Vinilo en la



provincia de Buenos Aires, darle continuidad a las gestiones que permitan la adquisición de un nuevo cromatógrafo con sistema de termo desorción y detector de espectrometría de masas, para alcanzar los valores establecidos en la legislación, permitiendo muestreos a largo plazo, que permitan obtener reales valores de calidad de aire, a diferencia de los que se reportan en el presente informe sobre emisiones perimetrales.

2. Monitoreo de Emisiones de VOC y BTEX en la Periferia de la Refinería

2.1. Objetivo

Evaluar el impacto ambiental producido por las emisiones gaseosas provenientes de la Refinería Bahía Blanca S.A.U. (hasta abril de 2018 era Refinería Pampa Energía S.A) 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 Australia⁶: 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 01/01/19 al 31/12/19.

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. 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

⁶Victoria Government Gazette. 2001. Government for the State of Victoria. Australia, N° S 240: 24.

instalaciones de Refinería Bahía Blanca S.A.U., a partir de los datos suministrados por la estación meteorológica instalada en la sede del CTE.

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 8,1 ppm para VOC's 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 5,5⁷.

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 algunos 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 EPA⁸, 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's)

⁷ Con contenido de hidrocarburos totales inferior a 0,1 ppm.

⁸ Data Quality Assessment: A Reviewer's Guide (QA/G-9S). 2006. Environmental Protection Agency, EPA. EE.UU.



Se obtuvieron 1400 datos cuyos valores oscilaron entre < 0,01 ppm y 12,12 ppm, con un promedio general de 0,06 ppm vientos arriba y 0,29 ppm vientos abajo de la planta. El 99% de los datos se encuentra por debajo de 1,25 ppm para las mediciones vientos abajo y de 0,18 ppm vientos arriba. En la tabla I del Anexo II (pág. 17) se muestran los resultados obtenidos mes a mes. El promedio anual de la diferencia entre los valores vientos arriba y vientos abajo es de 0,24 ppm.

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

Del 1 de abril al 24 de mayo se suspendieron los muestreos, por ello la cantidad de datos con respecto al año anterior es menor y durante dichos meses no se pudieron calcular parámetros estadísticos.

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 2019, tomados sobre un total de 341 cromatogramas.

Año 2019	benceno	tolueno	etilbenceno	xileno
N datos	341	341	341	341
% no detectables	96,8	94,4	100	100
Promedio (ppm)	ND	ND	ND	ND
Máximo (ppm)	0,060	0,160	<LC	<LC
Percentil 95 % (ppm)	<LC	0,010	<LC	<LC
Percentil 98 % (ppm)	0,006	0,019	<LC	<LC
Percentil 99 % (ppm)	0,013	0,034	<LC	<LC

< 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: el benceno superó el límite en 2 oportunidades, lo que representa un 0,59% de las veces a lo largo de todo el año; el tolueno, el o-xileno y el etilbenceno 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 2019 es el mayor de los últimos 6 años, periodo en que se observa un lento pero paulatino ascenso. El promedio de la diferencia entre los valores vientos arriba y vientos abajo es de 0,24 ppm, 0,7 ppm más alto a los dos años anteriores, indicando que la emisión de VOC's por parte de la refinería se vio incrementada.

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 2003-2019. Puede observarse que los percentiles 98 y 99 de benceno y tolueno fueron mayores al 2018 pero menores a los años anteriores a este.

2.6. Conclusiones

Como todos los años, se registra una diferencia de un orden de magnitud entre los promedios de VOC's vientos abajo respecto a vientos arriba de la refinería. El promedio anual 2019 de VOC's vientos abajo de la refinería es el mayor de los últimos 6 años.

Los niveles de percentil 98 y 99 de benceno se encuentran entre los más bajos históricos y el nivel guía de Australia tomado como referencia se superó en 2 oportunidades, sobre 341 mediciones.

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 2019 se realizaron 24 auditorías de los sensores perimetrales de cloro, en conjunto con personal de Unipar 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, en los dos sistemas de recepción.

