



**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:** 2025.



## 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.

| 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 BT en la periferia de la Refineria .....6                |
| 3.     | Monitoreo de Emisiones de cloro .....10  |
| 4.     | Conclusiones Generales del Subprograma .....12   |
| 5.     | Anexos .....13   |

COPIA SIN ALC

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

Como se informó en el informe anterior, el Ministerio de Ambiente de Provincia nos cedió, en calidad de préstamo, dos equipos Voyager. Se hicieron mantenimientos, reemplazo de partes dañadas y chequeos de funcionamiento. En uno de ellos se logró recuperar todas sus funcionalidades. Por ello fue posible retomar los monitoreos que se habían tenido que suspender en el período 2022-2023

### **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 a fin de evaluar posibles emisiones puntuales.

#### **Marco Legal**

No existe en la legislación local niveles de referencia para este tipo de emisiones. Existe una reglamentación internacional del Estado de Victoria, Australia 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 ( $43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). La Municipalidad de Bahía Blanca adopta como criterio el valor de 0,025 ppm ( $63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 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 2024.

##### **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 ( $63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), con un ancho de ventana de 4% y utilizando gas portador Nitrógeno, calidad 5,5<sup>1</sup>.

### **1.1.5.Calibraciones**

Se realizaron calibraciones periódicas según procedimiento interno utilizando gas patrón certificado de concentración  $1,16 \pm 0,01$  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>2</sup>, que fija diferentes procedimientos para la evaluación de los datos en función del porcentaje de valores no detectables.

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

<sup>2</sup> Data Quality Assessment: A Reviewer's Guide (QA/G-9R). USEPA/240/B06/003.

## Resultados

En este período de monitoreo, el CTE ha realizado un total de 3936 mediciones de CVM, en los alrededores de las plantas productivas de PVC y CVM de Unipar Indupa.

Del total de estas 3936 mediciones realizadas, el 95,6% (3763 determinaciones) resultaron menores al límite de detección del método analítico empleado, mientras que su complemento, el 4,4% (173 mediciones) se obtuvieron valores que oscilaron entre 0,025 ppm y 0,391 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 959 análisis y 22 resultaron mayores al límite de detección, lo que significa que el 97,7 % de no detectables. El máximo fue de 0,098 ppm. Sobre la zona poblada, según procedimiento, se realizaron 8 mediciones. En ningún caso se detectó CVM.

En la tabla del Anexo I (pág. 14) se muestran los resultados mensuales y anuales del monitoreo.

En el gráfico del Anexo I (pág. 14) se presenta la evolución interanual de los porcentajes de los datos detectables. Como puede observarse, durante el 2024 bajo el porcentaje respecto al año anterior.

## Conclusiones

De los datos analizados en el 2024, en ninguna oportunidad se detectó CVM en zona poblada. En el resto de los puntos de monitoreo el porcentaje de detección anual fue inferior al año anterior, aunque superior a otros años previos.

El monitoreo sistemático realizado en tiempo real por cromatografía gaseosa con el equipo de las características del utilizado en este estudio, demuestran ser una importante herramienta para el control de las emisiones industriales.

El presente monitoreo no representa la exposición de la población al contaminante (calidad de aire) dado que son mediciones puntuales (de unos minutos) en sitios industriales y con un equipo que no alcanza los límites de detección necesario para evaluar los niveles guía de calidad de aire. A fin de implementar un monitoreo sistemático en población y así evaluar la calidad de aire relacionada con la exposición a este contaminante, se adquirió equipamiento específico en el año 2022. Resta normalizar el personal de planta de para poder llevar a cabo dicho monitoreo.

## **2. Monitoreo de Emisiones gaseosas en la Periferia de la Refinería Bahía Blanca S.A.U.**

### **2.1. Objetivo**

Determinar las emisiones gaseosas de compuestos orgánicos volátiles, benceno y tolueno, provenientes de la Refinería Bahía Blanca S.A.U. de la ciudad de Bahía Blanca en el área perimetral circundante.

### **2.2. Marco Legal**

Benceno y tolueno (BT) 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 Australia<sup>3</sup>: 0,017 ppm para benceno, 3,2 ppm para tolueno.

### **2.3. Metodología**

#### **2.3.1. Período de Monitoreo**

Durante enero a octubre se continuó con el monitoreo de screening de VOCs que veníamos realizando a falta del cromatógrafo.

