



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DE LAS HABILIDADES DE LA MICROCAPA
SUPERFICIAL DEL OCÉANO PARA LA FORMACIÓN DE CRISTALES
DE HIELO: GOLFO DE MÉXICO VS. PACÍFICO NORTE**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO**

PRESENTA

JAVIER IVÁN JUÁREZ PÉREZ

TUTOR DE TESIS

LUIS ANTONIO LADINO MORENO



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: GAVILAN GARCIA IRMA CRUZ
VOCAL: Profesor: RIVERA CARDENAS CLAUDIA INES
SECRETARIO: Profesor: LADINO MORENO LUIS ANTONIO
1er. SUPLENTE: Profesor: BRAVO MEDINA ENRIQUE ADELAIDO
2° SUPLENTE: Profesor: TAPIA RODRIGUEZ MIGUEL ANGEL

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

LUIS ANTONIO LADINO MORENO

SUSTENTANTE (S):

JAVIER IVAN JUAREZ PEREZ

INDICE

INDICE DE FIGURAS

INDICE DE TABLAS

RESUMEN

1.	CAPITULO I: MARCO TEORICO.....	01
1.1.	Nubes.....	01
1.1.1.	<i>Definición de nube.....</i>	02
1.1.2.	<i>Importancia de las nubes.....</i>	02
1.1.3.	<i>Clasificación de nubes.....</i>	04
1.1.4.	<i>Formación de nubes frías.....</i>	06
1.1.4.1.	<i>Nucleación heterogénea.....</i>	08
1.2.	Aerosol Atmosférico.....	09
1.2.1.	<i>Características de un aerosol.....</i>	10
1.2.2.	<i>Aerosol marino.....</i>	10
1.2.3.1.	<i>Generación del aerosol marino.....</i>	11
1.2.3.2.	<i>Composición del aerosol marino.....</i>	12
1.3.	Microcapa Superficial Oceánica.....	13
1.3.1.	<i>Composición de la microcapa superficial del océano.....</i>	13
1.4.	Justificación.....	15
1.4.1.	<i>Justificación.....</i>	15
1.5.	Objetivos.....	18
1.5.1.	<i>Objetivo principal.....</i>	18
1.5.2.	<i>Objetivos particulares.....</i>	18
2.	CAPITULO II: METODOS E INSTRUMENTACIÓN.....	20
2.1.	Sitios de Muestro.....	20
2.1.1.	<i>Patricia Bay, Sidney, British Columbia, Canadá. Pacífico Norte.....</i>	21

2.1.1.1.	<i>Localización y Condiciones Atmosféricas.....</i>	22
2.1.2.	<i>Dzilam, Mérida, Yucatán, México. Golfo de México.....</i>	25
2.1.2.1.	<i>Localización y Condiciones Atmosféricas.....</i>	26
2.2.	Técnica de Glass Plate.....	29
2.2.1.	<i>Requerimientos y recolección de muestras por inmersión.....</i>	32
2.2.2.	<i>Limpieza del material.....</i>	33
2.2.3.	<i>Factores incidentes sobre la recolección.....</i>	34
2.3.	Técnica de Ensayo de Congelamiento de Gota o Droplet Freezing Assay (DFA).....	35
2.3.1.	<i>Sistema DFA.....</i>	36
2.3.2.	<i>Curva de enfriamiento y calibración del sistema.....</i>	38
2.3.2.1.	<i>Rampa de temperatura.....</i>	38
2.3.2.2.	<i>Calibración del equipo.....</i>	39
2.3.3.	Formación de cristales de hielo.....	41
2.3.3.1.	<i>Preparación de la muestra.....</i>	41
2.3.3.2.	<i>Proceso de enfriamiento de placa.....</i>	43
2.3.4.	<i>Análisis de datos.....</i>	45
3.	CAPITULO III: ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	47
3.1.	Caracterización química de los sitios de muestreo.....	47
3.2.	Curvas de fracción congelada.....	52
3.2.1.	<i>Curvas de Frozen Fraction contra distancia de la SML en las zonas del Golfo de México y el Pacífico Norte.....</i>	52
3.2.2.	<i>Curvas de Frozen Fraction de la SML y SSW de muestras colectadas en el Golfo de México.....</i>	55

3.2.3. Efecto del SST sobre el material activo del SML...	60
3.2.4. Perspectiva de los resultados con otros estudios de SML.....	62
4. CAPITULO IV: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	66
4.1. Conclusiones.....	66
4.2. Trabajo Futuro.....	68
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	69
AGRADECIMIENTOS.....	81

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. La nubosidad media anual global derivada de tres años (2007-09).....	01
Figura 2. Efecto de las nubes en el balance radiativo de la Tierra	03
Figura 3. Imagen representativa de los diez tipos de nubes según la OMM.....	06
Figura 4. Representación gráfica de los distintos procesos de nucleación de hielo	07
Figura 5. Clasificación conceptual de la capa superficial del océano	14
Figura 6. Mapa de las ubicaciones de los estudios actuales y previos de INP (modo de inmersión) en la microcapa.....	16
Figura 7. Mapa de distribución de las partículas nucleadoras de hielo a nivel mundial	17
Figura 8. Sitio de muestreo en la región del Pacífico Norte Canadiense	22
Figura 9. Puntos de muestreo en Patricia Bay, en la isla de Vancouver en la región del Pacífico Norte	23
Figura 10. Condiciones meteorológicas Pacífico Norte.....	24
Figura 11. Sitio de muestreo ubicado en Yucatán en el Golfo de México	26
Figura 12. Puntos de muestreo, Dzilam de Bravo	27
Figura 13. Condiciones de tiempo durante el muestreo en el transecto de Dzilam de Bravo en el Golfo de México	28
Figura 14. Variantes de la técnica de Glass Plate	31
Figura 15. Glass Plate ocupado durante el muestreo	33
Figura 16. Sistema de la técnica DFA	37

Figura 17. Curva de enfriamiento de la técnica de DFA	38
Figura 18. Curva de calibración de la técnica de DFA	40
Figura 19. Sistema de soporte y experimentación	42
Figura 20. Vista lateral de la placa para ELISA con 8 pocillos sumergidos en un baño de polidimetilsiloxano al nivel de la muestra	43
Figura 21. Proceso de congelación	44
Figura 22. Diseño de la hoja de Excel construida para el análisis de los vídeos obtenidos de la parte experimental	45
Figura 23. Boxplot comparativo de SST del Golfo de México contra la SST de la bahía de la Isla de Vancouver	49
Figura 24. Boxplot comparativo de la salinidad del Golfo de México contra la salinidad de la bahía de la Isla de Vancouver.....	50
Figura 25. Boxplot comparativo de la conductividad del Golfo de México contra la conductividad de la bahía de la Isla de Vancouver	51
Figura 26. Frozen Fraction de SML del GdM contra la IV. Grafica comparativa en la cual se muestran las curvas de FF obtenidas de las muestras del Golfo de México contra las muestras obtenidas en la bahía de la Isla de Vancouver	54
Figura 27. Frozen Fraction de SML contra SSW. La gráfica compara las curvas de FF de la SML contra las muestras obtenidas a un metro de profundidad en cada uno de los puntos de muestreo obtenidas en el Golfo de México	56
Figura 28. Frozen Fraction 50 de SML contra SSW en función de la distancia	59
Figura 29. Boxplot comparativo de la temperatura promedio del FF50 de las muestras de SML del Golfo de México y de la bahía de la Isla de Vancouver	61

Figura 30. Comparación de la SST y el promedio de temperatura de FF50.....	62
Figura 31. Grafica comparativa de los datos obtenidos contra datos registrados en otros estudios.....	64

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Recuento de muestras colectadas durante las campañas de muestreo.....	21
Tabla 2. Condiciones ambientales que típicamente influyen en el sitio de muestreo.....	35
Tabla 3. Promedio de las variables obtenidas en los sitios de muestreo.....	47

RESUMEN

Este estudio nace como una respuesta a la relación que guarda la participación de los océanos en la formación de nubes cirrus y de fase mixta por medio de la formación del aerosol marino producido en la microcapa superficial del océano (SML, por sus siglas en inglés). Recientemente Wilson y Ladino et al. (2015) encontraron que el material allí presente puede catalizar la formación de cristales de hielo dentro de las nubes, dado que pueden actuar como núcleos de glaciación (INPs, por sus siglas en inglés).

Debido a la falta de información en la región tropical y subtropical acerca de la actividad de la SML y sus componentes como posibles INPs, el presente trabajo tiene como objetivo poder analizar las diferencias entre muestras de SML colectadas en el Golfo de México y el Pacífico Norte y compararlas con estudios previos como el de Wilson y Ladino et al. (2015) e Irish et al. (2017).

Se encontró que las muestras de SML colectadas en el Golfo de México son menos eficientes en catalizar la formación de hielo en comparación con las muestras de SML colectadas en la Isla de Vancouver (i.e., inician

la formación de hielo a temperaturas 10°C menores). De igual manera, se observó la existencia de una relación inversa entre la temperatura superficial del océano (SST, siglas en inglés) y las temperaturas de congelación de la SML, donde a mayor SST menor es la capacidad del material activo de la SML para crear cristales de hielo a temperaturas cercanas a 0°C .

Por último, se encontró que la capacidad del material activo presente en la SML y las aguas sub-superficiales (SSW, por sus siglas en inglés) del océano tienden a mejorar su capacidad de congelación a medida que se alejan de la costa y se ingresa mar adentro.

CAPITULO I

MARCO TEORICO

1.1. Nubes

Las nubes, en sus diversas formas, son una parte vital de la atmósfera y de nuestras vidas, dado que, en promedio, alrededor del 60% de la Tierra está cubierta de nubes como se muestra en la Figura 1 (Shuttleworth, 2012).

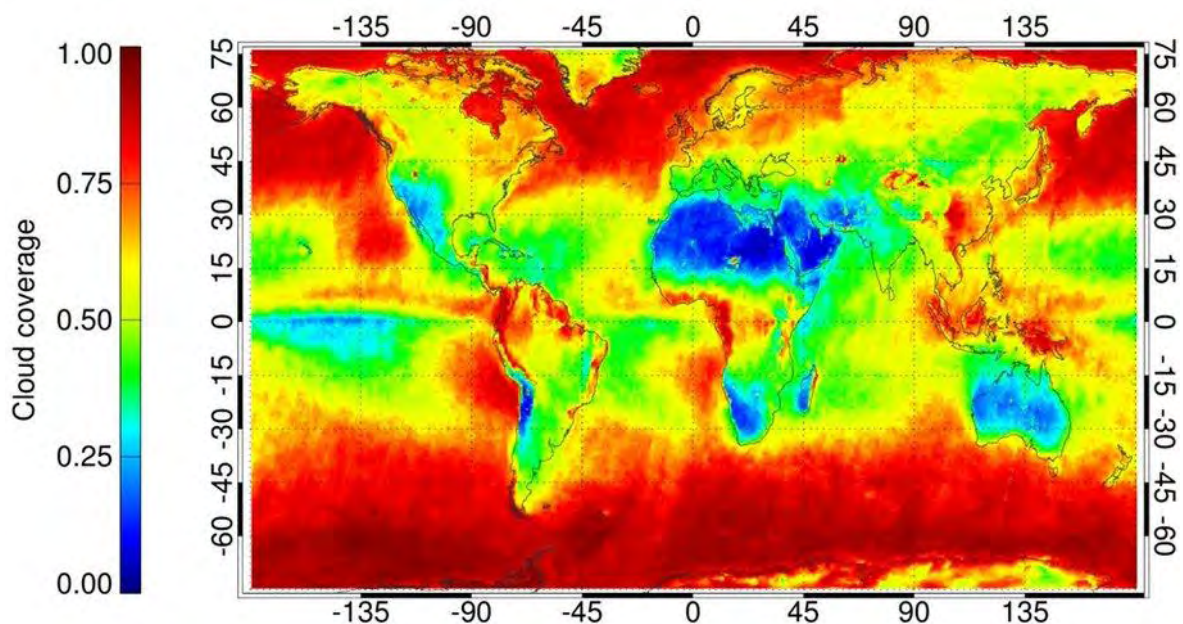


Figura 1. Nubosidad media anual global derivada de tres años (2007-09). La imagen se realizó utilizando datos de dos de los instrumentos MERIS y AATSR de Envisat (ESA / Cloud-CCI, 2010).

