

## **ALTERNATIVA ECONÓMICA PARA MUESTREAR GASES DE EFECTO INVERNADERO DESDE EMISIONES DEL SUELO UTILIZANDO CÁMARAS ESTÁTICAS**

Enriquez, A.S.<sup>1\*</sup>, D. Nassini<sup>2</sup>

<sup>1\*</sup> Instituto Forestal Agropecuario Bariloche (INTA-CONICET);

<sup>2</sup> Complejo Tecnológico Pilcaniyeu - Centro Atómico Bariloche - Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA);

\*Modesta Victoria 4450, (CP: 8400), Bariloche, Prov. de Río Negro, [andreaenri@gmail.com](mailto:andreaenri@gmail.com)

### **RESUMEN**

La necesidad de cuantificar las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) para evaluar estrategias de mitigación del cambio climático global es cada vez mayor. Sin embargo, existen costos relacionados al método que limitan el ajuste de factores de emisión para países con menos recursos. Aquí se sugiere una alternativa simple y económica para reducir el costo total del muestreo de los GEI provenientes de emisiones del suelo, manteniendo la precisión y la exactitud de los datos. Se propone el uso de una jeringa comercial como bomba manual de vacío para el muestreo pasivo de gas en el campo. Ésta propuesta metodológica de muestreo se verificó empleando una mezcla patrón donde se evaluó: 1) presión de vacío de la jeringa, 2) eficiencia del muestreo pasivo de gases y 3) potencial de reúso del vial-septa-precinto utilizado. Los resultados más relevantes fueron: 1) una presión de vacío de 1,4 mbar que permitió evacuar el contenido del vial utilizado (10ml) con una jeringa comercial (60ml), 2) una recuperación del 77-68% de gas patrón utilizado ( $\text{CO}_2 > \text{CO} > \text{H}_2$ ) luego del muestreo pasivo, y 3) la posibilidad de reutilización del sistema vial-septa-precinto de hasta 10 veces, antes de perder la hermeticidad (<75% de recuperación). El uso de esta alternativa de muestreo reduce significativamente los costos generales ya que emplea materiales económicos de uso medicinal, reemplaza bombas de vacío por una jeringa comercial y amortiza el uso del sistema completo. Además, se encontró a esta alternativa precisa, aunque necesita la aplicación de un factor de corrección de 1.3 asociado al proceso del muestreo. Alentamos el uso del método propuesto para muestrear GEI desde emisiones del suelo para evitar invertir, al menos inicialmente, grandes cantidades de dinero.

**Palabras clave:** emisiones gaseosas; protocolo muestreo; validación método

### **INTRODUCCION**

La evaluación de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) desde el suelo y de los factores que las regulan es cada vez más importante para mitigar el cambio climático (CC). Los países desarrollados publican informes anuales de emisiones de  $\text{CO}_{2\text{eq}}$  ( $\text{CO}_2$  equivalente), mientras que los países en desarrollo lo hacen de forma bianual, utilizando información con diferentes niveles de precisión (índices Tier 1, Tier 2 y Tier 3) (UNFCCC, 2009). Mayores recursos mejoran los estudios de medición y monitoreo de las emisiones de GEI del suelo, optimizando los factores de emisión utilizados (Tier 2 o Tier 3) y ajustando los informes. Con menores recursos, los informes basan sus cálculos en factores de GEI predeterminados (Tier I), lo que puede generar impactos negativos en el balance nacional de  $\text{CO}_{2\text{eq}}$  o simplemente puede no ser un reflejo de la realidad. Por lo tanto, es importante evaluar diferentes alternativas de medición de GEI dirigidas y diseñadas para reducir los costos relacionados de estos estudios y fomentar la evaluación de emisiones de GEI en todo el mundo. El método de la cámara estática y los protocolos generales para la recolección de muestras de GEI han sido ampliamente abordados (Parkin y Venterea, 2010; Rochette, 2011). Este trabajo se enfoca en reducir los costos generales en las etapas de la adquisición de insumos y equipos para el óptimo muestreo a campo. Por lo



general, este método requiere viales con vacío para tomar muestras de GEI y almacenarlos hasta su análisis por cromatografía gaseosa (CG). Los viales con vacío están disponibles comercialmente (pre-evacuados) o bien puede crearlo el usuario en laboratorio o a campo, ya sea manualmente o con una bomba de vacío (Sturm et al., 2015). El objetivo de este trabajo es proponer una alternativa para reducir los costos generales del muestreo de GEI del suelo mediante el uso de cámaras estáticas. El procedimiento propuesto busca aumentar la vida útil del conjunto vial-septa-precinto y el tiempo de almacenamiento de las muestras de GEI, sin perder la calidad de los datos. A través de un ensayo secuencial, se probó el uso de una jeringa comercial como vacuómetro manual (presión de vacío), la fiabilidad del método de muestreo pasivo de gases (representatividad del dato), y la vida útil de las septas de goma en función del número de pinchazos de aguja antes de tener fugas (potencial de reutilización).