Desde el 01/11/24 se retomaron los monitoreos de VOCs y BT de rutina en la periferia de la refinería, luego de haber obtenido un cromatógrafo portátil cedido por el Ministerio de Ambiente de la provincia de Bs As.

#### **2.3.2. Procedimiento de Muestreo**

De enero a octubre en los chequeos perimetrales a la refinería, se realizaron 2 monitoreos diarios de Compuestos Orgánicos Volátiles (VOC) por vientos arriba y abajo de la refinería. Durante este

<sup>3</sup>Victoria Government Gazette. 2001. Government for the State of Victoria. Australia, N° S 240: 24.  
<https://www.gazette.vic.gov.au/gazette/gazettes2001/gg2001s240.pdf>

periodo también se efectuó un análisis de BT por cromatografía, vientos abajo de la planta cuando se detecta VOC.

A partir de noviembre se retomaron los muestreos de rutina con cromatógrafo portátil, se realizaron 4 monitoreos diarios de Compuestos Orgánicos Volátiles (VOC) por duplicado vientos arriba y vientos abajo de la refinería, representando 4 franjas horarias diferentes. También se efectúa un análisis de BT 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 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**

Para el screening de VOC usamos un analizador portátil con detector de fotoionización (PID) con toma de muestra por difusión. De enero a octubre que se puso a punto el cromatógrafo portátil cedido.

Cuando retomamos los monitoreos de rutina se utilizó un 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 BT columnas cromatográficas selectivas específicas. Desde noviembre en adelante

### **2.3.4. Límite de Cuantificación**

Límite de detección de VOC 0,1 ppm, con analizador portátil con detector PID (enero a octubre).

Límite de cuantificación del cromatógrafo Voyager 0,01 ppm para VOC; 0,005 ppm para benceno y 0,010 ppm para tolueno.

### **2.3.5. Calibraciones**

Con gas patrón certificado de isobutileno de concentración 8,1 ppm balance en nitrógeno para VOC. Respecto a las calibraciones de BTEX, existen dificultades en adquirir el gas patrón correspondiente de calidad aceptable en nuestro país. Por esta razón y, con la finalidad de retomar el monitoreo, se

calibró mediante un patrón elaborado en el laboratorio del CTE. Es un método alternativo<sup>4</sup> para la preparación de estándares gaseosos por dilución de un vapor de espacio de cabeza saturado sobre una sustancia pura contenida en un vial cerrado, es un método eficiente y adecuado en caso de no contar con cilindros de gases patrones. Se decidió calibrar Benceno y Tolueno por este método dado que los consideramos prioritarios por su ocurrencia e implicancias toxicológicas y además fueron los que mejores resultados mostraron en cuanto a repetitividad. Como gas carrier se utiliza N<sub>2</sub>, calidad 5,5<sup>5</sup>.

### **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 EPA<sup>6</sup>, 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)**

Del monitoreo de screening se hicieron 922 mediciones. Todas las realizadas vientos arriba de la refinería, fueron no detectables. El 97% de las determinaciones vientos debajo de la planta fueron menores al límite de detección del equipo (0,1ppm); el percentil 98 de estas fue de 0,58 ppm. El 98% de las diferencias entre los valores vientos arriba y vientos abajo son menores a 0,08 ppm. Estas mediciones al tener un límite de detección más alto que las históricas y por un método distinto y por difusión, no son comparables con los datos resultantes del cromatógrafo, límite de detección menor e ingreso de muestra forzada.

A partir de noviembre, ya muestreando VOCs con el cromatógrafo se obtuvieron 548 datos cuyos valores oscilaron entre < 0,01 ppm y 4,87 ppm, con un promedio de esos dos meses 0,15 ppm

<sup>4</sup> Thomas Boublick, Vojtech Fried and Eduard Hala; The vapour pressures of pure substances (second revised edition). Elsevier Science publishers B. V. The Netherlands, 1984 p.4

<sup>5</sup> Con contenido de hidrocarburos totales inferior a 0,1 ppm.

<sup>6</sup> Data Quality Assessment: A Reviewer's Guide (QA/G-9S). 2006. Environmental Protection Agency, EPA. EE.UU.



vientos abajo de la planta. El 95% de los datos se encuentra por debajo de 0,01 ppm vientos arriba. El promedio anual de la diferencia entre los valores vientos arriba y vientos abajo es de 0,15 ppm. Como solo fueron dos meses de muestreo, la cantidad de datos con respecto a otros años es menor y no se pudieron calcular algunos parámetros estadísticos. A pesar de ello, para visualizar las tendencias de los últimos años se muestra, en el gráfico I del Anexo II (pág. 15), el promedio de la diferencia entre los valores vientos arriba y vientos abajo que en los meses muestreado en 2024 es de 0,15 ppm.