La importancia de la cubierta nubosa radica en que las nubes tienen efectos sobre el balance energético de la superficie de la Tierra y el ciclo hidrológico. Además, las nubes dependen de procesos en escala microfísica, que abarcan la formación de gotas de agua, cristales de hielo

y diferentes tipos de precipitación, hasta procesos meteorológicos de gran escala (Lohmann, et. al. 2016).

1.1.1. Definición de nube

La Organización Meteorológica Mundial (OMM) establece que un fenómeno observado en la atmósfera o en la superficie de la Tierra se conoce como un meteoro. Puede ser una forma de precipitación, una suspensión o un depósito de partículas líquidas o sólidas. (OMM, 2017).

Por lo que la OMM define a una nube como un hidrometeoro que consiste en diminutas partículas de agua líquida o hielo, o de ambas, así como partículas líquidas o sólidas no acuosas como las presentes en aerosol, humo o polvo suspendidas en la atmósfera y que generalmente no caen al suelo. (OMM, 2017).

1.1.2. Importancia de las nubes

La importancia de las nubes en la Tierra radica en el hecho en que ellas afectan la meteorología, pero los cambios en el clima, a su vez, afectan las nubes (NASA, 2010). Esta relación crea un complicado sistema de retroalimentación climática, en el que las nubes modulan la radiación de la Tierra y los equilibrios hídricos según la Administración Nacional de la

Aeronáutica y del Espacio, como se muestran en la Figura 2 (NASA, 2010).

Según el International Satellite Cloud Climatology Project (ISCCP), una de las contribuciones más grandes de las nubes en la Tierra es regular la temperatura promedio del planeta (ISCCP, 2010). Por tal motivo, las nubes enfrían y calientan el sistema Tierra-atmósfera de forma global, cuyo balance de energía solar está dado por la radiación UV reemitida al espacio y por la radiación infrarroja emitida desde la superficie terrestre la cual es atrapada o reemitida a la superficie terrestre (Lohmann y Feichter, 2005).

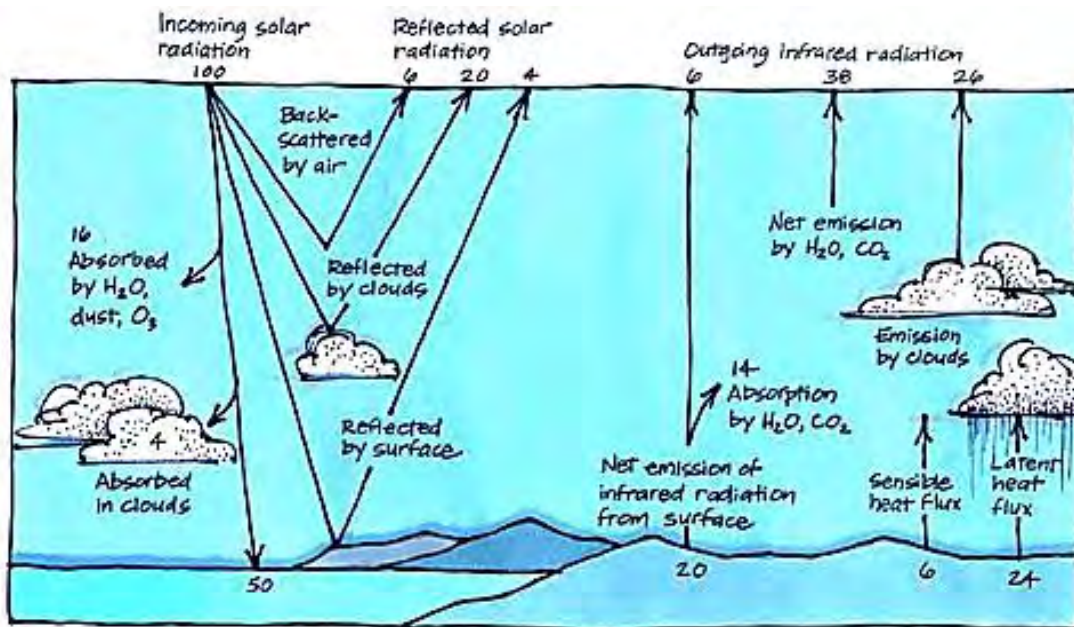


Figura 2. Efecto de las nubes en el balance radiativo de la Tierra. Energía solar e infrarroja puede ser absorbida, reflejada o transmitida por las nubes. Los valores escritos son el porcentaje de radiación involucrada en los diferentes casos. (NOAA, 2018).

Las mediciones del Experimento del Presupuesto de Radiación de la Tierra (ERBE) indican que pequeños cambios en las propiedades macrofísicas (cobertura, estructura, altitud) y microfísicas (tamaño de gota, fase, aerosoles) tienen efectos significativos sobre el clima (Collins et. al., 1994).

Por tal motivo, cuanta más energía atrape el planeta, más cálido será nuestro clima. Si se recoge menos energía, el clima se enfriará. La magnitud de energía atrapada por nuestro planeta depende en gran parte de la altitud, estructura y composición (hielo o agua) de las nubes dado que son parámetros determinantes (NOAA, 2017).

1.1.3. Clasificación de nubes

La clasificación de nubes tiene distintas aplicaciones, las cuales incluyen estudios de balance radiativo del sistema Tierra-Atmósfera, la actividad convectiva en la región tropical, así como la estimación de la precipitación, entre otros (Inoue, 1987).

El esquema de clasificación internacional de nubes usa géneros, especies y variedades (International Cloud Atlas, 2017); además, existe otra clasificación de nubes según el estrato atmosférico en el cual se encuentran, por ejemplo, nubes en la estratósfera y en la tropósfera (International Cloud Atlas, 2017).

La clasificación de las nubes tiene diez grupos principales, llamados géneros. Esta clasificación tiene como principio las dimensiones, estructura, textura, luminancia y color (International Cloud Atlas, 2017). Estos factores son considerados para dar nombre a cada una de las formas de nubes características, las cuales se pueden observar en la Figura 3.

De la gran variedad de nubes existentes, este estudio se concentra en estudiar las partículas de aerosol que catalizan la formación de aquellas que se clasifican como de fase mixta, las cuales presentan tanto gotas de agua líquida, como cristales de hielo. Un ejemplo de ellas son las cumulonimbus, que están formadas por gotas de agua en la base y a medida que aumenta la altura cambia a cristales de hielo (Lamb y Verlinde, 2011).

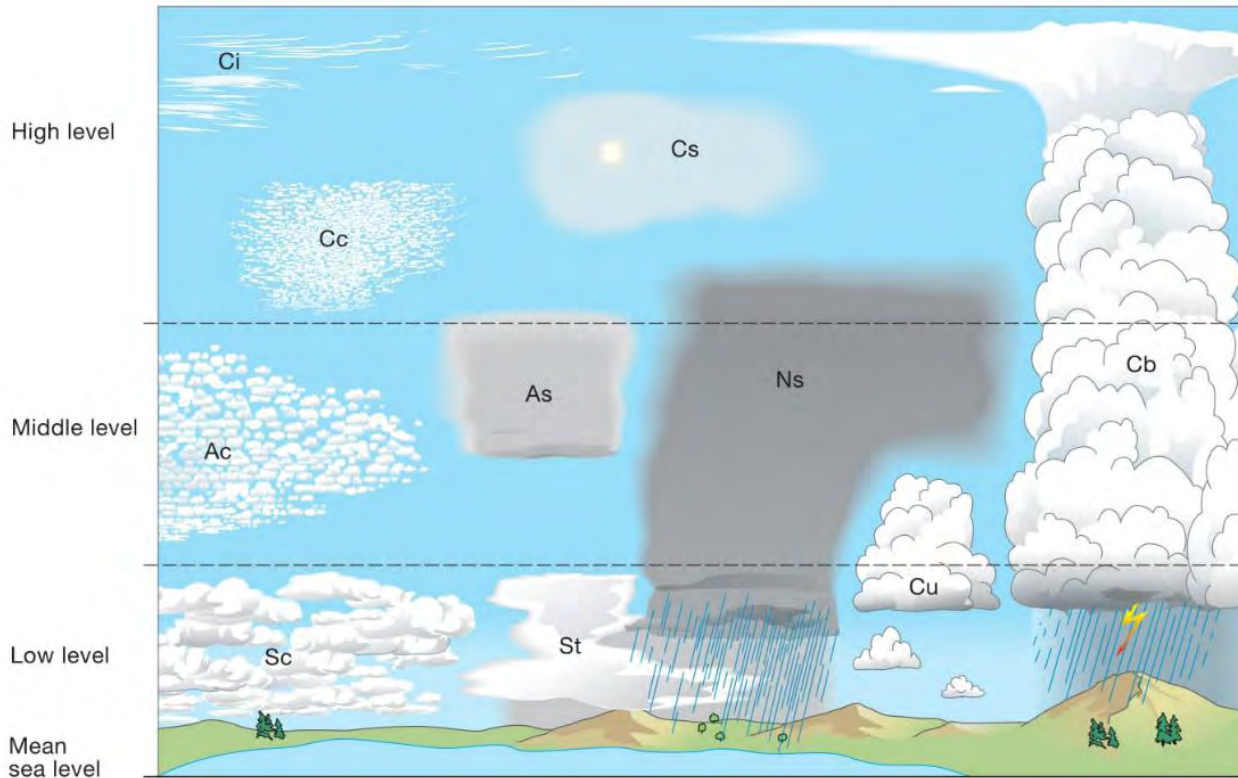


Figura 3. Imagen representativa de los diez tipos de nubes según la OMM. En la cual se observan: Cirrus (Ci), Cirrocumulus (Cc), Cirrostratus (Cs), Alto cumululus (Ac), Altostratus (As), Nimbostratus (Ns), Estracumululus (Sc), Stratus (St), Cumulus (Cu) y Cumulonimbus (Cb) que están ordenadas por su posición vertical según el nivel donde se encuentran (International Cloud Atlas, 2017).

1.1.4. Formación de nubes frías

La formación de nubes frías se basa en dos procesos principales, denominados nucleación homogénea y heterogénea, los cuales se resumen en la Figura 4 (Lohmann, et. al., 2016). Para la formación de cristales de hielo vía nucleación homogénea no se requiere la presencia de partículas de aerosol y se necesita de temperaturas muy bajas (<-

38°C) y de altas humedades relativas con respecto al hielo, HR_i ($>145\%$) (Rogers, et. al., 2001; Kanji, et al., 2017).

Contrario a la nucleación homogénea, la formación de cristales de hielo vía nucleación heterogénea requiere de la presencia de partículas de aerosol, las cuales actúan como núcleos de glaciación denominados en inglés como INPs (Ice Nucleating Particles). Los INPs tienen como función reducir la energía requerida para que se lleve a cabo la nucleación, logrando que cristales de hielo se formen a temperaturas cercanas a 0°C y a humedades relativas con respecto al hielo (HR_i) menores a 145% (Kanji et al., 2017).