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Ensamble en laboratorio del sistema de muestreo pasivo de gases

Se desarrolló un sistema ensamblado en laboratorio para evaluar el método de muestreo de GEI en campo propuesto, mediante el uso de una jeringa comercial de plástico como bomba de vacío manual (Figura 1). El sistema se compuso de dos llaves de tres vías conectadas entre sí a través de un tubo de plástico, mientras que los otros puertos estaban conectados a un medidor de vacío, una jeringa comercial de plástico de 60ml y dos agujas pediátricas (código: 13x4 27Gx12'') (Figura 1 a, b). Una de las agujas pediátricas perforó un vial de vidrio sostenido con un soporte flexible para evitar la ampliación del orificio causado. Frente al vial, la jeringa comercial utilizada como bomba de vacío manual se conectó a la llave de paso (Figura 1 a). La otra aguja pediátrica perforó una septa verde del tubo de vidrio conectado a un flujo de gas patrón constante (Figura 1 b). Frente a la septa verde, se conectó un medidor de vacío a la llave de paso para evaluar la presión en el vial.

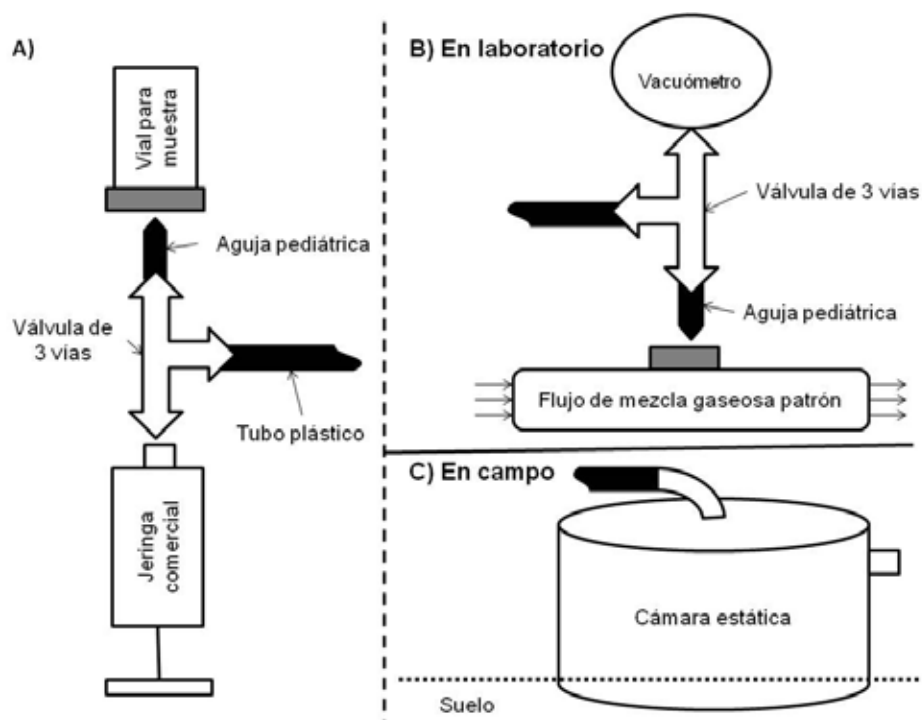


Figura 1. A) Sistema de muestreo pasivo de aire B) montado en laboratorio y C) ejemplo de su uso en campo, con cámara estática.

La mezcla patrón estaba compuesta por CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> en Ar y se utilizó como referencia para evaluar diferentes aspectos del método propuesto para el muestreo pasivo de GEI en campo. El CO y el H<sub>2</sub> se utilizaron como indicadores ya que el CO<sub>2</sub> normalmente está presente en el aire. Además, al ser una molécula pequeña, el H<sub>2</sub> sirvió para evaluar el poder de sellado de los viales con septa perforada y de todo el sistema de laboratorio.