#### 2.4.2. Benceno, Tolueno, Etilbenceno y O-Xileno

En la siguiente tabla se presenta un resumen de los resultados de BT obtenidos durante todo el año 2024, tomados sobre un total de 129 cromatogramas.

| Año 2020             | benceno | tolueno |
|----------------------|---------|---------|
| N datos              | 129     | 129     |
| % no detectables     | 93      | 85      |
| Promedio (ppm)       | ND      | ND      |
| Máximo (ppm)         | 0,024   | 0,026   |
| Percentil 95 % (ppm) | 0,007   | 0,014   |
| Percentil 98 % (ppm) | 0,014   | 0,021   |
| Percentil 99 % (ppm) | 0,022   | 0,023   |

ND: No Determinado, ya que el porcentaje de no detectables es >50%.

Respecto a los niveles de referencia de Australia: el benceno superó el límite en 3 oportunidades, lo que representa un 2% de las veces a lo largo de todo el año; el tolueno nunca supero el valor de referencia.

En el gráfico II del Anexo III (pág. 16) puede observarse que los percentiles 98 y 99 de benceno y tolueno obtenidos durante el período 2003-2024, los cuales fueron muy bajos.

#### 2.5. Conclusiones

Se registra una diferencia de 0,15 ppm entre los promedios de VOC vientos abajo respecto a vientos arriba de la refinería.



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 solo se superó en 3 oportunidades para el benceno en las 129 mediciones realizadas.

COPIA SIN AUDITAR

### 3. Monitoreo de Emisiones de Cloro

#### 3.1. Chequeo de sensores de Cloro

Durante el año 2024 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 2024, se produjeron 26 casos de alarma de sensores perimetrales que correspondieron 15 a fallas del sensor, de transmisión de la señal o configuración del DSS y 11 a alarmas reales. En todos los casos intervino la Guardia Móvil, monitoreando vientos abajo de la planta con equipos portátiles, sin detectar cloro fuera de la planta.

Las alarmas reales se debieron a falla de válvulas, paro de una bomba reguladora, maniobras de cambio de bomba, venteo por presurización de sala de membranas y de purificación de cloro, desperfectos en la dosificación de peróxido de hidrogeno (neutralizante) o ac. clorhídrico (corrector de pH). Con respecto a este último punto, se vio que en maniobras operacionales se produjeron problemas en la dosificación de neutralizantes en diversos sectores, con la consiguiente liberación de cloro por varios segundos (hasta que realizaron maniobras correctivas) en varias oportunidades. A pesar que no son un riesgo ambiental ni para la población, se pone en marcha el sistema de alarma con la movilización de personal del CTE y de la planta y se desencadena una serie de acciones de emergencia que ponen en alerta al personal, por una maniobra que podría perfeccionarse desde la planta y evitar esa mínima emisión. Es decir que se activan sensores por presencia de cloro, pero no por eventos de planta sino por problemas operativos que podrían optimizarse. Por esta causa de activación de alarmas, dada la repetición de la misma, el CTE pidió medidas por parte de la empresa, la cual presentó una serie de modificaciones en sus procedimientos internos a fin de minimizarlas y así evitar alarmas innecesarias.

En una ocasión se produjo un evento con activación de 3 sensores perimetrales, por el derrame en una pileta de contención de ac sulfúrico con trazas de cloro a causa de la rotura de un fuelle. El guardia móvil del CTE, monitoreando vientos abajo de la planta percibió olor a cloro y a sustancias ácidas características del proceso industrial de la empresa en cuestión. Por lo cual se imputo falta al art 2 de la ley 5965, como consta en acta de inspección B-006300.



La empresa, además informó 19 veces tareas de mantenimiento en sensores.

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.

COPIA SIN AUDITAR

## 4. Conclusiones Generales del Subprograma

Continúa la tendencia decreciente con pocos valores detectables de CV en la periferia de Unipar Indupa S.A.I.C. En el año 2020 el porcentaje de datos detectables fue de 1,9% y en el 2021 de 0,8%.

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. No se detectaron valores puntuales de benceno, tolueno, etilbenceno ni xileno, por encima del nivel guía de Australia tomado como referencia, durante todo el 2020.

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.



