



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 2017.



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 refinería Pampa Energía 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 Unipar 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 Unipar Indupa S.A.I.C ², 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, Australia³ 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 A partir del mes de junio SolvayIndupa S.A.I.C. cambió su razón social por UniparIndupa S.A.I.C.

³ 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 ppm⁴ (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 01/01/2017 al 31/12/2017.

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

⁴ 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, para realizar mediciones vientos abajo de las instalaciones de Unipar Indupa, a partir de los datos meteorológicos suministrados por la 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 3026 mediciones de CV, en los alrededores de las plantas productivas de PVC y CVM de Unipar Indupa.

Del total de estas 3026 mediciones realizadas, el 97,8% (2963 determinaciones) resultaron menores al límite de detección del método analítico empleado, mientras que su complemento, el 2,2% (63 mediciones) se obtuvieron valores que oscilaron entre 0,025 ppm (63 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y 0,596 ppm (1502 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), concentraciones 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 602 mediciones, que representan un 19,9% sobre el total de los datos. De estos 602 análisis, 5 valores resultaron mayores al límite de detección, el máximo alcanzado fue de 0,596 ppm. En los gráficos Ia y Ib del Anexo I (pág. 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 (pág. 15).



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 fueron aislados y puntuales, estuvieron bien identificados y en general vinculados con alguna variación operativa en las plantas de producción de Unipar Indupa S.A.I.C.

1.6. Conclusiones

De los datos analizados en el 2017, 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 2,2%, el menor porcentaje histórico obtenido desde el inicio de los monitoreos, con valores que oscilaron entre 0,025 ppm ($63 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y 0,596 ppm ($1502 \mu\text{g}/\text{m}^3$), todos ellos por encima del límite de referencia fijado por la Agencia Australiana.

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

Durante este periodo, 5 valores sobre 602 análisis fueron detectados sobre áreas urbanas, con un máximo de 0,596 ppm.

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 para el control de las emisiones industriales.



2. Monitoreo de Emisiones de VOC y BTEX en la Periferia de Refinería Pampa Energía S.A.

2.1. Objetivo

Evaluar el impacto ambiental producido por las emisiones gaseosas provenientes de la Refinería Pampa Energía S.A.⁵ 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 01/01/17 al 31/12/17.

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 instalaciones de la refinería, a partir de los datos suministrados por la estación meteorológica instalada en la sede del CTE.

⁵ A partir del mes de junio Petrobras Argentina S.A. cambió su razón social por Pampa Energía S.A.

⁶Victoria 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 8,1 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 5,5⁷.

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 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 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)

Se obtuvieron 1468 datos cuyos valores oscilaron entre < 0,01 ppm y 3,67 ppm, con un promedio general de 0,07 ppm vientos arriba y 0,24 ppm vientos abajo de la planta. El 99% de los datos se encuentra por debajo de 1,74 ppm para las mediciones vientos abajo y de 0,18 ppm vientos

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.



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 0,17 ppm. Respecto a la evolución mensual puede observarse que los mayores promedios vientos abajo se observaron durante el mes de enero, junio y diciembre. 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 2017, tomados sobre un total de 358 cromatogramas.

Año 2017	benceno	tolueno	etilbenceno	xileno
Nº datos	358	358	358	358
% no detectables	99	96	100	100
Promedio (ppm)	ND	ND	ND	ND
Máximo (ppm)	0,107	0,305	<LC	<LC
Percentil 95 % (ppm)	<LC	<LC	<LC	<LC
Percentil 98 % (ppm)	<LC	0,021	<LC	<LC
Percentil 99 % (ppm)	<LC	0,073	<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 1 oportunidad, lo que representa un <0,3% 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 2017 es el mismo que para el año pasado. Pero el promedio de la diferencia entre los valores vientos arriba y vientos abajo es de 0,17 mientras que en 2016 era de 0,20 ppm. De esto se desprende que a pesar de tener el mismo promedio del año pasado, la emisión potencialmente atribuible a la refinería es menor.



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 2003-2017. Puede observarse que los percentiles 98 y 99 de benceno y tolueno se mantuvieron iguales al 2016.

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. El promedio anual 2017 de VOC's vientos abajo de la refinería es igual al del 2016.

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 1 sola oportunidad para el benceno, sobre 358 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 2017 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.