#### 1) Presión de vacío alcanzada con una jeringa comercial

Se probó una jeringa de plástico de 60ml como bomba de vacío manual para evacuar adecuadamente un vial

de 10ml. La presión de vacío se midió en el sistema ensamblado en laboratorio abriendo-cerrando estratégicamente las llaves de paso, secuencialmente conectadas al gas patrón y a un medidor de vacío.

### 2) Eficiencia del muestreo pasivo de gases

Se evacuó un vial de 10ml usando el método de la jeringa descrito anteriormente. Luego, la conexión entre la muestra de gas patrón y el vial evacuado se abrió durante 20 segundos hasta estabilizar la presión. La menor presión dentro del vial permitió el muestreo pasivo de gases desde el gas patrón hasta el vial. Este procedimiento se repitió tres veces, analizando en cada evacuación, la composición dentro del vial.

### 3) Potencial de reúso del sistema vial-septa-precinto

Evaluamos la cantidad de pinchazos admitidos antes de perder hermeticidad de cada set. Para ello, se perforó el centro de la septa 10 veces con aguja de CG y 12 veces con aguja pediátrica.

En todos los casos, se determinó el contenido en el vial y se comparó con el gas patrón para verificar la representatividad de la muestra. Se utilizó un cromatógrafo de gases (CG) SRI 8610 C con un detector de conductividad térmica (TCD) y un metanizador con detector de ionización de llama (met-FID) conectados en serie. Se determinó el área del pico de los diferentes compuestos en la muestra y se comparó con el área del pico correspondiente en la mezcla patrón, analizado el mismo día.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En general, los resultados reflejan que los porcentajes de recuperación dependen del componente: cuanto más pequeña es la molécula, menor es la recuperación (Fig. 3 a, b, c).

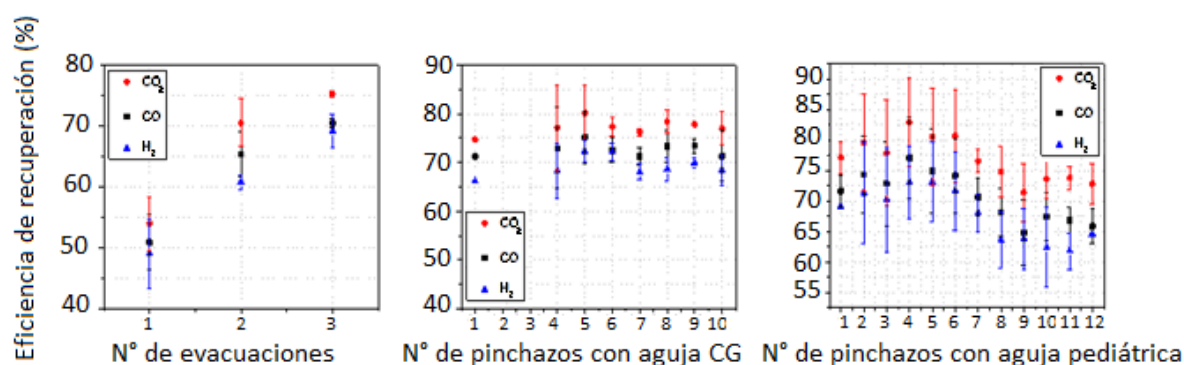


Figura 3. Evaluación del procedimiento de muestreo pasivo en laboratorio. a) Recuperación de los gases patrón después de tres procedimientos consecutivos de muestreo pasivo de gases. b) Recuperación de los gases patrón luego de pinchazos consecutivos con la aguja CG. c) Recuperación de los gases patrón luego de pinchazos consecutivos con la aguja pediátrica.

La presión de vacío alcanzada con la jeringa de 60ml fue de 1,4 mbar, verificada con los porcentajes de recuperación del gas patrón. Se encontró que luego de tres evacuaciones consecutivas se alcanzó una recuperación de 77%-CO<sub>2</sub> > 72%-CO > 68%-H<sub>2</sub> (Fig. 3 a). Entre la segunda y la tercera evacuación, se observa que la recuperación sólo mejora en un 10%, lo que sugiere la necesidad de tres evacuaciones consecutivas (60 s) por muestreo. Las recuperaciones alcanzadas fueron superiores a las recientemente encontradas por Cosentino et al. (2020) para N<sub>2</sub>O con otros tres métodos de evacuación: vacío por bomba manual seguido de muestreo pasivo de gases (57%), intercambio de gases por desplazamiento (30%) y única evacuación con jeringa seguido de por inyección de gases (13%).