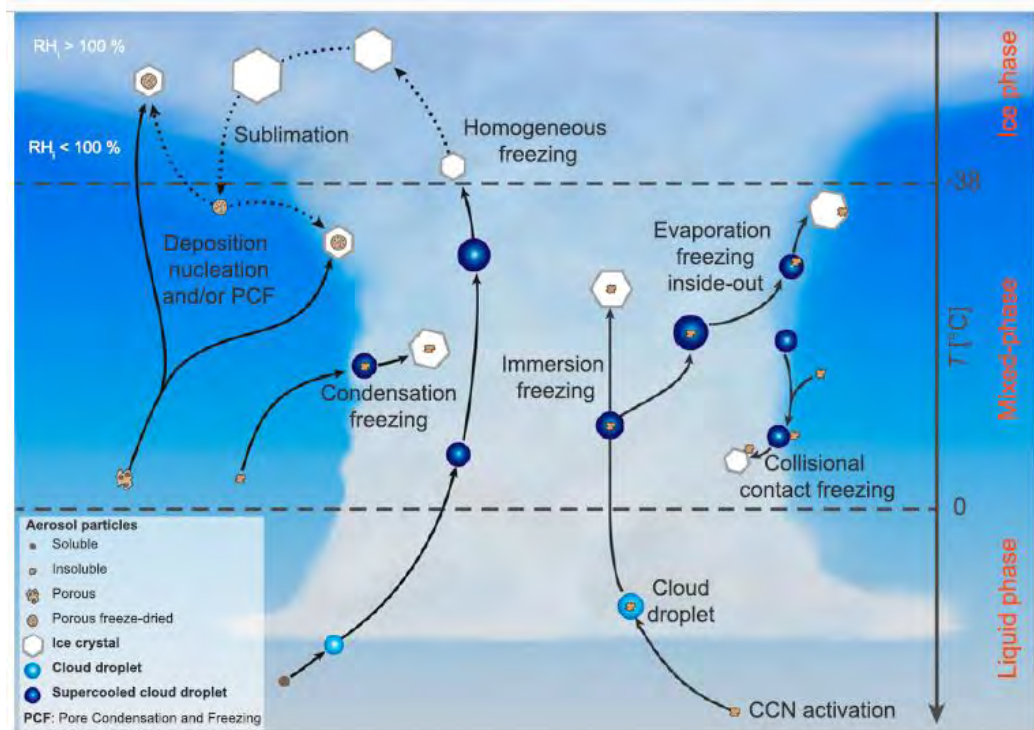


Figura 4. Representación gráfica de los distintos procesos de nucleación de hielo (Kanji, et. al., 2017).

1.1.4.1. Nucleación heterogénea.

La formación de cristales de hielo a partir de procesos de nucleación heterogénea se da a través de cuatro procesos. Los procesos son: condensación, por depósito, contacto e inmersión en función de las condiciones ambientales y el tiempo de vida de la nube (Vali, et. al., 2015).

La nucleación por condensación ocurre cuando el vapor de agua se condensa sobre la superficie de un INP formando una gota líquida, la cual procede a congelarse inmediatamente (Kanji, et. al. 2017). En contraste al proceso de condensación, en la congelación por depósito no hay una interfaz líquida en la formación de hielo, ya que el vapor de agua se deposita directamente sobre el INP formando el cristal de hielo (Kanji, et. al. 2017).

El tercer proceso de congelación ocurre cuando un INP colisiona con una gota de agua líquida superenfriada. En la interfaz INP-aire-gota se forma el embrión de hielo causando el congelamiento de la gota (Kanji, et al. 2017).

Por último, la nucleación por inmersión ocurre cuando un INP queda sumergido en una gota de agua líquida superenfriada, la cual previamente

pudo ser un núcleo de condensación de nube o CCN (Kanji, et. al. 2017; Lohmann, et. al. 2016). Al reducir la temperatura de la gota con el aerosol inmerso esta se congela formando un cristal de hielo. La importancia de estudiar este tipo de nucleación es que se sugiere que la congelación por inmersión es la principal forma de generar cristales de hielo en nubes de fase mixta (Ansmann, et al. 2008).

1.2. Aerosol atmosférico

En la sección anterior se discutieron los requerimientos para la formación de hielo en las nubes, donde uno de los requisitos indispensables es la presencia de partículas de aerosol o INPs. Por tal motivo estas partículas se analizarán en este capítulo con un especial enfoque en el aerosol marino.

Un aerosol se define como un sistema disperso de partículas sólidas o líquidas suspendidas en un gas portador, en nuestro caso, aire (Lohmann, et. al., 2016). Cabe mencionar que el término "aerosol" incluye tanto las partículas como la matriz en la cual se encuentran suspendidas y sus características fisicoquímicas, las cuales dependen de su origen, bien sea antropogénico o natural (Lohmann, 2016).

1.2.1. Características de un aerosol

Dependiendo del tipo de partícula y su origen, el aerosol tiene diferentes propiedades que determinan su papel en los procesos atmosféricos (Shuttleworth, 2012). Se pueden usar varias propiedades fundamentales para caracterizar las partículas de aerosol; estos incluyen propiedades químicas y físicas (Lohmann, 2016).

Las partículas de aerosol producidas por mecanismos naturales tienden a ser bastante grandes (radio mayor a $1\ \mu\text{m}$), en cambio las partículas generadas por actividades humanas tienen un tamaño mucho menor (radio menor a $1\ \mu\text{m}$) (Lohmann, 2016).

1.2.2. Aerosol marino

El aerosol marino constituye uno de los sistemas de aerosoles naturales más importantes en nuestro planeta debido a la gran extensión de los océanos sobre la corteza terrestre (Colin y De Leeuw, 2007). Este tipo de aerosol tiene efectos sobre el balance energético de la Tierra, en distintos ciclos biogeoquímicos, además genera impactos positivos en los ecosistemas e incluso en la calidad del aire regional y la formación de nubes frías (Colin y De Leeuw, 2007).

1.2.2.1. Generación del aerosol marino

La formación de aerosoles marinos y CCNs, así como los INPs, a partir de los cuales se originan las nubes marinas, dependen de la disponibilidad de nuevas partículas a escala nanométrica en la capa límite marina o la microcapa superficial del océano (SML, Brooks y Thornton, 2018).

La producción de partículas marinas está dada por las olas que se rompen inyectando burbujas de aire en el agua que al ascender a la superficie del océano arrastran la materia orgánica del fondo del océano hacia la superficie. Una vez en la superficie explotan a través de la SML, lanzando partículas de aerosol primario rico en materia orgánica, así como sales inorgánicas a la atmósfera (Brooks y Thornton, 2018).

Además, se sabe que otro factor determinante en la formación de partículas de aerosol marino es la interacción del viento sobre la SML, donde se ha visto que se necesita de una velocidad mínima de viento de 4ms^{-1} aproximadamente (Colin y De Leeuw, 2007).

Para los aerosoles marinos se ha demostrado que tienen una morfología similar a la del sulfato de amonio y además el tamaño de partícula

predominante es el modo de Aitken (i.e. Partículas atmosféricas de tamaño entre 20 y 100 nm formadas por procesos de conversión química a partir de precursores), debido a procesos de cohesión y coagulación favorecidos por la dinámica de los vientos sobre los océanos (Fitzgerald, 1991.). Además, se ha visto que estas partículas que componen este tipo de aerosol presentan coeficientes de entre 1.62 a 2.14 de higroscopicidad (Berg et. al., 1998).

1.2.2.2. Composición del aerosol marino

Los componentes del aerosol marino pueden incluir compuestos solubles e insolubles, así como proteínas de superficie activa, carbohidratos y exopolímeros y otros componentes orgánicos de gran importancia como el dimetilsulfuro (DMS) (Orellana et al., 2011).

Sin embargo, la fracción de masa dominante del aerosol marino es la sal marina inorgánica compuesta por cloruro de sodio (NaCl) (Hoffman y Duce 1976). Además, se ha reportado la presencia de microorganismos como el fitoplancton y sus productos primarios de metabolismo como la clorofila-a, y también iones metálicos como magnesio y potasio (Prather et al. 2013).

1.3. Microcapa Superficial Oceánica (SML)

La importancia del estudio de esta matriz es debido a que la mayor parte de la superficie del planeta Tierra (70.8%: 362 millones de km²) está cubierta por océanos y mares (Lara-Lara et al. 2008).

La SML en oceanografía es de gran importancia ya que, tanto el viento como la acción de movimientos de superficie, como son las olas, pueden causar la mezcla turbulenta, la cual confiere características únicas al agua oceánica ya que están formados por distintas masas de agua diferentes (Terray et. al., 1999).

1.3.1. Composición de la microcapa superficial del océano

La SML está enriquecida generalmente con materia orgánica, iones, microorganismos y sus productos de metabolismo (Cunliffe et al., 2013). Además, **se define operativamente como la superficie de 1 a 1,000 µm** que tiene propiedades físicas, químicas y biológicas diferentes al océano subyacente (Hunter, 1997), donde una serie de procesos físicos poco conocidos controlan el movimiento y flujo de materiales dentro y a través de la SML (Hardy, 1982).

Generalmente la SML está compuesta de una película orgánica natural de lípidos y polisacáridos (Hardy, 1982), que actúan como tensoactivos (Cunliffe et. al., 2013). Además, de bacterias, hongos, actinomicetos, virus y organismos de vida libre, como se muestra en la Figura 5 (Aller et. al., 2005), así como sales inorgánicas (NaCl, MgCl₂, entre otros) (Prather et. al., 2013).

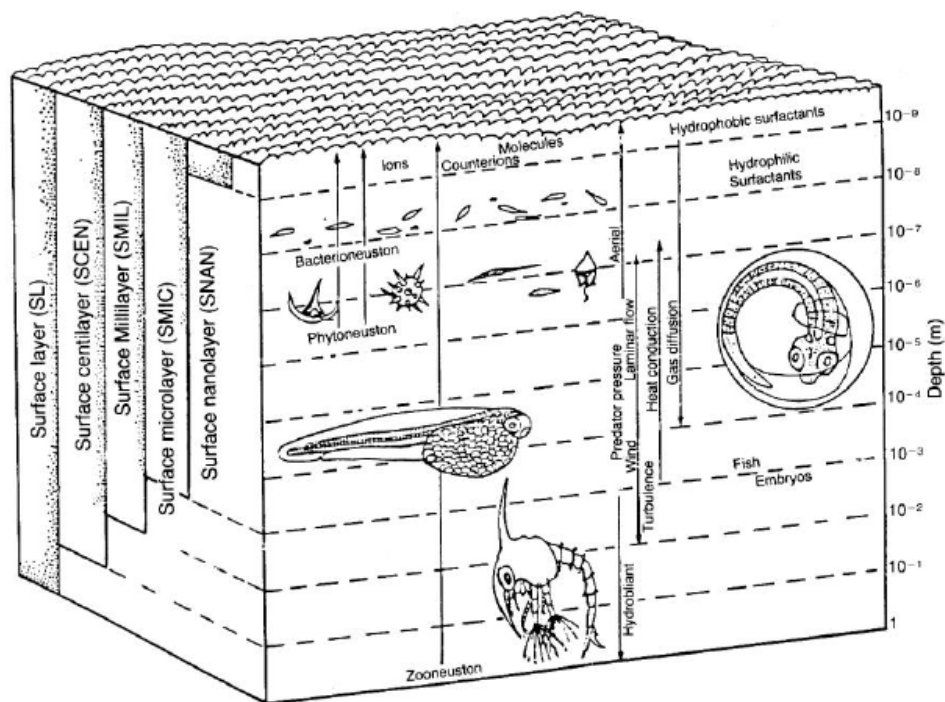


Figura 5. Clasificación conceptual de la capa superficial del océano. (Hardy, 1997).

De esa forma la importancia de la SML y su material activo radica en la cantidad de micro y macroprocesos que suceden en ese estrato, que además sirven como fuente y sumidero de materiales en la atmósfera y la columna de agua (Hardy, 1982). Por tal motivo la evaluación del

material disuelto en la SML es de gran importancia para poder determinar la capacidad de dicho material como posible catalizador de la congelación para la generación de cristales de hielo.

1.4. Justificación.

1.4.1. Justificación

El presente trabajo nace bajo la necesidad de obtener información sobre la capacidad de congelación de las partículas presentes en el aerosol marino cuyo origen es la SML.

Existen estudios como el de Wilson y Ladino et. al. (2015) y el realizado por Irish et. al. (2017), que brindan información sobre el potencial del aerosol marino biogénico emitido desde la SML como potenciales INPs para la formación de cristales de hielo en nubes de fase mixta y nubes frías. Sin embargo, dichos estudios solo se enfocan en regiones por arriba del trópico de Cáncer, más específicamente en los Océanos Pacífico Norte y Atlántico Norte, así como para el Circulo Ártico Canadiense, Figura 6, dejando de un lado los trópicos.

