



**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:** 2022

SIN AUDITAR



## Resumen del Plan de Trabajo

Se presentan los resultados de los monitoreos de emisiones periféricas de establecimientos industriales realizados con cromatógrafo portátil de gases y del sistema de sensores perimetrales de cloro.

SIN AUDITAR



## **Monitoreo de Emisiones en la Periferia de establecimientos industriales**

Como se informó en el PIM anterior (2020-2021) el cromatógrafo de gases utilizado para los monitoreos de Cloruro de Vinilo (CVM), Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) y Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xileno (BTEX) (Cromatógrafo de gases marca Photovac modelo Voyager con detector de fotoionización (PID), lámpara ultravioleta (UV) de 10,6 eV) está discontinuado y no conseguimos en el mercado equipos similares para reemplazarlos. Teniendo en cuenta que no solamente el equipo está discontinuado sino que también lo están los insumos básicos como lámparas de reemplazo y con el objetivo de disminuir el desgaste del equipo se decidió priorizar el monitoreo de CVM (disminuyendo la frecuencia de monitoreo) y discontinuar el monitoreo de COV con este equipo.

El monitoreo de COV se discontinuó ya que estos compuestos provienen de diferentes fuentes (no solo de la refinería) por lo tanto es necesario tomar muestras por duplicado (vientos arriba y vientos abajo) a fin de determinar la procedencia. El monitoreo de CVM, como tiene una única fuente, se mide solamente vientos abajo. Por lo tanto el monitoreo de COV además de ser inespecífico desgasta más el equipo por requerir mayor número de mediciones.

Por otra parte no fue posible continuar con el monitoreo de BTEX ya que no contamos actualmente con un gas patrón gaseoso certificado, que es imprescindible para poder calibrar el equipo. Esto se debe a que en los últimos años los cilindros entregados por los proveedores no cumplieron con los requisitos de calidad solicitados y fueron rechazados. Desde el año pasado, ningún proveedor cotizó el producto. De todas maneras, hay que tener en cuenta que en los 2 años anteriores (2020-2021) no se detectó ningún valor por encima del valor recomendado por la agencia de protección de Australia utilizado como referencia y en los 10 últimos años la superación del valor de referencia fue muy bajo: 0,27%.

Con el objetivo de retomar el monitoreo de COV se optó por utilizar un equipo analizador con lámpara PID (modelo ToxiRae Pro). Este, a diferencia del



cromatógrafo de gases, no separa compuestos orgánicos individuales. Por lo tanto determina la sumatoria de compuestos orgánicos volátiles presentes en la muestra y es apto para continuar el monitoreo de VOC pero no es apto para monitorear CVM y BTEX. Durante el año 2022 se optimizó el diseño de muestreo y se capacitó al personal de la guardia ambiental en su uso. Durante el año 2023 se va a iniciar el monitoreo sistemático de COV en la periferia de la refinería.

## 1. Monitoreo de cloruro de vinilo en el perímetro de Unipar Indupa S.A.I.C. 2022

### 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”<sup>1</sup>. 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 ( $7,56 \times 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

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

## 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 µg/m<sup>3</sup>) para 24 horas y 0,000078 ppm (0,2 µg/m<sup>3</sup>) para un año de exposición.

Existe una reglamentación internacional del Estado de Victoria, Australia<sup>2</sup> 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/m<sup>3</sup>). La Municipalidad de Bahía Blanca adopta como criterio el valor de 0,025 ppm<sup>3</sup> (63 µg/m<sup>3</sup>), 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 enero a diciembre de 2022.

### 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.

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

<sup>3</sup> Coincidente con el límite de detección del método analítico.



#### 1.1.4. Límite de detección

Límite de detección de 0,025 ppm ( $63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), con un ancho de ventana de 4% y utilizando gas portador Nitrógeno, calidad 5,5<sup>4</sup>.

#### 1.1.5. Calibraciones

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

#### 1.1.6. 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, 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 EPA<sup>5</sup>, que fija diferentes procedimientos para la evaluación de los datos en función del porcentaje de valores no detectables.