Durante el año 2017 se produjeron 7 casos de alarma de sensores perimetrales. En 1 oportunidad se trato de un evento de planta, las restantes 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. Cuando se trató de un evento real, la activación en el CTE de la alarma en el nivel de 9 ppm de los sensores Ai 2925 y 2926, con una duración de un minuto aproximadamente. El guardia móvil recorrió la zona vientos abajo de la planta sin detectar cloro fuera del perímetro de la planta. Los inspectores, sin registrar denuncias vecinales, entraron a planta para constatar el evento que se produjo por la presurización de la sala de celdas de mercurio al caer el voltaje de un rectificador y accionando el controlador de una válvula. Por nota CTE N° 30/17 se le solicita información a Unipar Indupa, quien se hace presente en el CTE con informe del evento y como medida preventiva dejan fuera de servicio el automatismo de la caída de los rectificadores hasta tener la certeza de su correcto funcionamiento.

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 24 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 Unipar Indupa S.A.I.C. En el año 2017 el porcentaje de datos detectables (2,2%) resultó entre los más bajos reportados históricamente.

El promedio anual de VOC vientos abajo de la refinería fue igual al año anterior al igual que los niveles de percentil 99 y 98 de benceno y tolueno. Solo se detectó un valor puntual de benceno por encima del nivel guía de Australia tomado como referencia, durante todo el 2017.



ANEXOS

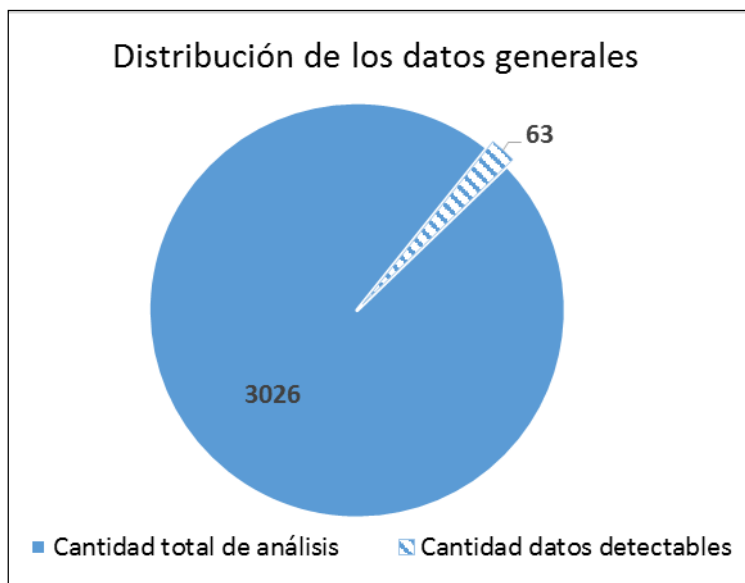
Programa: Monitoreo y Control de los Contaminantes del Agua y de la Atmósfera.

Subprograma: Monitoreo de Emisiones Gaseosas Industriales.

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

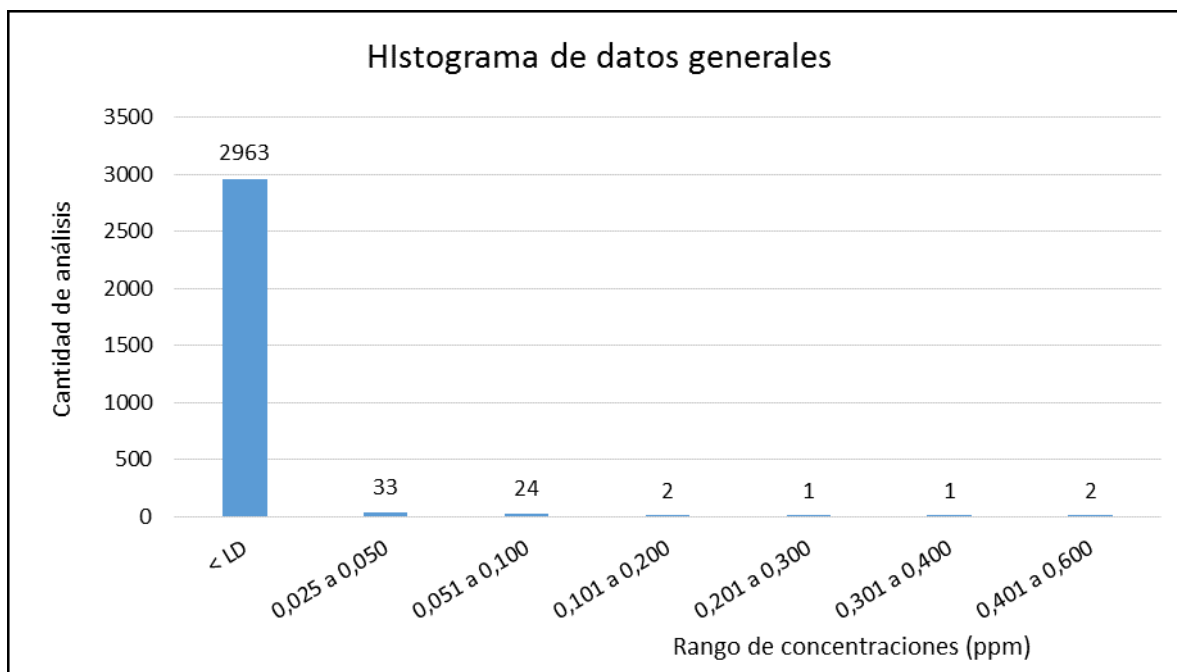
Gráficos Iay Ib.