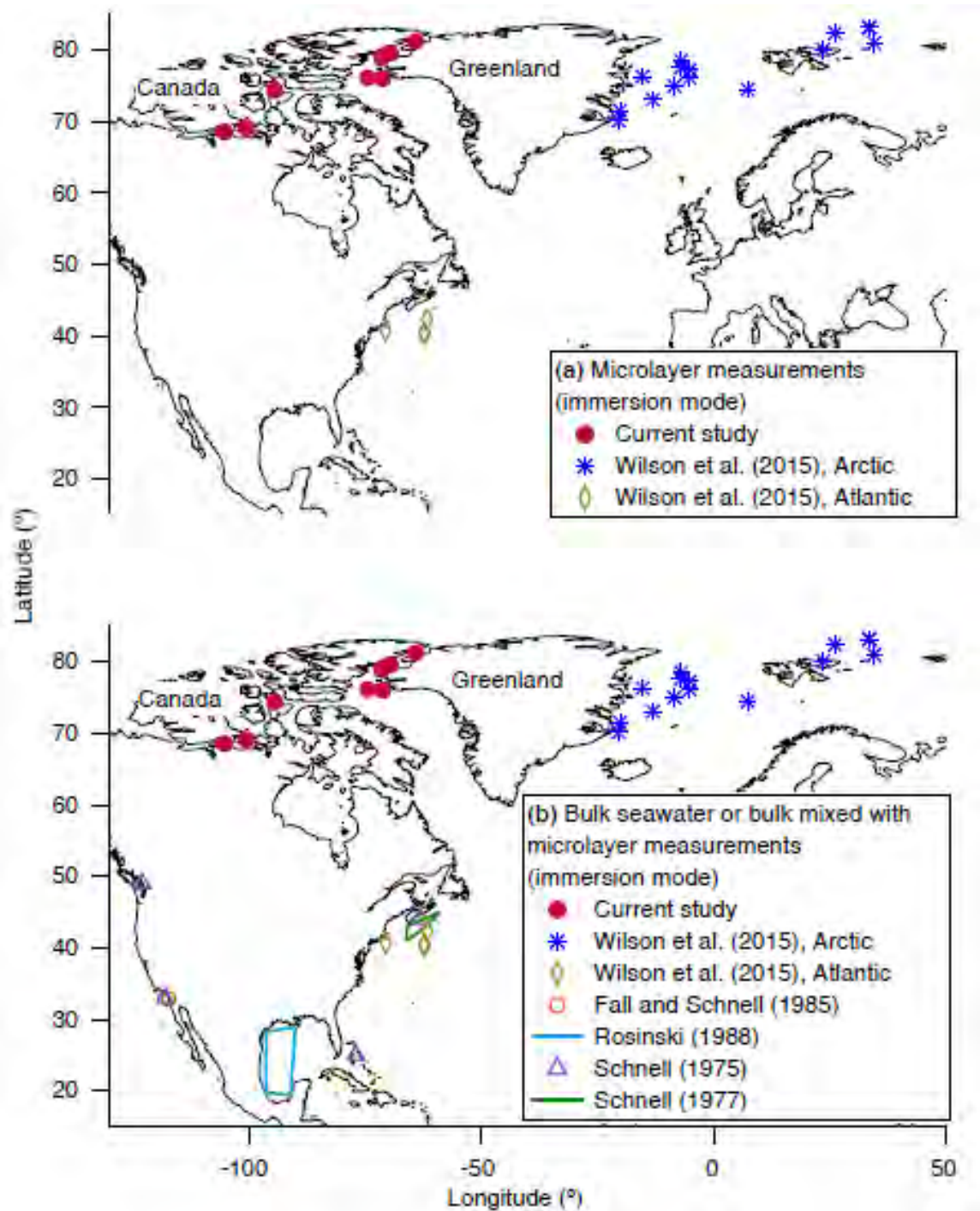


Figura 6. El mapa (a) muestra las ubicaciones de los estudios actuales y previos de INPs (modo de inmersión) en la SML. El mapa (b) muestra las ubicaciones de los estudios actuales y anteriores de INP (modo de inmersión) en agua de mar a granel o mezclas de agua de mar a granel y la microcapa (Irish et. al., 2017).

Los resultados obtenidos en el trabajo de Wilson y Ladino et. al. (2015), fueron proyectados en un modelo climático global donde se reporta la distribución de INPs. La Figura 7 muestra altas concentraciones de INPs de origen marino en latitudes altas y bajas, mientras que cerca del Ecuador se reporta una escasa concentración de estos. Esta observación puede ser causada en parte por la falta de datos experimentales en los trópicos. Por lo que es de gran importancia realizar estudios que cubran la región tropical para determinar la distribución y el comportamiento de los INPs marinos es esta zona del planeta.

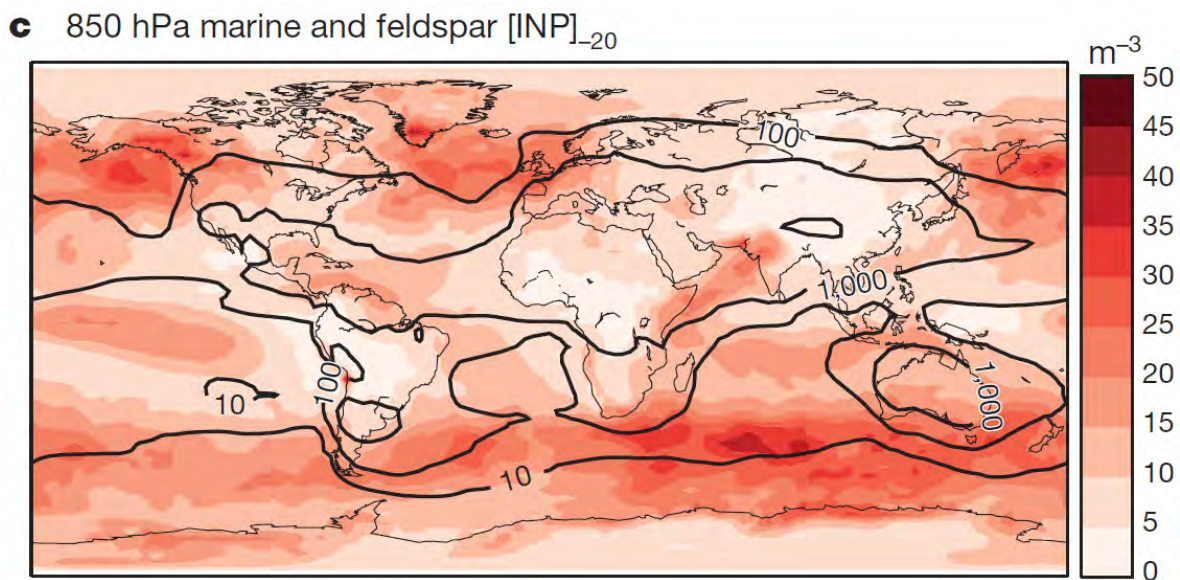


Figura 7. Mapa de distribución de las partículas nucleadores de hielo a nivel mundial. (Wilson y Ladino et. al., 2015).

Al estudiar el comportamiento del material activo presente en la SML de aguas tropicales se puede establecer su potencial como fuente de INPs y así estimar los efectos que tendría el aerosol marino biogénico en la formación de nubes mixtas, las cuales pueden ser determinantes en los patrones de precipitación en los trópicos.

1.5. Objetivos.

1.5.1. Objetivo principal.

Obtener un patrón de comportamiento de congelación de las muestras colectadas en el Pacífico Norte y el Golfo de México a través de la técnica de Droplet Freezing Assay (DFA).

1.5.2. Objetivos particulares.

- Construir el sistema DFA y utilizarlo para obtener la temperatura de congelación de las muestras de SML colectadas en el Pacífico Norte y el Golfo de México.

- Estimar la capacidad de nucleación de hielo de las muestras de SML colectadas a partir de los parámetros medidos en las zonas de muestreo.
- Obtener curvas de Frozen Fraction para cada una de las muestras de SML y aguas subsuperficiales (SSW) colectadas en el Pacífico Norte y el Golfo de México.
- Establecer un patrón de comportamiento de la capacidad de congelación de las muestras de la SML en función la zona de muestreo, así como de la distancia mar adentro.
- Comparar los resultados obtenidos de este estudio contra Wilson y Ladino et. al. (2015) e Irish et. al. (2017), para observar la tendencia de congelación de las muestras del trópico contra la de latitudes altas.

CAPITULO II

METODOS E INSTRUMENTACIÓN

2.1. Sitios de muestro

Los sitios de muestreo seleccionados fueron I) el Golfo de México, frente a las costas de Yucatán, en la localidad de Dzilam de Bravo y II) el Pacífico Norte: Patricia Bay en Canadá en la comunidad de Sidney dentro de la provincia de British Columbia.

Estos dos lugares fueron seleccionados con la finalidad de poder realizar una comparación directa entre un lugar estudiado previamente con uno de latitudes tropicales.

De este muestreo se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 1). Las muestras que se colectaron del Golfo de México fueron 30 de la SML y 10 de SSW a un metro de profundidad. En cambio, en Sidney se colectaron solamente 18 muestras de SML, en todos los casos usando la técnica Glass Plate (ver sección 2.2).

Adicionalmente, se midieron los parámetros de temperatura superficial del océano (SST), conductividad y salinidad para tener un perfil

fisicoquímico de las zonas de muestreo. Debido a que los tres parámetros son representativos del material activo presente en las aguas colectadas.

Tabla 1. Recuento de muestras colectadas durante las campañas de muestreo.

MUESTRAS COLECTADAS		
GOLFO DE MÉXICO (GdM)		ISLA DE VANCOUVER (IV)
SML: 30	SSW: 10	SML: 18

2.1.1. Patricia Bay, Sidney, British Columbia, Canadá, Pacífico Norte (IV)

El primer sitio de muestreo fue Patricia Bay ("Pat Bay" para los lugareños) que es un cuerpo de agua salada (proveniente del Pacífico norte), cuya ubicación geográfica es 48° 39' N y 123° 28' W (Figura 8). En este lugar se alberga una base de guardacostas canadiense, un puerto de hidroaviones y dos instalaciones de investigación del gobierno canadiense: el Instituto de Ciencias Oceánicas y el Pacific Geoscience Center ó Geoscience Center Pacific Sidney.

El Instituto de Ciencias Oceánicas, o IOS, ubicado en Sidney, Columbia Británica, es una sede en la cadena nacional de instalaciones científicas de Fisheries and Oceans Canada de donde se obtuvieron recursos para la primera recolección de muestras.

Se realizaron dos muestreos con tres puntos de parada, entre el 20 y el 23 de marzo de 2018. En colaboración con el Centre for Ocean Climate Chemistry, perteneciente al IOS, en donde se detalló el método de muestreo.

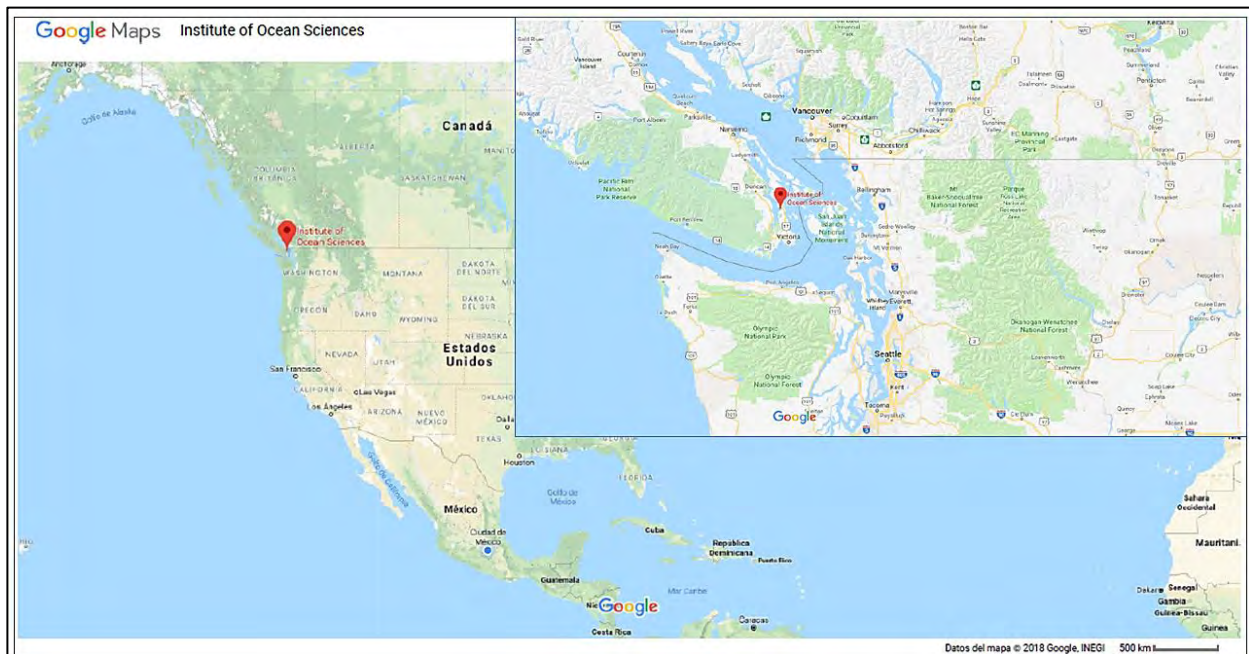


Figura 8. Sitio de muestreo en la región del Pacífico Norte Canadiense (Google maps, 2018).