## Resultados

<sup>4</sup> Con contenido de hidrocarburos totales inferior a 0,1 ppm.

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



En este período de monitoreo, el CTE ha realizado un total de 3381 mediciones de CV, en los alrededores de las plantas productivas de PVC y CVM de Unipar Indupa. Del total de estas 3381 mediciones realizadas, el 98,2% (3320 determinaciones) resultaron menores al límite de detección del método analítico empleado, mientras que su complemento, el 1,8% (61 mediciones) se obtuvieron valores que oscilaron entre 0,025 ppm y 0,417 ppm.

Las mediciones realizadas con vientos en dirección hacia la población: cuadrantes ONO, O, OSO correspondientes a los puntos de monitoreo: San Martín y Libertad, Calle lateral de Air Liquide y Santa María -calle lateral Indupa fueron 885 análisis y 6 resultaron mayores al límite de detección, lo que significa que el 99,7 % de no detectables. El máximo fue de 0,097 ppm.

Sobre la zona poblada, según procedimiento, se realizaron 6 mediciones resultando todas debajo del límite de detección.

En la tabla del ANEXO (pag. 11) se muestran los resultados mensuales y anual del monitoreo.

En el gráfico del ANEXO 8 (pag 12) se presenta la evolución interanual de los porcentajes de los datos detectables. Como puede observarse, los valores evolucionaron de manera decreciente desde el año 2003 hasta el año 2013 debido a mejoras que se fueron implementando y desde el año 2014 se vienen registrando porcentajes levemente fluctuantes alrededor del 2 %.

## Conclusiones

De los datos analizados en el 2022, 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%.

Con vientos en dirección a zonas urbanas, 6 valores resultaron detectables sobre 885 análisis realizados, lo que representa el 0,3 % de los datos. En ninguna oportunidad se detectó presencia de CVM en la zona poblada.



Al igual que en años anteriores, se mantiene bajo el porcentaje de datos detectables, que durante este período resultó de 1,8%, con valores que oscilaron entre 0,025 ppm y 0,417 ppm todos ellos por encima del límite de referencia fijado por la Agencia Australiana.

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

SIN AUDITAR





## 2. Monitoreo de Emisiones de Cloro

### 2.1. Chequeo de sensores de Cloro

Durante el año 2022 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. La empresa, además informó 25 veces tareas de mantenimiento en sensores.

A lo largo del año 2022, se produjeron 12 casos de alarma de sensores perimetrales que correspondieron a 8 fallas del sensor y 4 a alarmas reales. Las alarmas reales se debieron 2 a emisiones fugitivas, 1 por la parada de una bomba y otra a una maniobra con salmuera previo a un arranque de planta. En todos los casos intervino la Guardia Móvil, monitoreando vientos abajo de la planta con equipos portátiles, sin detectar cloro fuera de la planta.

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.



# ANEXO

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

**Subprograma:** Monitoreo de Emisiones Gaseosas Industriales.

SIN AUDITAR



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

**Tabla:** Registros mensuales de CV en la periferia de las plantas de Unipar Indupa S.A.I.C.

Mes	Ene	Feb.	Mar.	Abr.	May.	Jun.	Jul.	Ago.	Sep.	Oct.	Nov.	Dic.	anual
Cantidad total	291	291	291	300	246	386	240	282	279	293	284	198	3381
detectables	2	0	3	5	0	16	2	1	2	8	16	6	61
No detectables	99,3	100,0	99,0	98,3	100,0	95,9	99,2	99,6	99,3	97,3	94,4	97,0	98,2
Máximos	0,079	0	0,056	0,154	0	0,417	0,041	0,027	0,028	0,169	0,133	0,062	0,417
Cantidad total con vientos hacia la poblacion	81	60	84	96	81	129	75	81	57	84	36	21	885
detectables	0	0	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	3
No detectables	100,0	100,0	98,8	100,0	100,0	99,2	98,7	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,7
Máximos	0	0	0,031	0	0	0,097	0,029	0	0	0	0	0	0,3



**Gráfico:** Historial del porcentaje anual de valores detectables en los últimos años.

