



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 2016.



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 Solvay Indupa S.A.I.C3
2.	Monitoreo de emisiones de VOC y BTEX en la 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 Solvay Indupa S.A.I.C.

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 ($7,56 \times 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

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 y cloruro de vinilo.

1.2. 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, provincial ni nacional.

Tampoco las legislaciones nacional y provincial establecen normas, ni niveles guías aplicables a emisiones perimetrales.

Actualmente existe una reglamentación internacional del Estado de Victoria, Australia² que establece un marco para las emisiones gaseosas perimetrales en plantas productoras de PVC y CV, que determina como límite de referencia para una exposición de 3 minutos, una concentración máxima de 0,017 ppm ($43 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

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

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



De todas maneras, y a pesar de no disponer de un límite de referencia legal, la Municipalidad de Bahía Blanca continuará adoptando como criterio el valor límite de 0,025 ppm³ (63 µg/m³), que da lugar a la notificación por parte del Comité Técnico a la planta industrial.

1.3. Metodología

1.3.1. Período de monitoreo

Desde el 01/01/2016 al 31/12/2016.

1.3.2. 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.

1.3.3. Método de referencia

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

1.3.4. 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 5,5.

1.3.5. Calibraciones

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

1.3.6. 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. Asimismo, en las oportunidades en las cuales se detectó CV se hicieron análisis

³ Coincidente con el límite de detección del método analítico.



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.

1.3.7. 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, 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.

1.4. Resultados

En este período de monitoreo, el CTE ha realizado un total de 3265 mediciones de CV, en los alrededores de las plantas productivas de PVC y CVM de Solvay Indupa.

Del total de estas mediciones realizadas, el 97,7% (3189 determinaciones) resultaron menores al límite de detección del método analítico empleado, mientras que su complemento, el 2,3% (74 mediciones) se obtuvieron valores que oscilaron entre 0,025 ppm ($63 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y 0,408 ppm ($1028 \mu\text{g}/\text{m}^3$), las que superan el límite de referencia fijado por la Agencia Australiana.

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 452 mediciones, que representan un 13,8% sobre el total de los datos. De estos 452 análisis, tres valores resultaron mayores al límite de detección, el máximo alcanzado fue de 0,041 ppm ($103,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). En los gráficos Ia y Ib del Anexo I (página 14) 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 15).



En el gráfico III del Anexo I (página 16) se puede observar la tendencia de los porcentajes de valores detectables en los últimos años de monitoreo.

1.5. Informe de causas

Diariamente se informan 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.

1.6. Conclusiones

De los datos analizados en el 2016, más del 97% resultaron menores al límite de detección del método, 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 2,3%, igual al reportado durante el período 2014, con valores que oscilaron entre 0,025 ppm ($63 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y 0,408 ppm ($1028 \mu\text{g}/\text{m}^3$), todos ellos por encima del límite de referencia fijado por la Agencia Australiana.

En el gráfico III del Anexo I (página 16) se puede observar la tendencia de los porcentajes de valores detectables en los últimos años de monitoreo. Solo 3 valores de los 452 análisis fueron detectados sobre áreas urbanas, con un máximo de 0,041 ppm ($103,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

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 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 de control de las emisiones industriales.



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 Australia⁴: 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 01/01/16 al 31/12/16.

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.

⁴Victoria 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 5,5⁵.

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 EPA⁶, 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 1739 datos cuyos valores oscilaron entre < 0,01 ppm y 9,91 ppm, con un promedio general de 0,02 ppm vientos arriba y 0,24 ppm vientos abajo de la planta. El 99% de los datos se encuentra por debajo de 3,37 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.

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

⁶ 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 y mayo. 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 2016, tomados sobre un total de 434 cromatogramas.

Año 2016	benceno	tolueno	etilbenceno	xileno
N datos	434	434	434	434
% no detectables	90,3	90,1	99,1	100
Promedio (ppm)	ND	ND	ND	ND
Máximo (ppm)	0,104	0,176	0,022	<LC
Percentil 95 % (ppm)	0,008	0,019	<LC	<LC
Percentil 98 % (ppm)	0,020	0,039	<LC	<LC
Percentil 99 % (ppm)	0,033	0,085	<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: benceno superó el límite en 11 oportunidades, lo que representa un 2,5% de las veces a lo largo de todo el año. 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 2016 ha aumentado levemente respecto a los diez años anteriores.