2.1.1.1. Localización y condiciones atmosféricas

Aproximadamente a cada kilómetro de la costa en dirección oeste con respecto al IOS se colectó una muestra de SML (por triplicado) usando la técnica Glass Plate logrando colectar un volumen aproximado de 25 mL y

así consecutivamente hasta llegar a 3 km como se observa en los puntos A, B y C en la Figura 9. Además, se realizaron dos salidas en dos días diferentes, lo que resultó en un total de 18 muestras en 3 puntos diferentes.

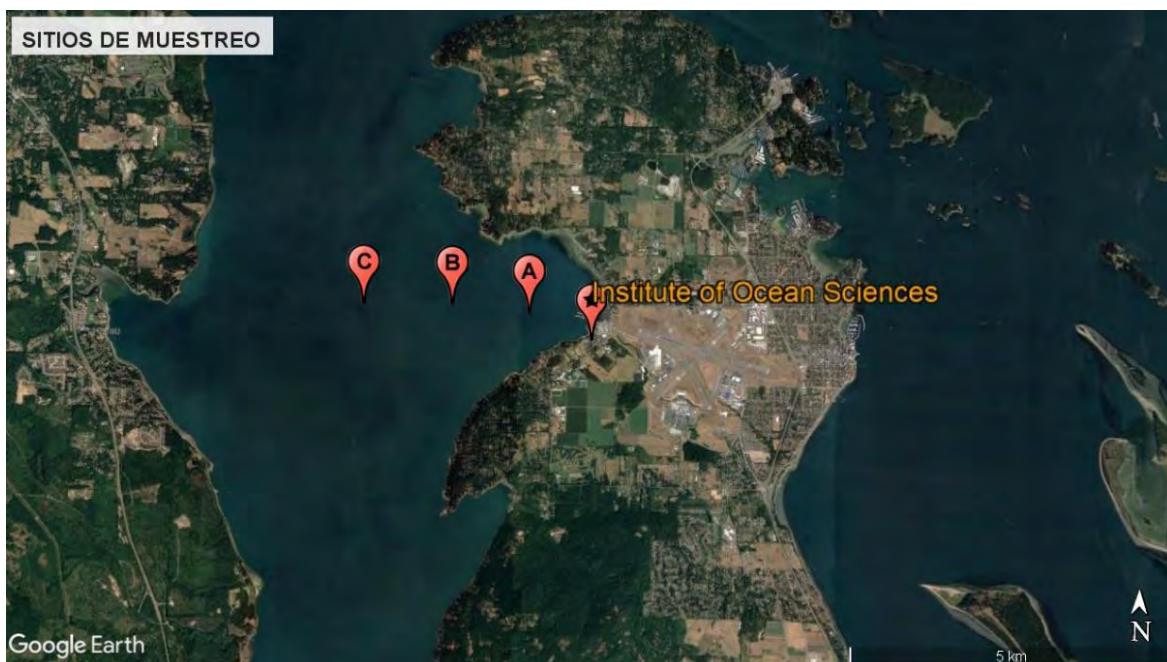


Figura 9. Puntos de muestreo en Patricia Bay, en la isla de Vancouver en la región del Pacífico Norte (Google maps, 2018).

Las condiciones meteorológicas en los dos días de muestreo fueron diferentes. Durante el primer día (21 de marzo de 2018) se contó con condiciones de un cielo despejado con poca nubosidad, velocidades de viento medio (10m/s) y alta incidencia de radiación solar, como se muestra en la Figura 10A.

Adicionalmente, se observó la presencia de material orgánico de gran tamaño, así como una viscosidad considerable en las muestras de SML y baja actividad de oleaje en la superficie del agua.

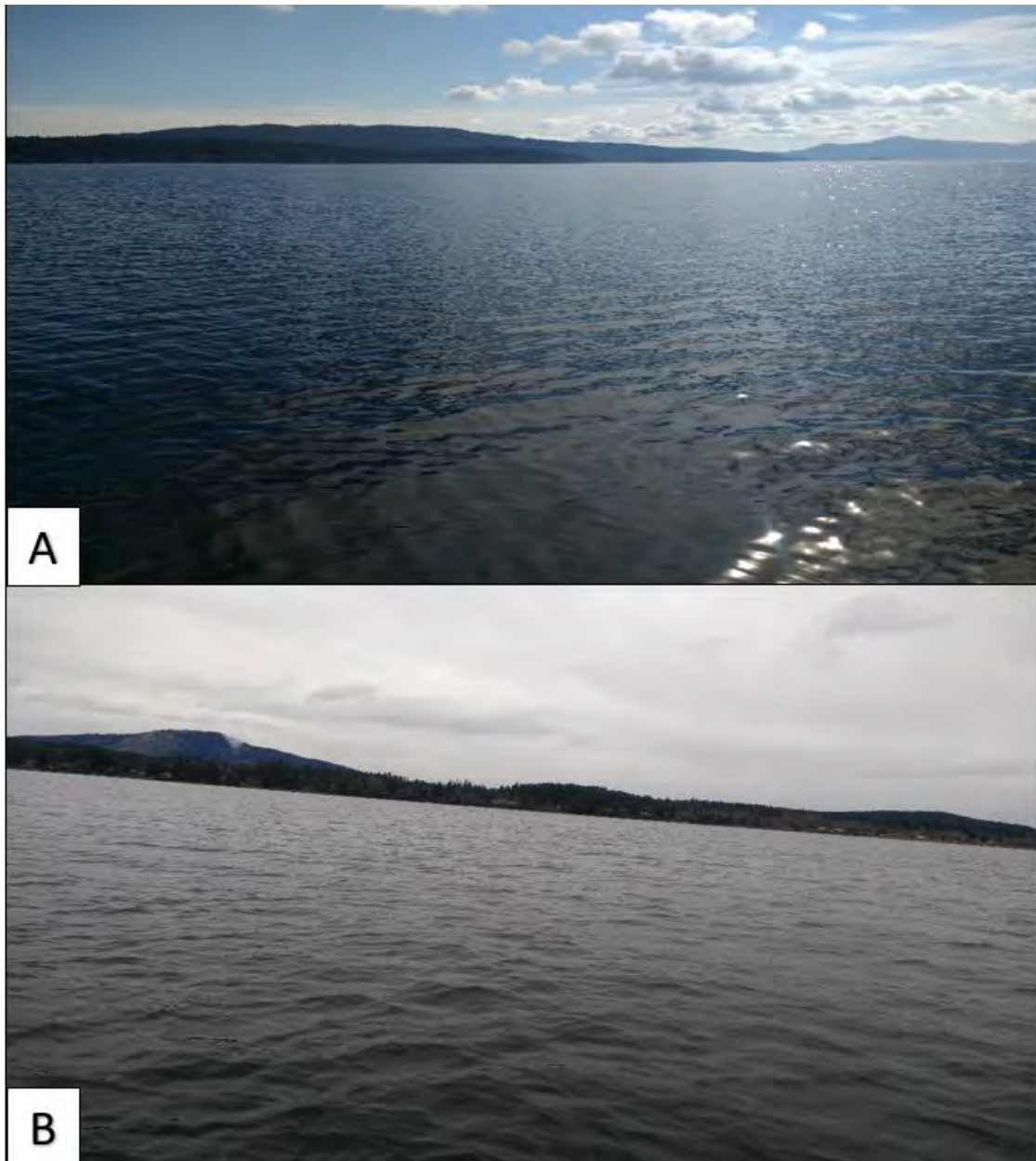


Figura 10. Condiciones meteorológicas Pacífico Norte. A) 21 de marzo. B) 22 de marzo de 2018.

En el segundo día de muestreo (22 de marzo de 2018), se encontró con un cielo altamente nublado, con velocidades de viento bajas (2 m/s) y muy baja radiación solar. El muestreo se realizó minutos después de una lluvia considerablemente larga, que había comenzado el día anterior y que acabó aproximadamente a las 10 am, dando como resultado la imagen que se observa en la Figura 10B.

Otras características que se observaron es que el agua presentaba mucho menor viscosidad que el día anterior, así como la ausencia de material orgánico de gran tamaño y una aparente mayor actividad de oleaje.

2.1.2. Dzilam de Bravo, Mérida, Yucatán, México. Golfo de México (GdM).

El segundo sitio de muestreo fue el Golfo de México, específicamente frente a la comunidad de Dzilam de Bravo, la cual está ubicado a 107 km de la ciudad de Mérida, y a 79 km al oriente de Progreso, en las coordenadas $21^{\circ} 23' N$ y $88^{\circ} 52' W$, como se observa en la Figura 11.

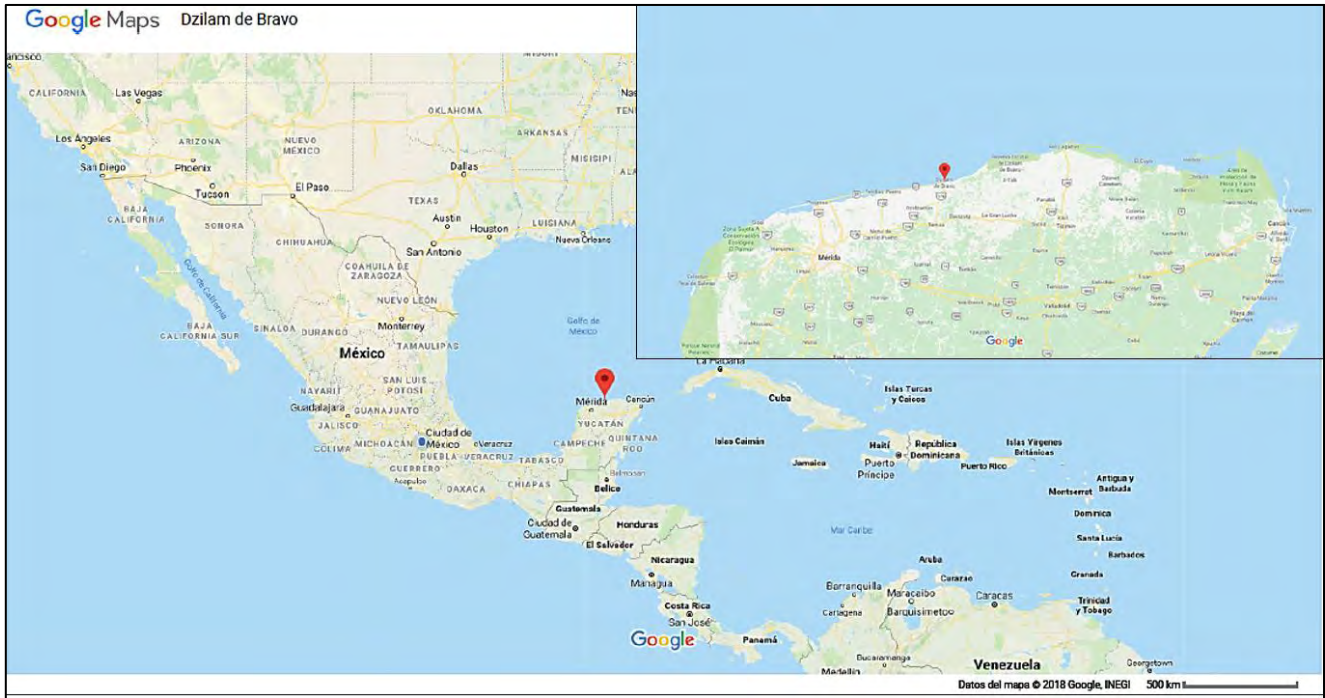


Figura 11. Sitio de muestreo ubicado en el Golfo de México. En la comunidad rural de Dzilam de Bravo en el estado de Mérida (Google maps, 2018).