A lo largo del año, se produjeron 8 casos de alarma de sensores perimetrales que correspondieron a la fallas del sensor o transmisión de la señal. En todos los casos intervino la Guardia Móvil, monitoreando vientos abajo de la planta con equipos portátiles

En las oportunidades que se produjeron fallas en el sensor, las mismas fueron chequeadas por el CTE en auditorias posteriores a fin de verificar el correcto funcionamiento.

La empresa, además informó 31 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, y sensores fijos, demuestran ser una importante herramienta de control de las emisiones industriales.

De los datos analizados en el 2019, más del 98% resultaron menores al límite de detección del método analítico, 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%.

Al igual que en años anteriores, se mantiene bajo el porcentaje de datos detectables, que durante este período resultó de 1,2%, con valores que oscilaron entre 0,025 ppm ($63 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y 2,015 ppm ($5077,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) todos ellos por encima del límite de referencia fijado por la Agencia Australiana.

El promedio anual de VOC vientos abajo de la refinería fue superior a años anteriores, mientras que los niveles de percentil 99 y 98 de benceno y tolueno, fueron bajos. Solo se detectaron 2 valores puntuales de benceno por encima del nivel guía de Australia tomado como referencia, durante todo el 2019.



ANEXOS

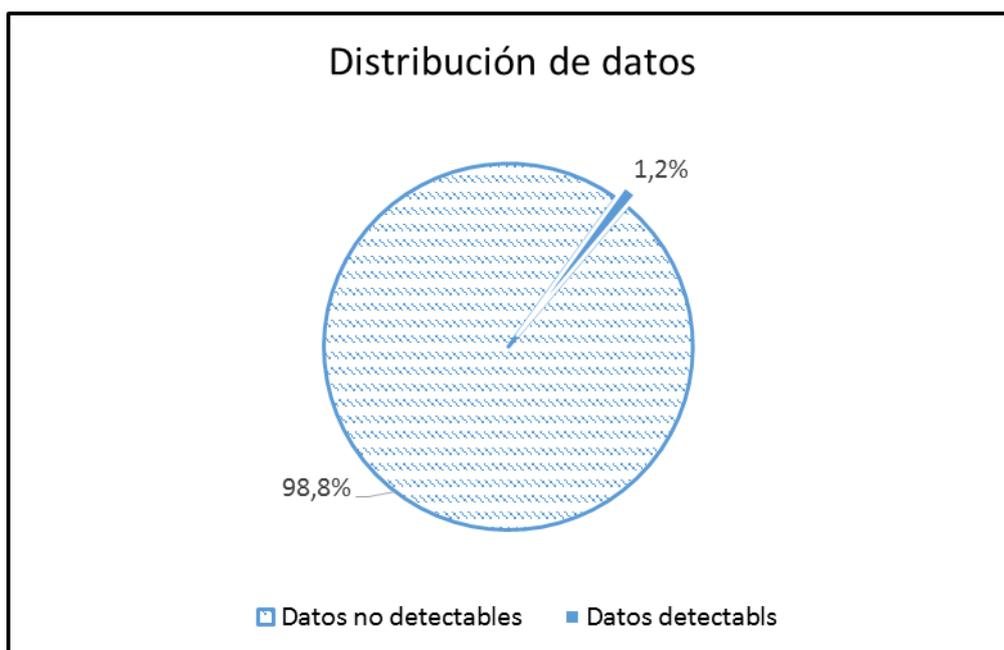
Programa: Monitoreo y Control de los Contaminantes del Agua y de la Atmósfera.

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.