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



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

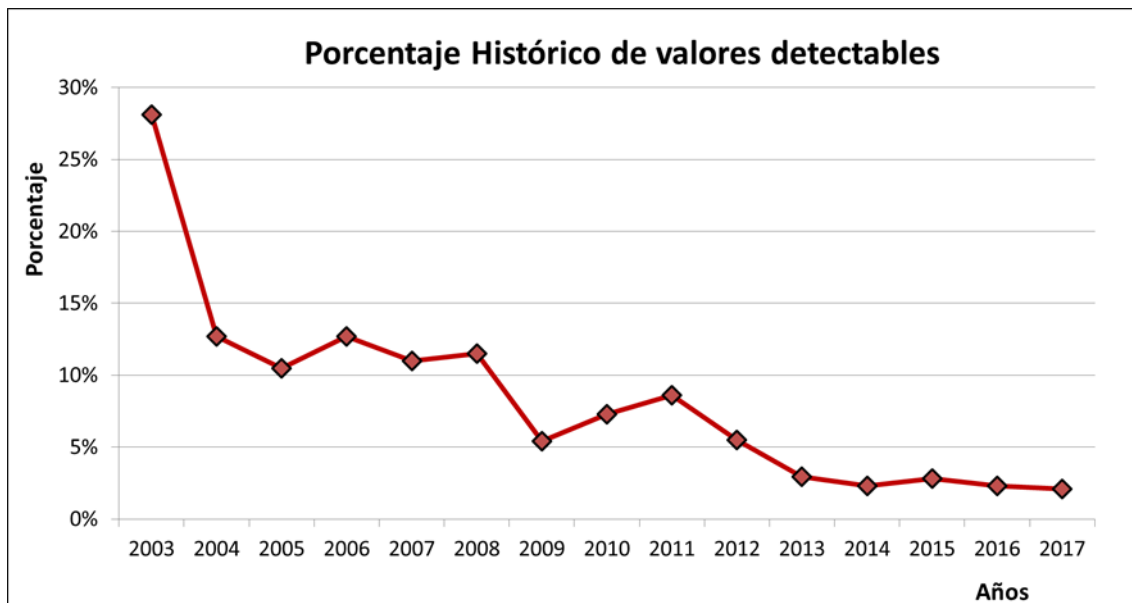
2017	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic	Total
Cantidad total de análisis	329	265	307	273	228	261	72	159	266	296	276	294	3026
Cantidad datos detectables	15	3	4	0	12	3	1	7	4	3	1	10	63
Porcentaje no detectables	95,4%	98,8%	98,7%	100%	94,7%	98,8%	98,6%	95,5%	98,5%	98,9%	99,6%	96,6%	97,8%
Máximos (ppm)	0,101	0,069	0,072	...	0,077	0,039	0,032	0,068	0,095	0,075	0,057	0,596	
Cantidad de análisis sobre la zona urbana	60	52	49	75	33	57	3	45	30	69	54	75	602
Cantidad datos detectables en la zona Urbana	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	3	5
Máximo detectable en zona urbana	0	0	0	0	0,045	0	0	0	0	0	0	0,596	

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 la Refinería Pampa Energía S.A.