El lugar de muestreo presenta una de las desembocaduras más importantes de agua dulce hacia el océano, debido a la zona de manglares y lagunas que se encuentran en la región subsidiada con agua subterránea. La recolección de muestras en el Golfo de México contó con el apoyo del CINVESTAV Unidad Mérida.

2.1.2.1. Localización y Condiciones Atmosféricas.

La colección de muestras se realizó el día 17 de abril de 2018, partiendo del puerto de Dzilam de Bravo en dirección al Golfo, siguiendo un patrón de muestreo determinado por el Laboratorio de Procesos Primarios del

CINVESTAV, en el cual mensualmente se colectan muestras de fitoplancton y agua superficial.

El recorrido de muestreo tiene como referencia 10 puntos, partiendo de la comunidad de Dzilam de Bravo, como se observa en la Figura 12. En cada punto se colectaron muestras de SML (por triplicado) por medio de la técnica de Glass Plate, y una muestra de SSW a 1 metro de profundidad usando una botella colectora de agua superficial oceánica. En total se colectaron 40 muestras (30 de SML y 10 de SSW) en 10 puntos diferentes.



Figura 12. Puntos de muestreo, Dzilam de Bravo. Localización de los puntos de muestreo en la costa de Yucatán para la colecta de muestras de SML y SSW (Google maps, 2018).

A diferencia del primer muestreo realizado en el Pacífico Norte, el muestreo en el Golfo de México se realizó en solo un día (17 de abril de 2018). Además, cabe mencionar que, en la fecha de muestreo, se **presentó un fenómeno meteorológico llamado "Norte", el cual tiene efectos** sobre la superficie oceánica, principalmente sobre la dinámica de superficie, como el aumento del oleaje lo que influye en los parámetros fisicoquímicos de la SML (Cuevas et. al. 2013).

Este día las velocidades de viento fueron altas (45 m/s), con un cielo con pocas nubes durante todo el transecto, con alta incidencia de radiación solar como se observa en la Figura 13. Respecto a la actividad oceánica se observó un oleaje considerable. El agua era muy poco viscosa sin presencia de material orgánico de tamaño considerable aparente.



Figura 13. Condiciones de tiempo durante el muestreo en el transecto de Dzilam de Bravo hacia el Golfo de México.

2.2. Técnica de Glass Plate

La técnica de Glass Plate es una forma simple de recolectar volúmenes pequeños de muestra de la SML la cual fue descrita por primera vez por Harvey y Burzell (1972), como parte de la creación e investigación de nuevas técnicas de muestreo de SML.

El principio de la técnica es la inmersión de una superficie limpia e hidrofílica (en este caso la placa de vidrio limpia) verticalmente y perpendicular a la superficie del agua, seguida de su extracción a una velocidad controlada (Cunliffe y Wurl, 2014).

Para determinar el grosor de SML que se adhiere al Glass Plate es necesario realizar un cálculo simple, en donde típicamente se recolectan una capa con un grosor entre 20-**150 μm de la superficie (Cunliffe, et. al., 2013)**, suponiendo que la placa de vidrio tiene las mismas dimensiones que la descrita por Harvey y Burzell (1972).

El grosor de la SML muestreado representado por la variable h con **unidades en μm , está dado por** la ecuación 1:

$$\text{Ecuación 1: } h = 10^4 * \frac{V}{A*N}$$

donde, V es el volumen de la muestra (cm^3), A es el área de la placa sumergida (total de ambos lados, cm^2) y N es el número de inmersiones por muestra (Cunliffe y Wurl, 2014). Por tal motivo las dimensiones con las que se construya un vidrio para el Glass Plate pueden variar y, además el diseño puede cambiar como se observa en la Figura 14 (Cunliffe y Wurl, 2014) y Figura 15 (presente trabajo).

Las medidas del cristal usado en la construcción de nuestro glass plate fueron las siguientes, 30x20 cm de largo y ancho consecutivamente, así como 4 mm de grosor. El material del cristal es vidrio templado con una agarradera de silicón, conservando la forma geométrica del manual de Cunliffe y Wurl (2014).

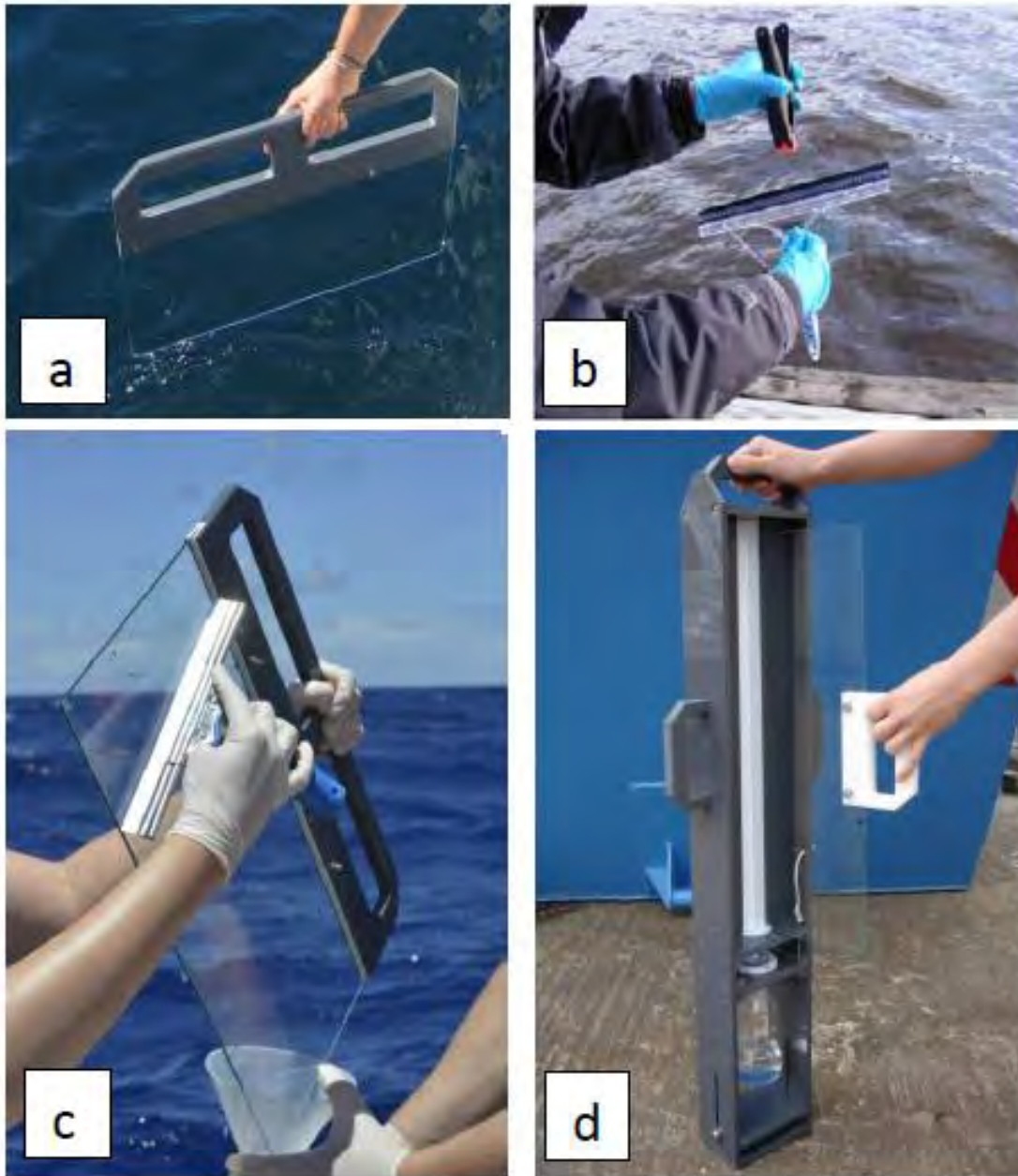


Figura 14. Variantes de la técnica de Glass Plate. Se observa cuatro diferentes modelos de Glass Plate. a) Muestreador con asa integral de PVC (cortesía de Manuela van Pinxteren, TROPOS, Alemania). b) Muestra de placa simple sostenida con una abrazadera de plástico limpia. c) Muestra de placas de vidrio usando la técnica de "manos limpias / manos sucias" (cortesía de Manuela van Pinxteren, TROPOS, Alemania). d) Una placa de vidrio y un dispositivo de recuperación de muestras que contiene limpiaparabrisas y embudo integrales de teflón, basado en el diseño de Hardy et al. (1985) (Cunliffe y Wurl, 2014).



Figura 15. Glass Plate utilizado durante las campañas de muestreo en el Pacífico Norte y el Golfo de México.

2.2.1. Requerimientos para la recolección de muestras usando la técnica de Glass Plate

Una de las principales características de esta técnica es la recolección de muestras de SML sin contaminación por manipulación. Por tal motivo durante el muestreo se requiere que las condiciones de muestreo sean monitoreadas cuidadosamente y se sigan protocolos rigurosos de limpieza y manejo (Cunliffe y Wurl, 2014).

La simplicidad de la técnica permite que el muestreo de SML pueda ser llevado a cabo desde una plataforma terrestre adecuada, como un pontón o puente, o desde un bote pequeño o una balsa inflable (Cunliffe y Wurl, 2014).

En caso de que el muestreo se lleve a cabo desde una embarcación de gran tamaño será necesario, si es posible desplegar un bote pequeño o una balsa para este propósito (Cunliffe y Wurl, 2014). En este caso, es importante situarse lo más lejos posible de la nave y alejado del camino que toma el barco cuando se acerca a la estación de muestreo, para evitar cualquier contaminación potencial de la superficie por la embarcación (Cunliffe y Wurl, 2014).

Durante la recolección de muestras es importante contar con dos personas extras que trabajen en la colección SML al mismo tiempo, ya que es bastante difícil recolectar debido a que se controla la velocidad de la inmersión a través de la superficie, además de que es necesario recolectar información climatológica y visual del sitio de muestreo (Cunliffe y Wurl, 2014).

2.2.2. Limpieza del material

Antes del primer uso, el Glass Plate debe limpiarse idealmente mediante sonicación con un limpiador de superficie activa, seguido de un enjuague extensivo en agua ultrapura, seguido de etanol de alta pureza. Este procedimiento también debe aplicarse a los contenedores donde se depositará la muestra (Cunliffe y Wurl, 2014).

Otros procedimientos de limpieza informados incluyen tratamientos con 0.1 M de ácido clorhídrico, diclorodimetilsilano o en caso donde no existan los reactivos anteriores debe de tratarse con agua del sitio de muestreo (Cunliffe y Wurl, 2014).

Entre las inmersiones, el glass plate debe colocarse en una bolsa de plástico limpia o en una caja que pueda sellarse para evitar la contaminación con el aire. En el campo, la placa debe enjuagarse a fondo con más etanol o isopropanol seguido de agua ultrapura antes de cada despliegue en diferentes sitios (Cunliffe y Wurl, 2014).

2.2.3. Factores incidentes sobre la recolección

El sitio de muestreo debe seleccionarse para permitir la recolección de muestras representativas debido a que el SML es altamente dinámica y heterogénea, que es fácilmente influenciado por el ambiente (Cunliffe y Wurl, 2014).

Es muy importante describir bien el sitio de muestreo y las condiciones ambientales para comprender mejor los procesos en la superficie del mar, ya que influyen en el sitio de muestreo como se indica en la Tabla 2. (Cunliffe y Wurl, 2014).

Tabla 2. Condiciones ambientales que típicamente influyen en el sitio de muestreo (Cunliffe y Wurl, 2014).