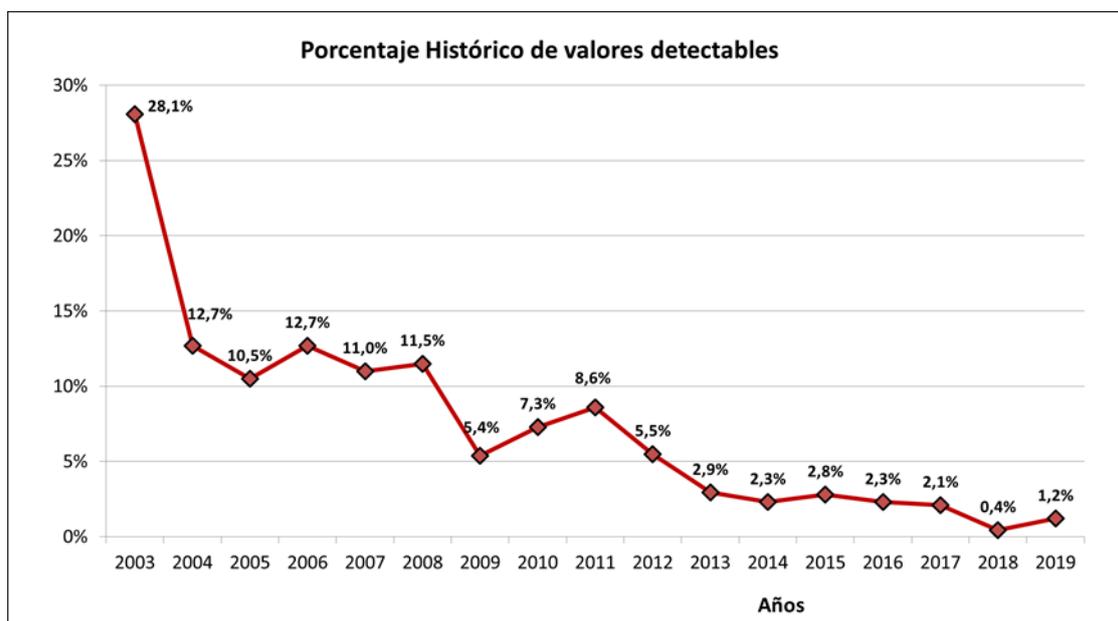
Gráficos Iay Ib.

Ia. Registros anuales de CV en la periferia de las plantas de Unipar Indupa S.A.I.C.



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

2019	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic	Total
Cantidad total de análisis	330	315	329	9	57	179	295	303	261	300	282	318	2978
Cantidad datos detectables	0	0	0	0	0	0	1	2	3	14	1	22	43
Porcentaje no detectables	100	100	100	100	100	100	99,6	99,3	98,9	95,3	99,6	93,1	98,8
Máximos (ppm)	0,045	0,040	0,163	0,166	0,047	2,015	
Cantidad de análisis sobre la zona urbana	54	45	42	0	9	36	87	63	57	57	63	48	561
Cantidad datos detectables en la zona Urbana	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Máximo detectable en zona urbana	

Gráfico II. Historial del porcentaje anual de valores detectables.



Anexo II - Monitoreo de Emisiones de VOC's y BTEX en la Periferia de la Refinería

Tabla I. Monitoreo de emisiones gaseosas de VOC's perimetrales a la Refinería Bahía Blanca S.A.U.