# ANEXOS

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

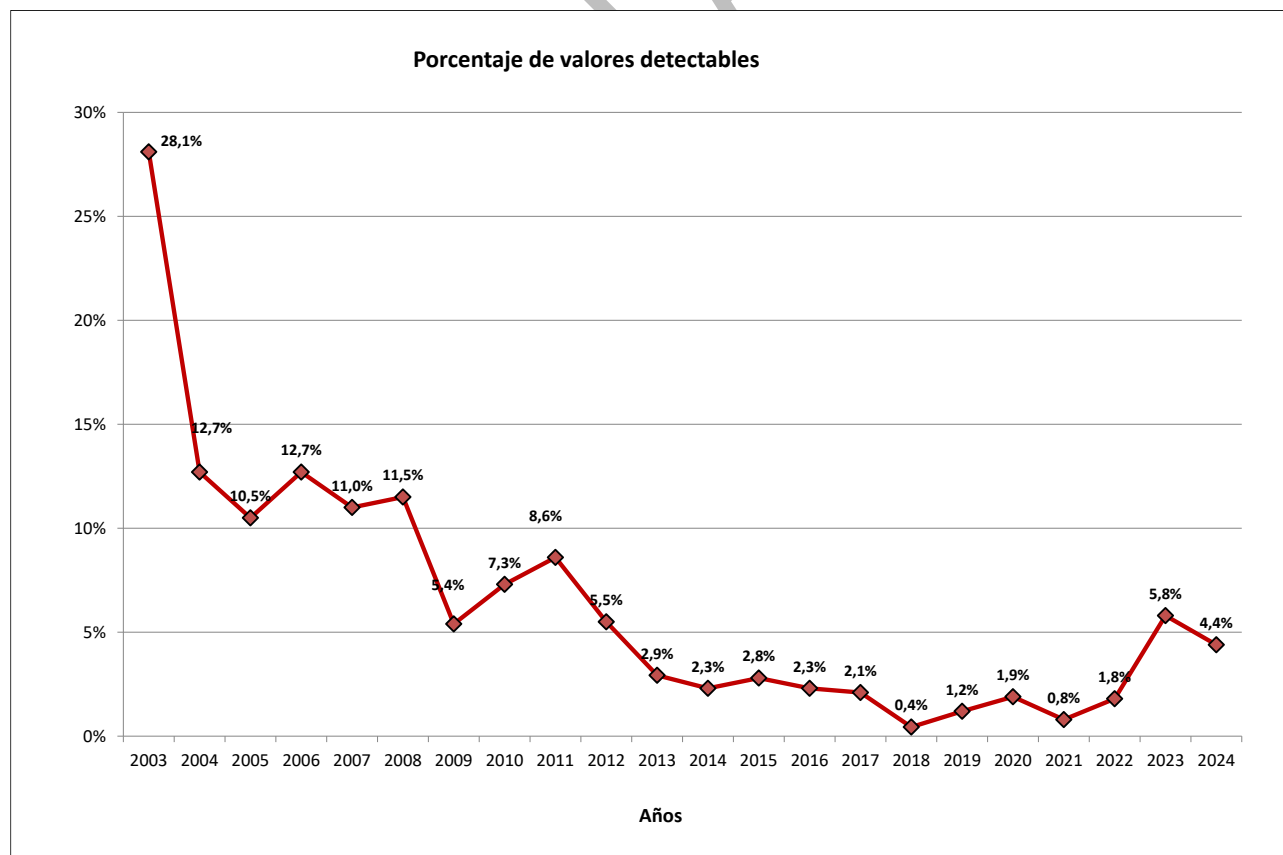
**Subprograma:** Monitoreo de Emisiones Gaseosas Industriales.