Tabla I. Monitoreo de emisiones gaseosas de VOC's perimetrales a la Refinería Pampa Energía S.A.

Vientos Arriba	enero	febrero	marzo	abril	mayo	junio	julio	agosto	septiembre	octubre	noviembre	diciembre
N° datos	90	66	50	80	42	76	10	42	68	68	68	74
% no detectables	3	0	0	3	0	1	0	2	0	0	0	0
Promedio (ppm)	0,07	0,09	0,06	0,07	0,12	0,06	0,09	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06
Máximo (ppm)	0,15	0,16	0,10	0,22	0,80	0,17	0,17	0,11	0,18	0,16	0,12	0,14
Percentil 95% (ppm)	0,13	0,15	0,09	0,14	0,57	0,13	0,15	0,09	0,12	0,10	0,11	0,11
Percentil 99% (ppm)	0,15	0,15	0,10	0,21	0,78	0,16	0,17	0,11	0,15	0,14	0,11	0,14

Vientos Abajo	enero	febrero	marzo	abril	mayo	junio	julio	agosto	septiembre	octubre	noviembre	diciembre
N° datos	90	66	50	80	42	76	10	42	68	68	68	74
% no detectables	0	0	2	0	0	0	20	2	3	0	0	0
Promedio (ppm)	0,32	0,23	0,12	0,21	0,29	0,34	0,26	0,17	0,20	0,15	0,20	0,32
Máximo (ppm)	2,09	1,21	0,43	1,71	1,33	3,67	0,96	0,71	2,29	0,74	0,96	2,84
Percentil 95% (ppm)	0,94	0,59	0,26	0,40	0,91	1,23	0,86	0,57	0,64	0,31	0,62	1,58
Percentil 99% (ppm)	1,52	0,82	0,36	1,35	1,31	3,10	0,94	0,66	1,46	0,61	0,81	2,58