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 2003-2016. Puede observarse que los percentiles 98 y 99 de benceno aumentaron respecto a años anteriores, mientras que el percentil 98 de tolueno bajó.

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 VOC's vientos abajo con respecto a los últimos diez 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 11 oportunidades, sobre 434 mediciones, lo que representa un 2,5 %.

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 2016 se realizaron 21 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 2016 se produjeron 2 casos de alarma de sensores perimetrales. En una oportunidad se trató 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. Cuando se trató de un evento real, la activación, en dos oportunidades, de la alarma programada a 9 ppm, fue en el sensor 2906, con una duración de 26 segundos y 31 segundos, en un período de 3 minutos aproximadamente. El guardia móvil recorrió la zona vientos abajo de la planta detectando un pico máximo de 1,4 ppm, de corta duración, fuera del perímetro de la planta. Toda la actuación consta en Acta de Inspección B-00-05285, sin registrar denuncias vecinales. 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 27 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.

Continuamos observando una disminución en el número de valores detectables de CV en la periferia Solvay Indupa S.A.I.C. En el año 2016 el porcentaje de datos detectables (2,3%) resultó entre los más bajos reportados históricamente.

El promedio anual de VOC vientos abajo de la refinería fue superior a los 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 de benceno por encima del nivel guía de Australia tomado como referencia.



ANEXOS

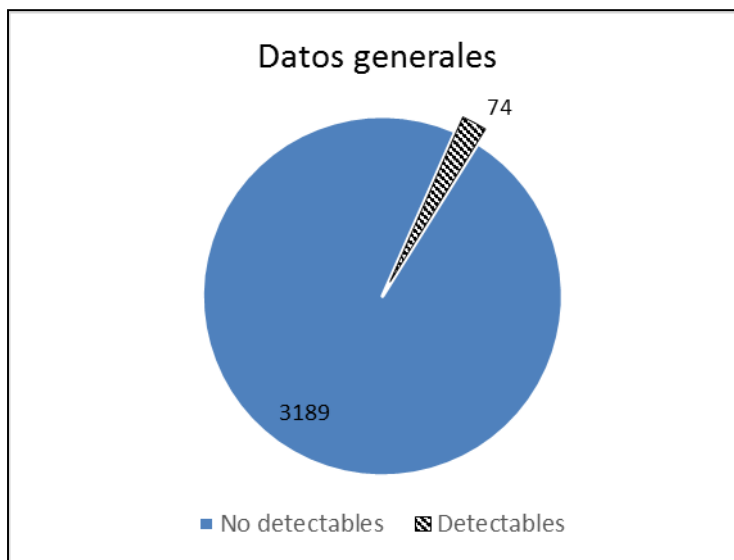
Programa: Monitoreo y Control de los Contaminantes del Agua y de la Atmósfera.

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.