Por otro lado, para evaluar otro GEI como el óxido nítrico y el metano, se relacionaron los pesos moleculares con la recuperación de los gases patrón (Fig. 4). A partir de eso, se concluyó que se requerirían diferentes factores de corrección para diferentes GEI al usar el método de muestreo propuesto (ej., CO<sub>2</sub>: 1.24; CH<sub>4</sub>: 1.22; N<sub>2</sub>O: 1.24).

La validación completa del método de muestreo pasivo propuesto abarca otros aspectos que se detallarán



en la publicación correspondiente. Además, se presentará el diseño y fabricación de una cámara estática utilizando materiales reciclados.

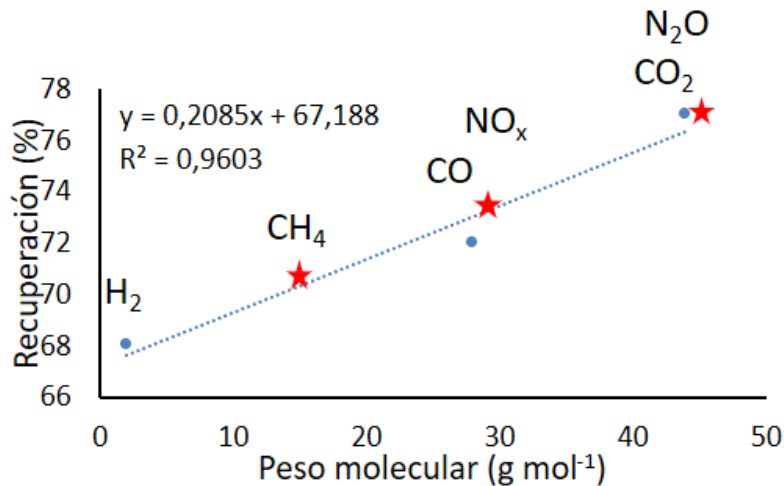


Figura 4. Porcentaje de recuperación en función del peso molecular de los compuestos empleados como patrón. Otros gases de interés se ubican en la relación generada (metano-CH<sub>4</sub>, óxidos de nitrógeno-NO<sub>x</sub> u óxido nitroso-N<sub>2</sub>O).

## CONCLUSIONES

La evacuación de los viales en el campo utilizando una jeringa plástica como bomba manual resultó una alternativa viable para realizar muestreos de GEI desde el suelo con calidad de datos aceptables. Al evitar la compra de equipamiento como compresores, bombas manuales e incluso viales pre-evacuados más costosos, se puede reducir el costo general del muestreo de GEI o mejorarlos. A pesar de los buenos resultados hallados en laboratorio, recomendamos corroborar la efectividad particular del gas muestreado con ensayos simples como los aquí desarrollados, ya que los factores de recuperación fueron dependientes del gas considerado. La propuesta de muestreo puede ser adaptada a cualquier protocolo de muestreo de GEI adoptado. Se alienta a utilizar esta metodología para realizar estos muestreos sin la necesidad de elevadas inversiones iniciales para lograrlo.

## AGRADECIMIENTOS

A los proyectos PD I058 y PD I062 de INTA y al Departamento de Físicoquímica y Control de Calidad (CNEA), por financiar conjuntamente diferentes aspectos de la investigación. A la Dra. Gabriela Posse y al Dr. Tomás Della Chiesa por asesorar con el protocolo base de muestreo de GEI.

## BIBLIOGRAFIA

- Cosentino, VRN; Romaniuk, RI; Lupi, AM; Gómez, FM; Korsakov, HR; Álvarez, CR; Ciarlo, E. 2020. Comparison of field measurement methods of nitrous oxide soil emissions: from the chamber to the vial. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 44.
- Parkin, TB; RT Venterea. 2010. Chamber-Based Trace Gas Flux Measurements. In: Follet, RF, Ed., *Sampling Protocols*, USDA-ARS, Washington DC, 3:1–3.39.
- Rochette, P. 2011. Towards a standard non-steady-state chamber methodology for measuring soil N<sub>2</sub>O emissions. *Animal Feed Science and Technology*, 166, 141-146.
- Sturm, K; Keller-Lehmann, B; Werner, U; Raj Sharma, K; Grinham, AR; Yuan, Z. 2015. Sampling considerations and assessment of Exetainer usage for measuring dissolved and gaseous methane and nitrous oxide in aquatic systems. *Limnology and Oceanography: Methods*, 13(7), 375-390.
- UNFCCC, 2019. PARTIES, O. N. A. I. UNFCCC RESOURCE GUIDE.