CONDICIÓN AMBIENTAL	EFFECTO	OBSERVACIÓN
Viento	Irrumpe el SML forzando a las olas a romper.	Registrar la velocidad y dirección del viento, preferiblemente la historia del viento (últimas 6 horas) antes del muestreo.
Precipitación	Deposición húmeda de material atmosférico en el SML.	Registrar cualquier precipitación y su intensidad en las 24 horas anteriores al muestreo a través del servicio meteorológico local.
Radiación solar	Desencadena reacciones fotoquímicas en el SML.	Registrar las intensidades de luz y UV.
Ondas internas	Fenómenos físicos que crean manchas sobre la superficie del agua.	La observación visual de manchas superficiales. Las manchas se observan fácilmente como puntos brillantes o rayas en la superficie del mar. La temperatura de la superficie del mar (SST) cambia rápidamente a través de las manchas.
Productividad primaria	Producción de sustancias tensioactivas susceptibles de acumulación en el SML.	La medición de la productividad primaria, o alternativamente clorofila-a como un proxy.

2.3. Técnica de ensayo de congelamiento de gota o Droplet

Freezing Assay (DFA)

La técnica de DFA permite estudiar la formación de cristales de hielo por nucleación por inmersión en pequeñas gotas de 50 μ L. Los experimentos

de congelación de gotas por esta técnica fueron reportados por primera vez por Vali y Stansbury (1996), con el propósito de evaluar la capacidad de congelación de diferentes muestras de agua colectada por ellos. Sin embargo, el presente trabajo tiene como referencia principalmente la técnica utilizada por Cascajo (2017), donde sus experimentos se dirigieron a evaluar la capacidad de las proteínas como posibles INPs.

2.3.1. Sistema DFA:

El sistema de DFA fue construido en tres partes, las cuales son, un sistema de iluminación y video, un sistema mecánico y el sistema de enfriamiento con recirculación. Estos sistemas se describen a continuación.

El primer componente del sistema es el de video e iluminación (Figura 16.A). El cual está compuesto por una lámpara emisora de luz blanca por medio de iluminadores LED, que es sumergida en el líquido refrigerante del baño frío para evidenciar el proceso de congelación.

Además, una cámara portátil USB de marca ATVIO cuya función es grabar en vídeo el proceso de congelación de las muestras, para ser ocupado más adelante en el procesamiento de datos.

El segundo componente del DFA es el sistema mecánico (Figura 16.B). Este sistema consta de un soporte hecho de acero inoxidable resistente al refrigerante y las bajas temperaturas. Fue construido a medida de la tina de recirculación en las medidas exteriores y a medida de una placa para ELISA (acrónimo del inglés Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay), donde se llevan a cabo los ensayos.

El último componente del DFA es el equipo de recirculación (Figura 16.C), que es un termostato LAUDA Mod. PRO-RP 1090, con líquido refrigerante de polidimetilsiloxano, cuyo rango de temperatura es de 222°C a -95°C.

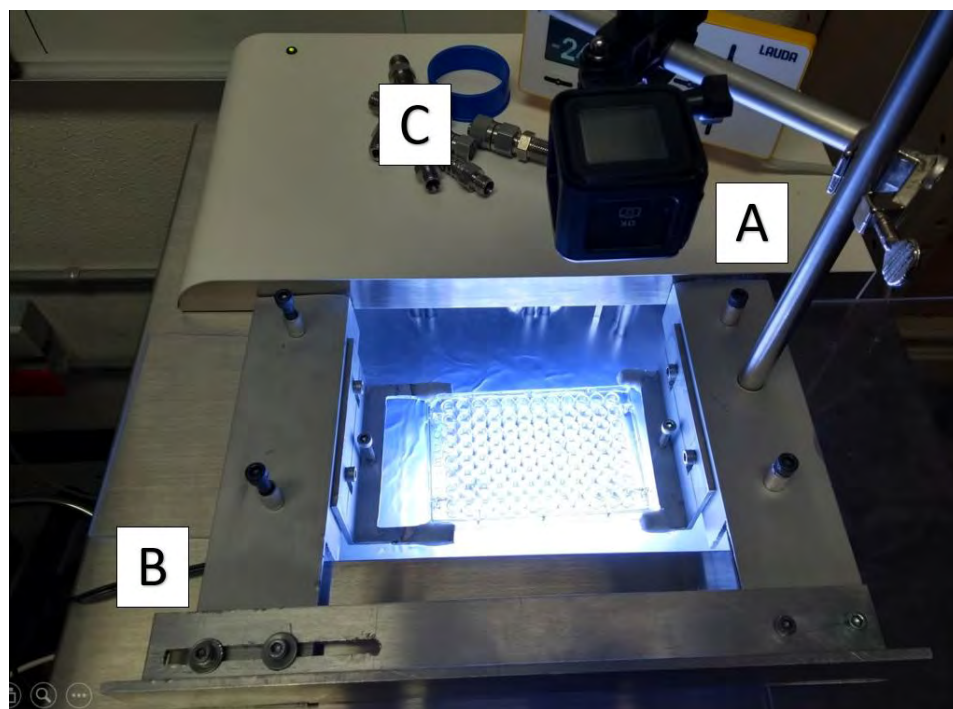


Figura 16. Sistema de la técnica DFA. A) Sistema de video e iluminación. B) Sistema de mecánico. C) Equipo de recirculación.

2.3.2. Curva de enfriamiento y calibración del sistema

2.3.2.1. Rampa de temperatura

Se realizaron 15 ensayos para comprobar la velocidad de enfriamiento de equipo LAUDA, con el objetivo de establecer una tasa de enfriamiento tratando de simular la elevación de una parcela de aire con una saturación mayor al 100% (Figura 17).

Se logró establecer que la razón de enfriamiento fue de $-40^{\circ}\text{C}/15$ min debido a que fue el menor tiempo que le tomó al equipo poder llegar a una temperatura de -40°C . Debido a que es la temperatura correspondiente de congelación de las gotas de agua líquida por vía homogénea (Hoose y Möhler, 2012).

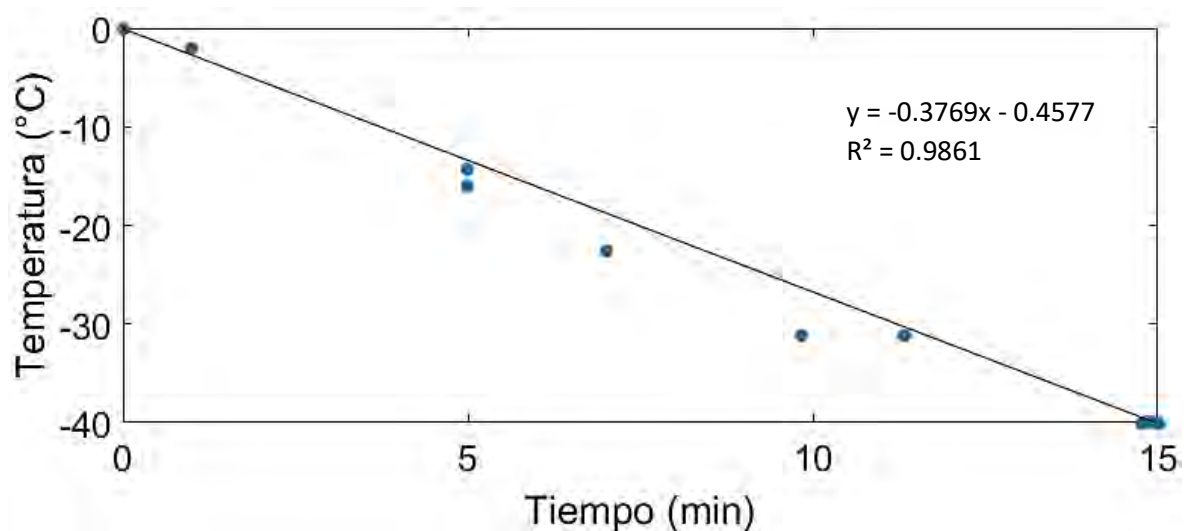


Figura 17. Curva de enfriamiento. Se obtuvo una razón de enfriamiento de $-0.4577^{\circ}\text{C}/\text{min}$, donde al equipo le toma 15 minutos para llegar de 0 a -40°C .

2.3.2.2. Calibración del equipo.

La calibración del equipo tuvo como objetivo verificar que el material con el cual se construyó el sistema de DFA serviría para realizar los ensayos en el rango de temperatura propuesta (i.e., de 0 a -40°C). Adicionalmente, se buscaba tener la seguridad de que no habría reactividad de ningún componente con el refrigerante.

Por último, se verificó que la placa para ELISA no contribuyera en el proceso de congelación al participar como un catalizador en la formación de cristales de hielo.

El proceso de calibración del sistema se hizo pensando en obtener curvas de Frozen Fraction (FF) o Fracción Congelada como se muestra en la Figura 18. La calibración del sistema se realizó obteniendo las curvas de fracción congelada de agua desionizada, dos soluciones de jales mineros con altas concentraciones de metales traza (denominadas como HMC-1 y HMC-7 y agua de lluvia para saber si el sistema de DFA funcionaba de forma correcta.

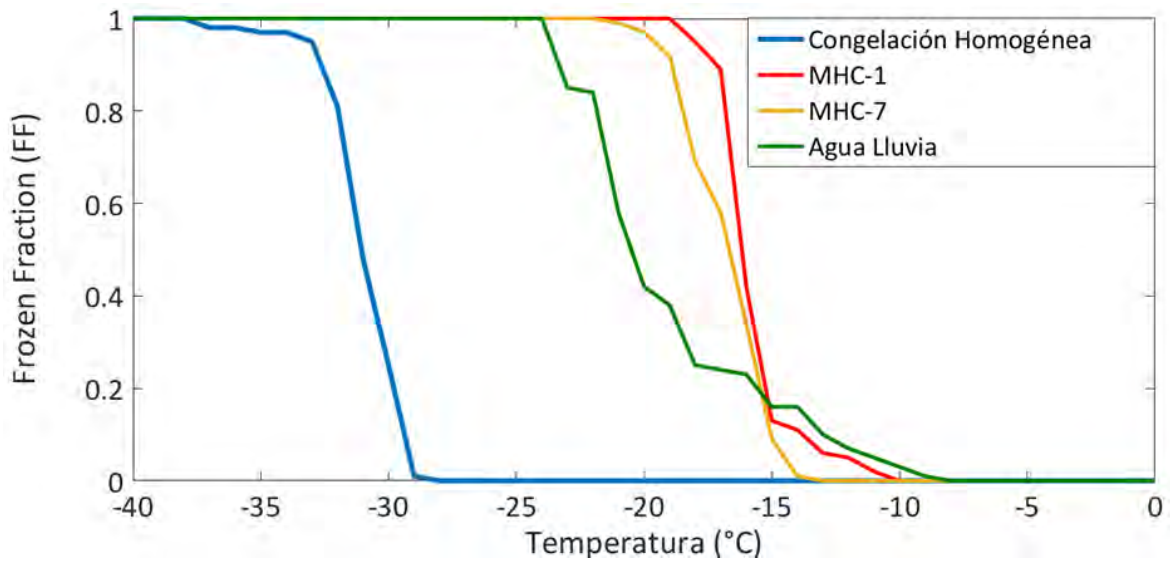


Figura 18. Curva de Calibración del sistema de DFA.

Como resultado de las curvas de FF se encontró que la curva de congelación del agua desionizada tuvo un comportamiento esperado, es decir que su curva de congelación se acercara a la temperatura de congelación homogénea en concordancia con otros estudios, como el de Irish et. al. (2017), donde se obtuvieron temperaturas de congelación menores a -28°C , por lo que nuestro sistema responde adecuadamente.

2.3.3. Formación de cristales de hielo

2.3.3.1. Preparación de la muestra

Para los ensayos fue requerido descongelar las muestras que se ocuparían, por medio de un baño María a temperatura ambiente.

La primera parte del ensayo experimental consiste en el llenado de la placa para ELISA con la muestra de SML o SSW descongelada, por medio de una pipeta de 8 canales de 20 a 200 μL marca Eppendorf. La pipeta de 8 canales es más eficiente el proceso de llenado de pozos haciendo que disminuya la incertidumbre del experimento.

Consecutivamente se toman alícuotas de 50 μL de la bandeja, los cuales deben vaciarse en los pozos de la placa (cada pocillo tiene una capacidad máxima de 200 μL). Este proceso se repitió doce veces ya que la bandeja para ELISA consta de una matriz de pozos individuales de 12x8 para un total de 96 alícuotas.

Los pozos deben sellarse con una lámina transparente para evitar que impurezas del aire contaminen la muestra para después colocarse en la base de acero inoxidable como en la Figura 19, sin ninguna inclinación.