Vientos Arriba	enero	febrero	marzo	abril	mayo	junio	julio	agosto	septiembre	octubre	noviembre	diciembre	anual
N° datos	74	86	73	2	18	48	76	68	62	60	58	74	700
% no detectables	0	0	0	-	-	2	1	9	0	0	3	1	2
Promedio (ppm)	0,08	0,08	0,09	-	-	0,08	0,02	0,01	0,03	0,04	0,05	0,06	0,06
Máximo (ppm)	0,20	0,19	0,27	-	-	0,17	0,07	0,03	0,14	0,47	0,14	0,28	0,47
Percentil 95% (ppm)	0,17	0,17	0,15	-	-	0,15	0,05	0,02	0,07	0,07	0,08	0,10	0,14
Percentil 99% (ppm)	0,19	0,18	0,20	-	-	0,17	0,06	0,03	0,13	0,23	0,14	0,18	0,18
Vientos Abajo	enero	febrero	marzo	abril	mayo	junio	julio	agosto	septiembre	octubre	noviembre	diciembre	anual
N° datos	74	86	73	2	18	48	76	68	62	60	58	74	700
% no detectables	1	0	0	-	-	2	0	0	0	0	2	0	0
Promedio (ppm)	0,23	0,45	0,28	-	-	0,24	0,20	0,13	0,34	0,34	0,38	0,37	0,29
Máximo (ppm)	1,10	12,12	0,99	-	-	1,09	1,14	1,15	3,32	2,03	1,34	0,98	12,12
Percentil 95% (ppm)	0,55	0,83	0,73	-	-	0,60	0,56	0,32	0,74	0,92	0,96	0,80	0,77
Percentil 99% (ppm)	1,01	6,72	0,95	-	-	0,87	0,78	1,14	2,64	2,01	1,28	0,94	1,25