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

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

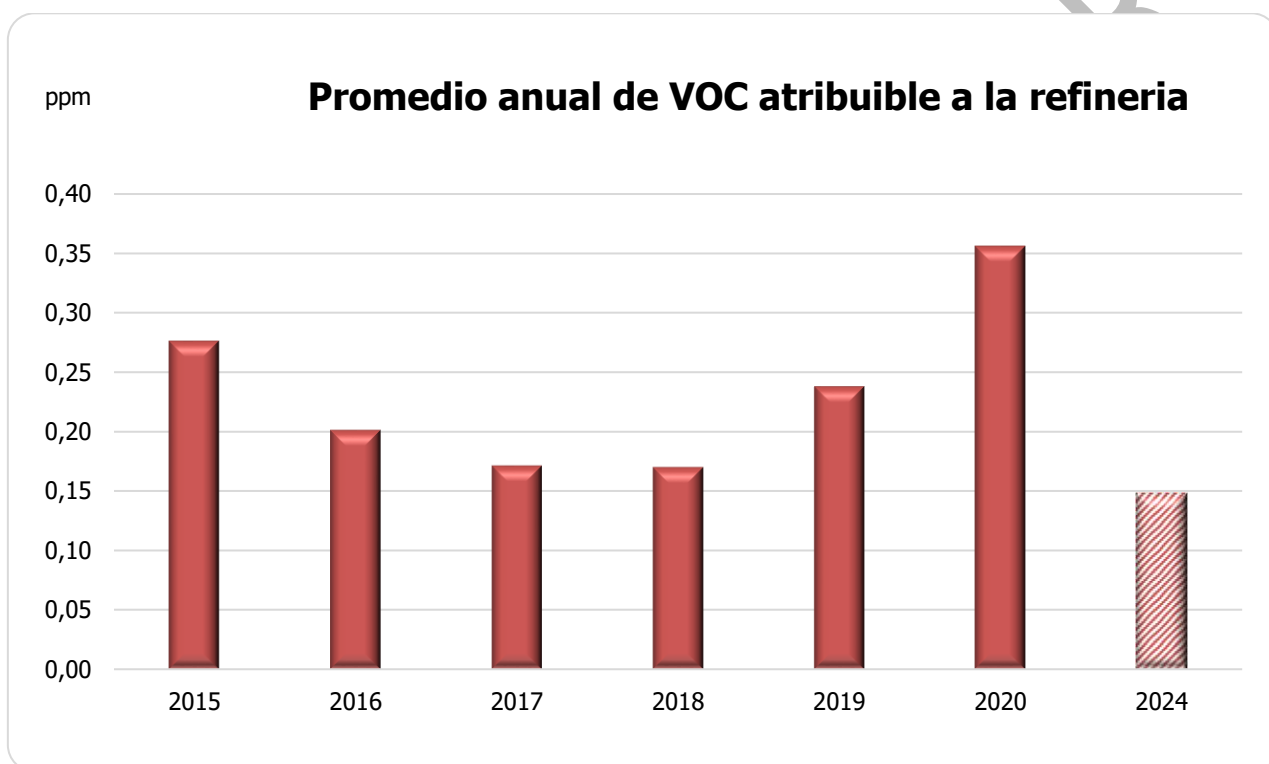
| 2024  | Ene  | Feb.  | Mar.  | Abr.  | May.  | Jun.  | Jul.  | Ago.  | Sep.  | Oct.  | Nov.  | Dic. | Anual |
|---|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| Cantidad total                                | 357  | 326   | 339   | 297   | 304   | 305   | 345   | 324   | 336   | 333   | 319   | 351  | 3936  |
| detectables                                   | 11   | 23    | 14    | 14    | 13    | 30    | 22    | 18    | 12    | 12    | 4     | 0    | 173   |
| % No detectables                              | 96,9 | 92,9  | 95,9  | 95,3  | 95,7  | 90,2  | 93,6  | 94,4  | 96,4  | 96,4  | 98,7  | 100  | 95,6  |
| Máximos                                       | 0,07 | 0,165 | 0,092 | 0,091 | 0,197 | 0,391 | 0,22  | 0,178 | 0,068 | 0,153 | 0,078 | 0    | 0,391 |
| Cantidad total con vientos hacia la población | 54   | 47    | 93    | 87    | 70    | 110   | 147   | 57    | 117   | 54    | 63    | 60   | 959   |
| detectables                                   | 0    | 0     | 1     | 2     | 3     | 9     | 5     | 0     | 2     | 0     | 0     | 0    | 22    |
| % No detectables                              | 100  | 100   | 98,9  | 97,7  | 95,7  | 91,8  | 96,6  | 100   | 98,3  | 100   | 100   | 100  | 97,7  |
| Máximos                                       | 0    | 0     | 0,046 | 0,043 | 0,034 | 0,068 | 0,098 | 0     | 0,036 | 0     | 0     | 0    | 0,098 |

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



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

**Gráfico I.** Promedios anuales de VOC's atribuible a la refinería de los últimos años. Calculado con la diferencia entre las mediciones vientos abajo y arriba de la refinería. Se aclara que el valor del 2024 (trama a rayas) es de dos meses únicamente (no es anual).







**Gráfico II.** Valores de BT obtenidos durante el período 2003-2024