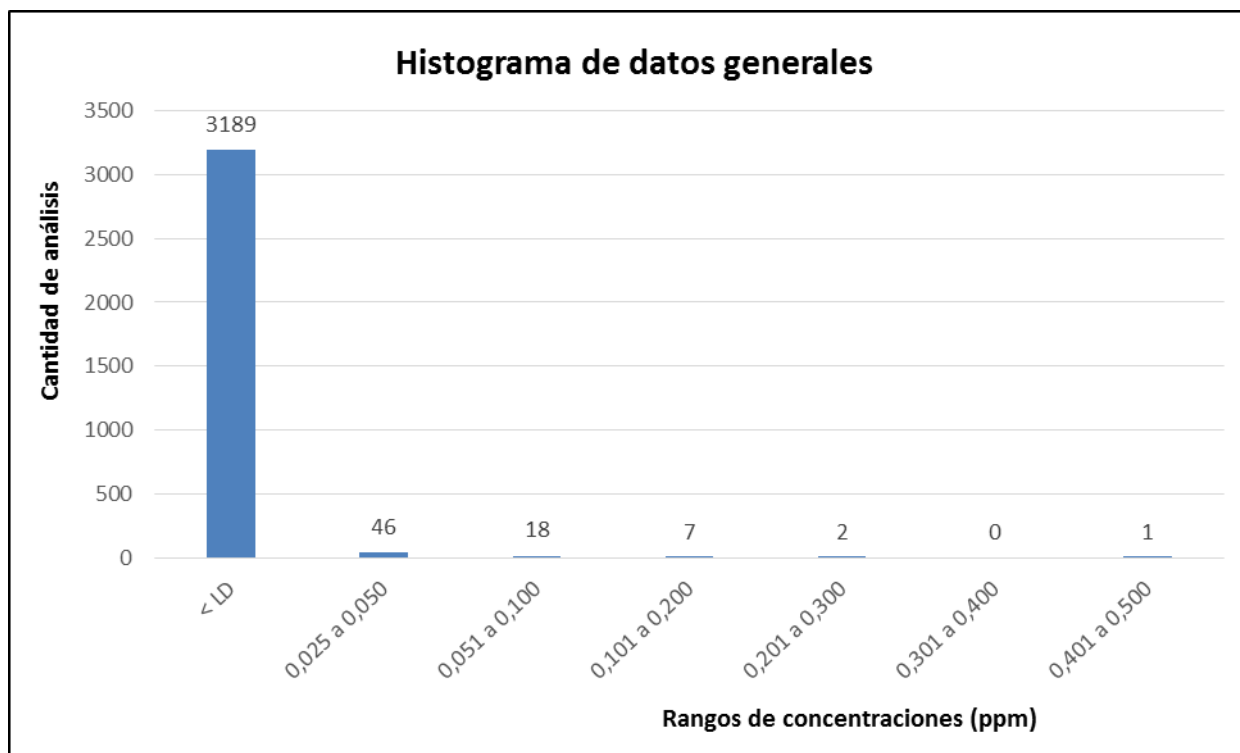
Gráficos Ia y Ib.

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



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

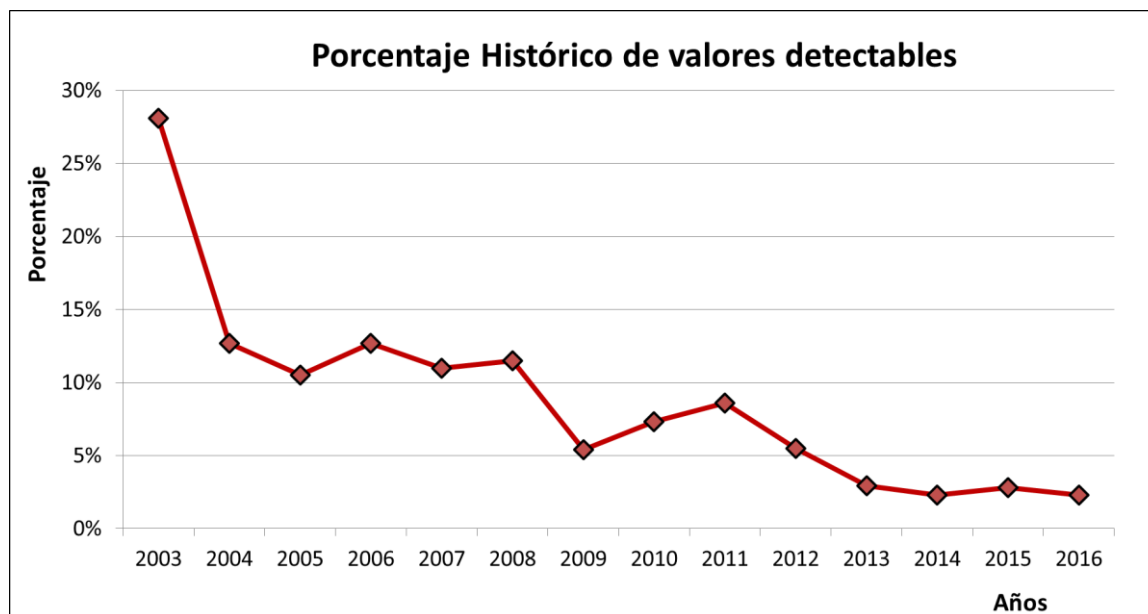
2016	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic	Total
Cantidad total de análisis realizados	303	258	347	237	189	208	252	303	279	254	306	327	3263
Cantidad datos detectables	10	17	16	6	3	3	1	2	2	8	3	3	74
Porcentaje no detectables	96,7%	93,8%	95,7%	97,9%	98,9%	98,1%	99,6%	98,7%	99,3%	96,5%	99,0%	99,1%	97,7%
Máximos (ppm)	0,084	0,262	0,408	0,045	0,036	0,041	0,028	0,083	0,122	0,300	0,187	0,084	
Cantidad de análisis realizados sobre la zona urbana	27	27	6	42	27	54	48	60	45	21	60	35	452
Cantidad datos detectables en la zona Urbana	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	3
Máximo detectable en zona urbana	0	0	0	0	0	0,041	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 14 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
N° datos	78	66	78	63	46	68	60	90	76	66	86	90
% no detectables	31	38	55	49	24	34	47	48	36	29	27	19
Promedio(ppm)	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,01	0,05
Máximo (ppm)	0,05	0,06	0,08	0,08	0,09	0,08	0,64	0,14	0,11	0,07	0,16	0,12
Percentil 95% (ppm)	0,04	0,03	0,03	0,06	0,08	0,07	0,06	0,08	0,07	0,05	0,09	0,10
Percentil 99% (ppm)	0,04	0,05	0,05	0,08	0,09	0,07	0,61	0,10	0,09	0,06	0,15	0,12