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

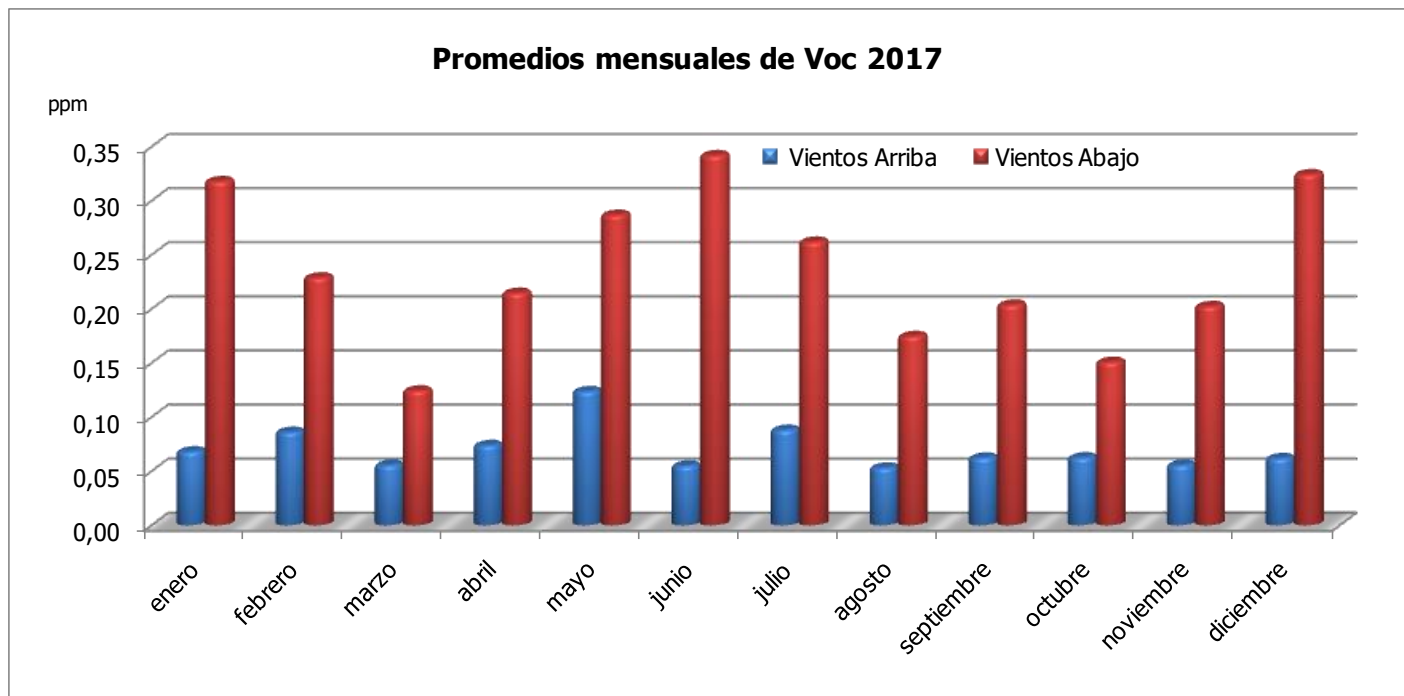




Gráfico II. Comparación de promedios de VOC´s desde 2003 al 2017

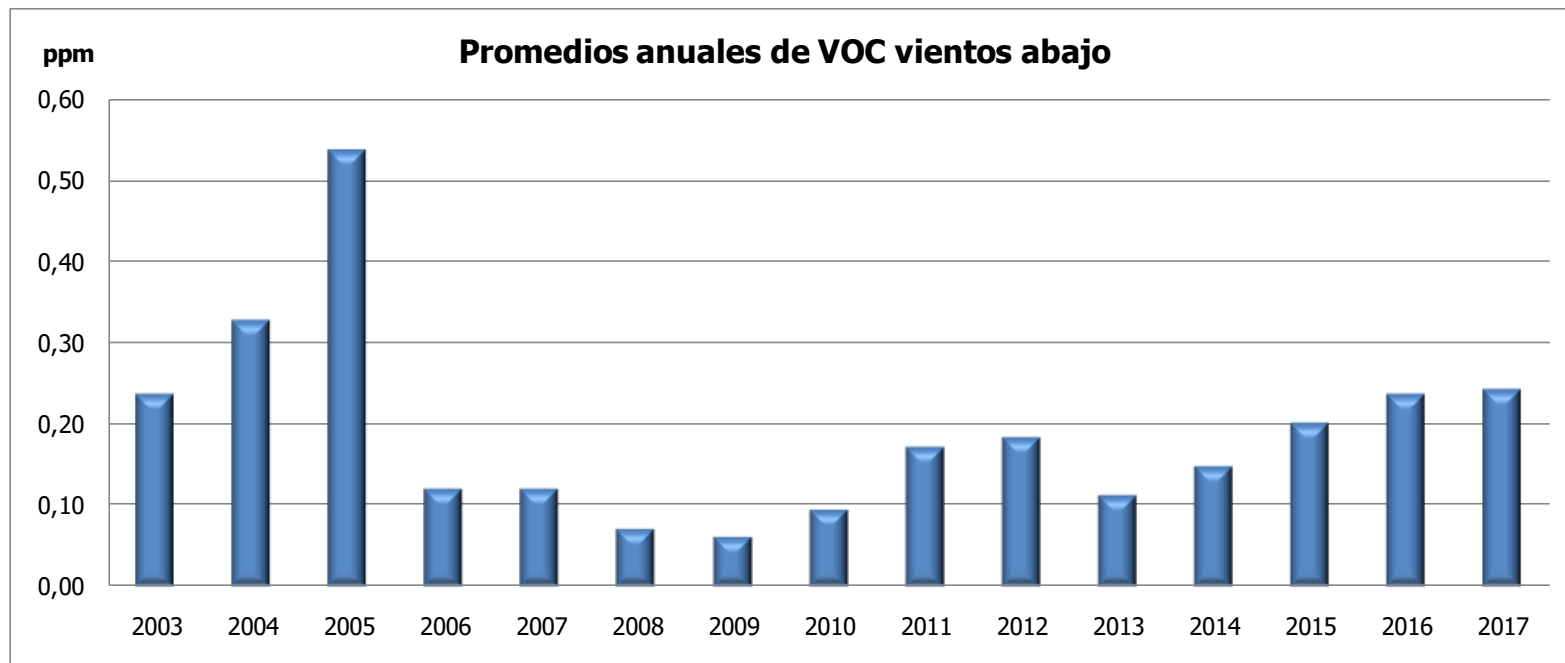




Gráfico III. Valores de BTEX obtenidos durante el período 2003-2017