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

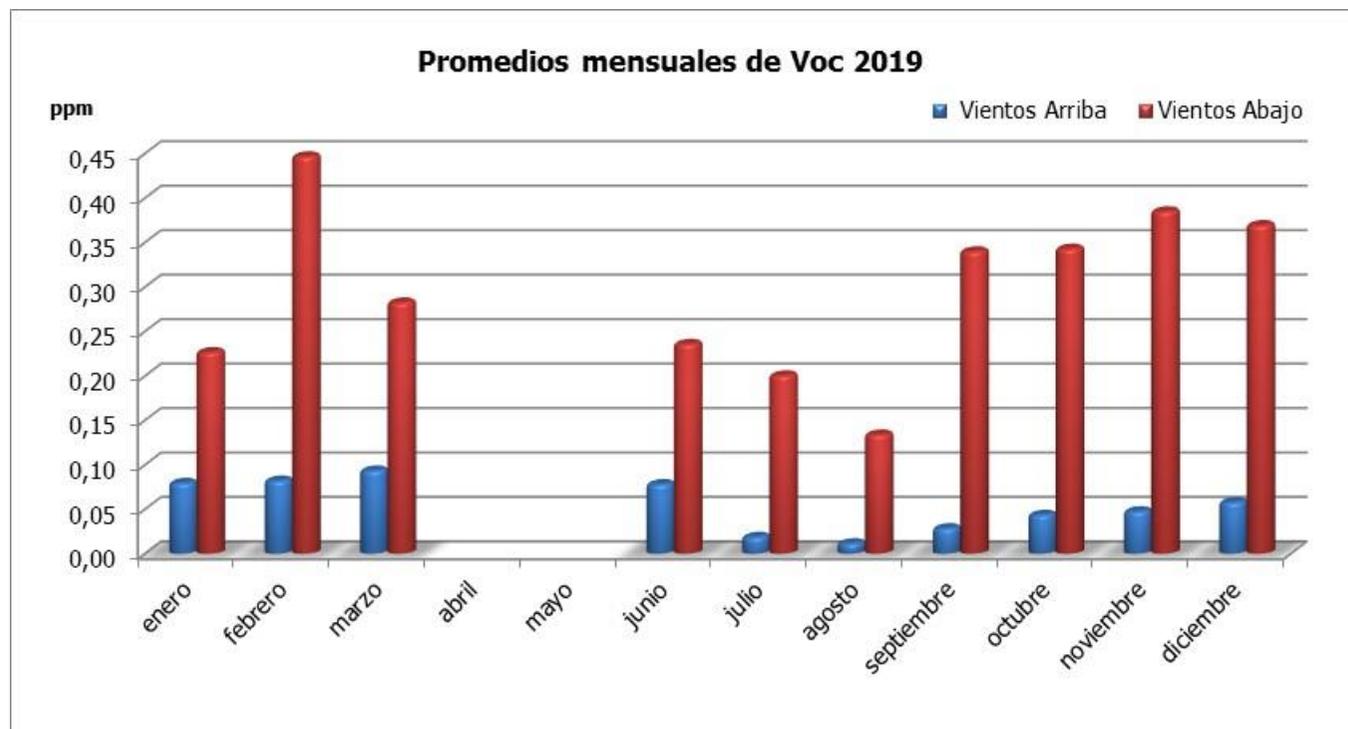




Gráfico II. Comparación de promedios de VOC's desde 2003 al 2019

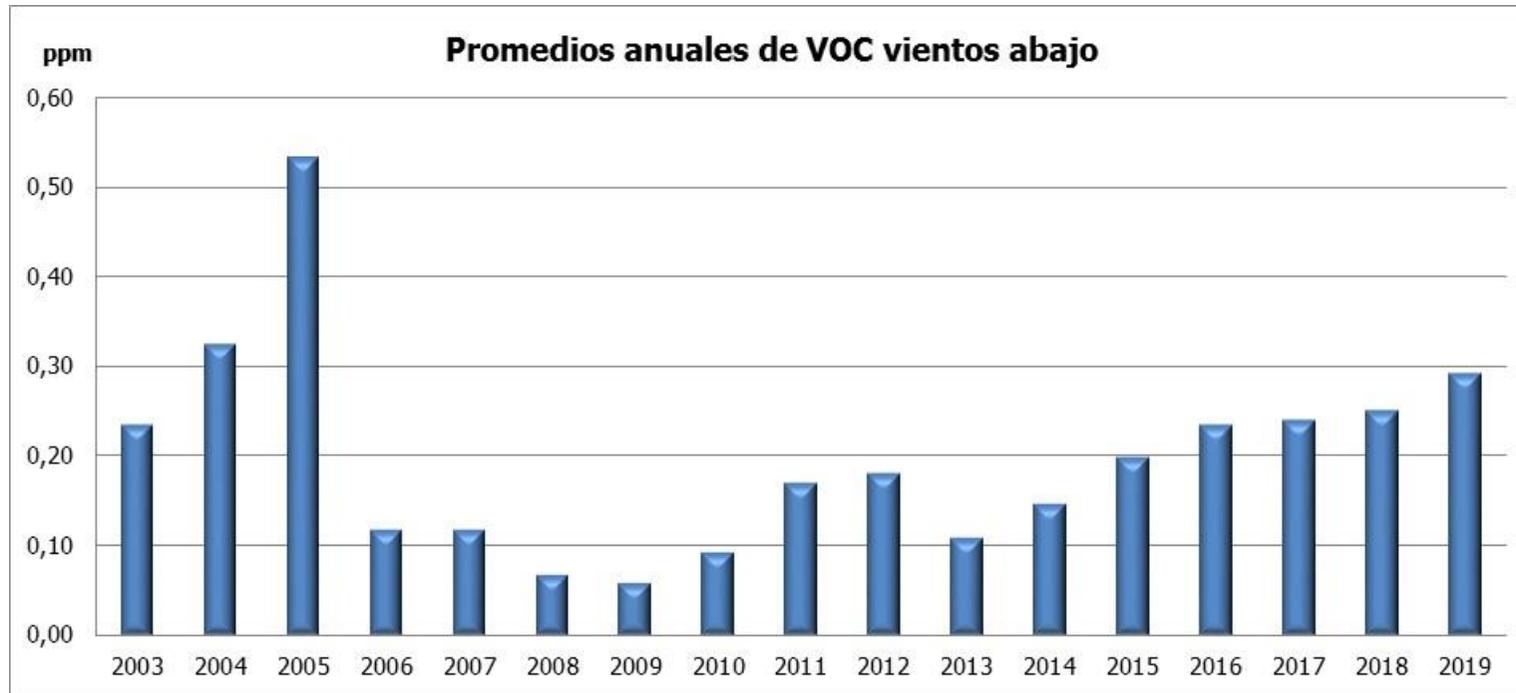




Gráfico III. Valores de BTEX obtenidos durante el período 2003-2018