Vientos Abajo	enero	febrero	marzo	abril	mayo	junio	julio	agosto	septiembre	octubre	noviembre	diciembre
N° datos	78	66	78	64	46	68	60	92	76	66	85	90
% no detectables	18	26	47	31	17	31	38	42	30	23	16	0
Promedio (ppm)	0,54	0,27	0,24	0,27	0,46	0,07	0,14	0,14	0,21	0,18	0,13	0,25
Máximo (ppm)	9,44	3,01	8,42	4,25	9,91	0,91	2,74	2,66	2,85	3,84	1,30	1,06
Percentil 95% (ppm)	2,05	1,59	0,73	1,51	3,59	0,23	0,76	0,69	1,69	0,59	0,62	0,69
Percentil 99% (ppm)	5,72	2,82	4,63	3,68	7,34	0,76	2,19	2,32	2,61	2,81	1,28	1,05



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

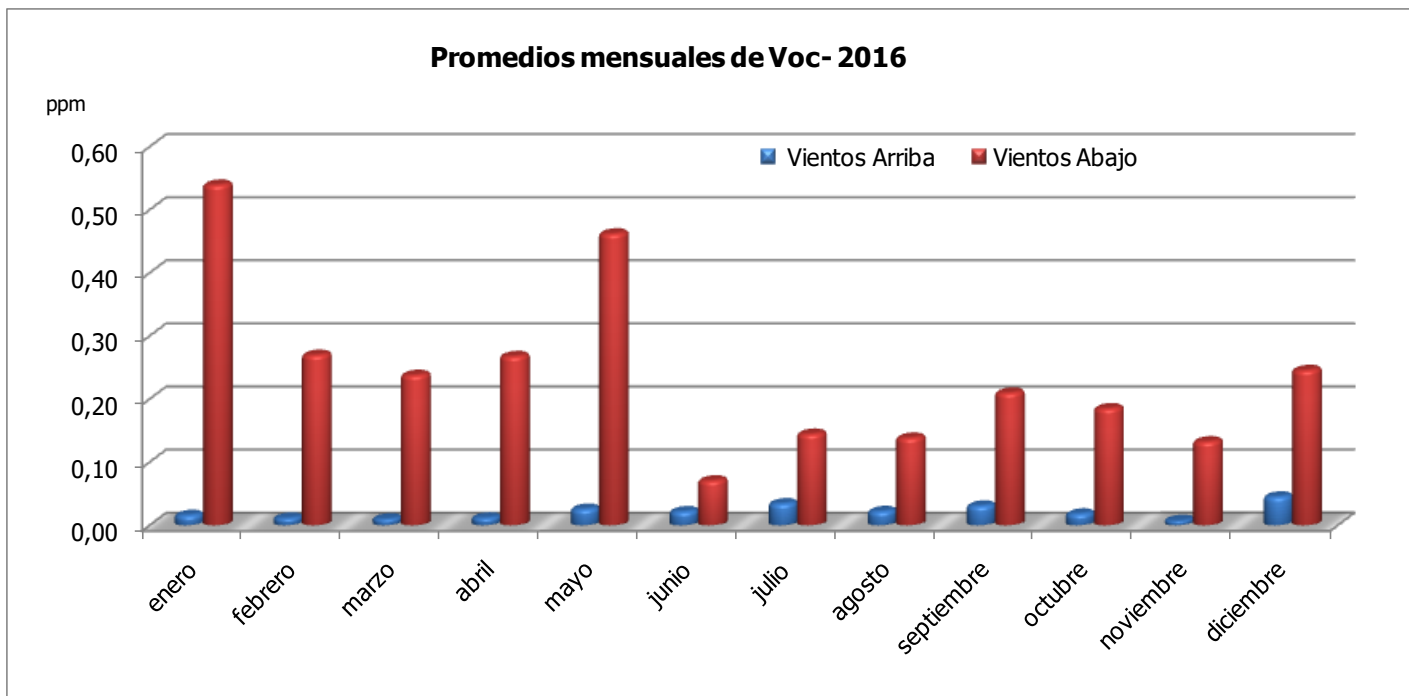




Gráfico II. Comparación de promedios de VOC´s desde 2003 al 2016

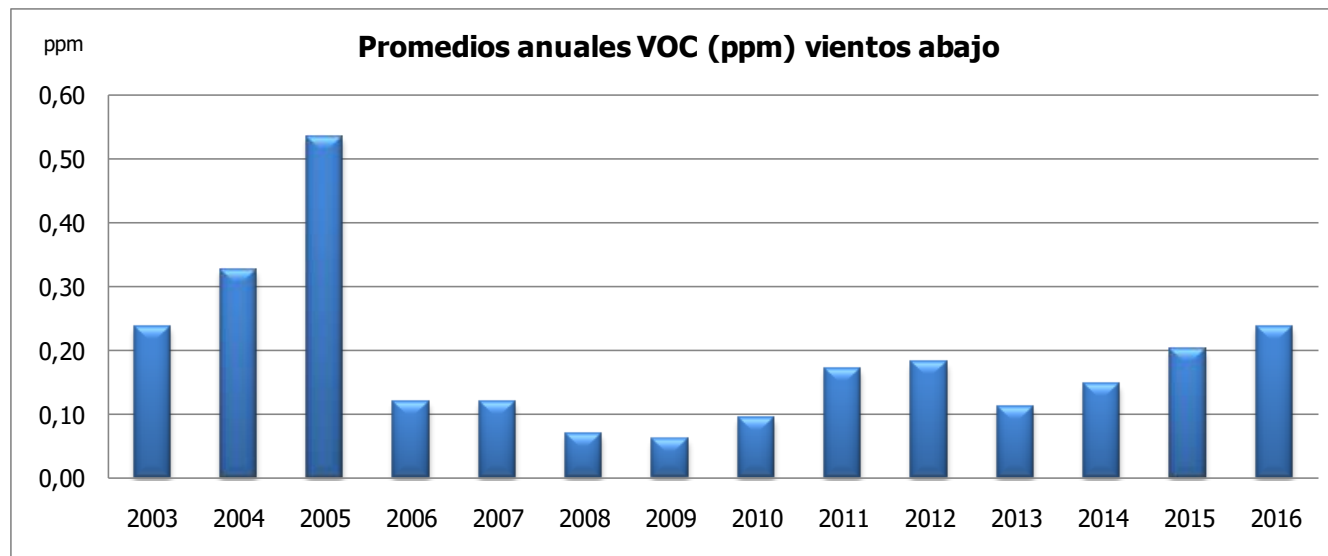




Gráfico III. Valores de BTEX obtenidos durante el período 2003-2016