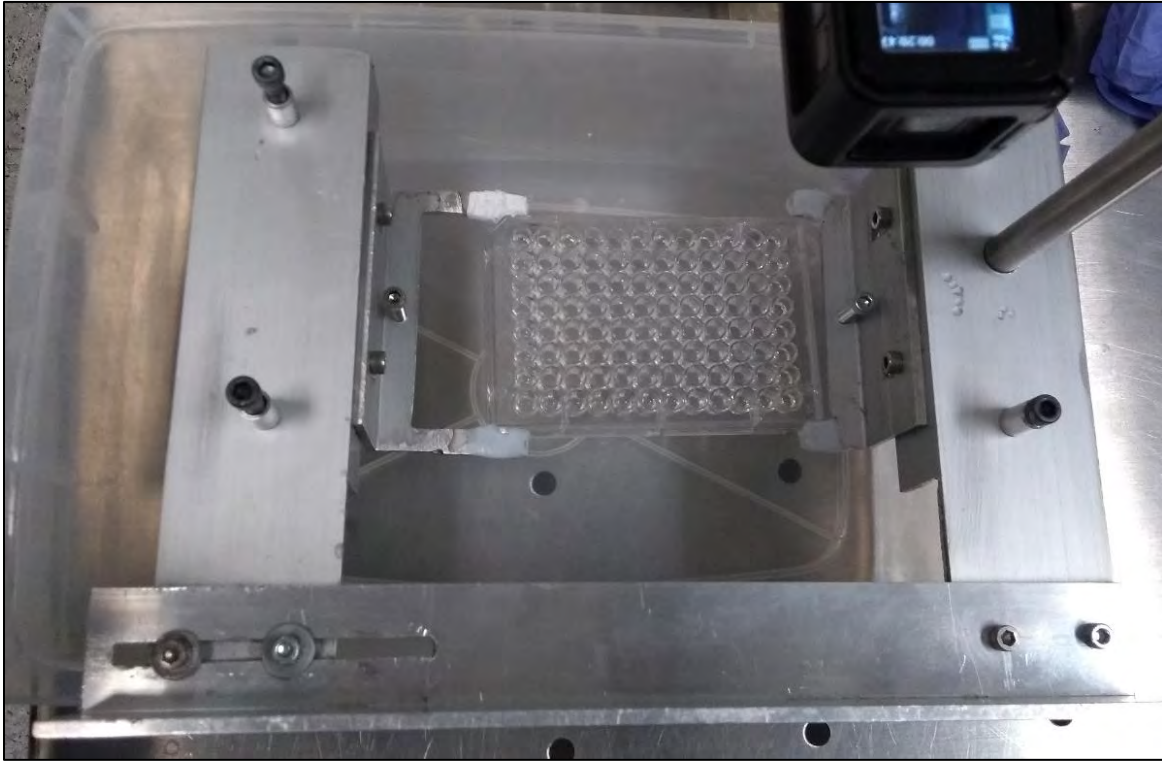


Figura 19. Sistema mecánico. Placa para ELISA colocada en la base de acero inoxidable, listo para ser sumergida en el baño con polidimetilsiloxano.

La placa para ensayo para ELISA una vez colocada adecuadamente debe introducirse en la tina del baño recirculante con polidimetilsiloxano como refrigerante. Debe hacerse teniendo cuidado de que el refrigerando solo cubra los pozos hasta el nivel de líquido (Cascajo, 2017) como se muestra en la Figura 20.

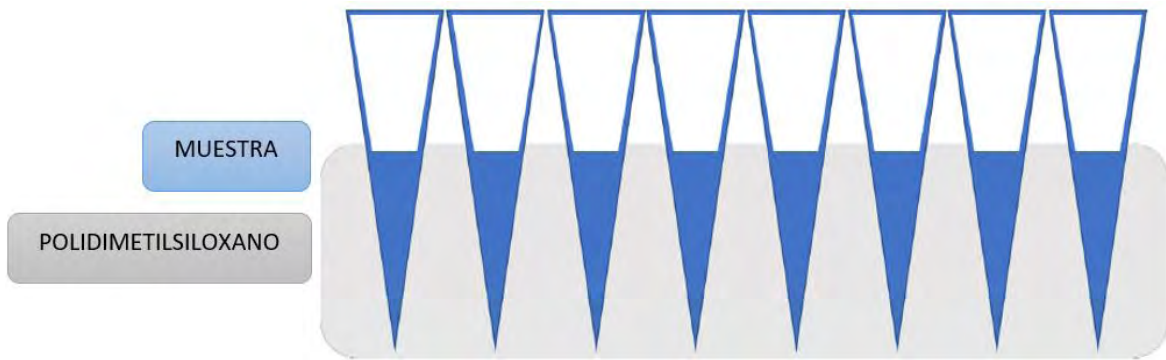


Figura 20. Vista lateral de la placa para ELISA con 8 pocillos sumergidos en un baño de polidimetilsiloxano al nivel de la muestra (Cascajo, 2017).

2.3.3.2. Proceso de enfriamiento de placa

Antes de comenzar el ensayo, la cámara USB es montada en la base de acero inoxidable y se dirige hacia la placa para ELISA, que es iluminada por una lámpara construida con LEDs sumergida en el refrigerante.

Durante el proceso de congelación, los pozos se oscurecen, debido a que el hielo muestra un comportamiento de dispersión de la luz diferente al del agua líquida, por lo que el video registra estos cambios como se muestra en la Figura 21.

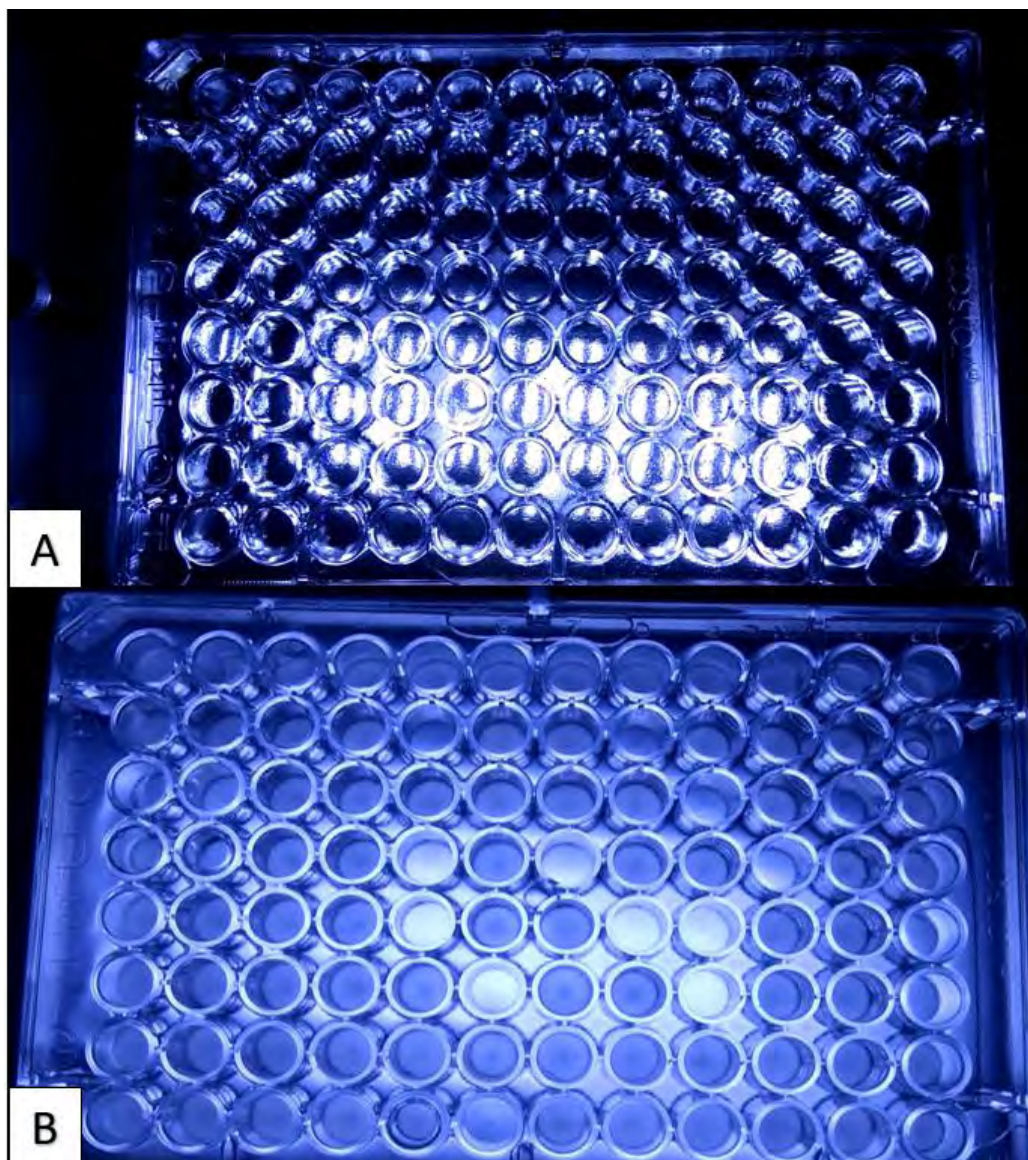


Figura 21. Proceso de congelación. A) Placa para ELISA justo antes de comenzar el descenso de temperatura. B) Placa para ELISA durante el experimento, en donde se pueden apreciar los pozos congelados (opacos) y los pozos por congelarse (claros).

El ensayo experimental termina cuando todos los pozos se encuentren congelados o la temperatura llegue a -40°C , por lo cual se procede al análisis del video obtenido por la cámara USB. Por tal motivo por cada rampa de temperatura se obtuvo un video distinto.

2.4. Análisis de Datos

Para el análisis de los datos se construyó una hoja de Excel que permitiera hacer más eficiente y rápido la determinación de la temperatura a la cual **se congelaba cada uno de los pozos o "gotas"**.

La primera parte del análisis de los vídeos es determinar el tiempo que le tomó a cada uno de los pozos llegar a la temperatura de congelación. Una vez transformado el tiempo del video en segundos, se multiplica por la tasa de congelación, teniendo en cuenta que la tasa de congelación fue de -40°C en 900 segundos (15 min).

Obtenidos los datos de temperatura de cada uno de los pozos del ensayo por medio de la conversión anterior, se organizaron de mayor a menor (más cercano a 0°C).

Posteriormente se procedió a contar el número de pozos que se congelan grado a grado, teniendo en cuenta que los datos son acumulativos. Concluido el conteo de los pozos congelados en la hoja de Excel se divide cada uno de los datos entre el número total de pozos congelados en este caso 96, con lo cual se obtienen los datos del Frozen Fraction (FF) o Fracción Congelada, la cual es representada por medio de curvas.

Además, para obtener la temperatura del Frozen Fraction 50 (FF_{50}), que es la temperatura a la cual la mitad de los pozos se encuentran congelados. Se obtiene a partir de las ecuaciones resultantes de cada una de las curvas, donde el valor de temperatura correspondiente al FF_{50} es el valor de X cuando Y vale 0.50,

Para la presentación de resultados, los datos obtenidos en Excel se importaron a MATLAB para generar las figuras correspondientes a cada uno de los puntos presentados en el siguiente capítulo.

CAPITULO III

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Caracterización química de los sitios de muestreo

Se midieron las variables conductividad, temperatura superficial oceánica (SST) y salinidad. Para ambos puntos de muestreo se presenta el promedio de las variables con sus respectivas desviaciones estándar como se ilustra en la Tabla 3, tanto para de la SML como para del SSW. Para ello se siguió la recomendación de EPA (2001), la cual se basa en calcular la media del conjunto de datos con el propósito de obtener una mejor visualización de los parámetros en las zonas costeras.

Tabla 3. Promedio de las variables obtenidas en los sitios de muestreo. Los parámetros que se tomaron en cuenta para el presente proyecto fueron conductividad, temperatura superficial del océano y salinidad (1. Golfo de México (GdM). 2. Desviación Estándar (STD), 3. Isla de Vancouver (IV)).

VARIABLE	GdM ¹	STD ²	IV ³	STD ²
Conductividad(S/m)	5.27	±1.08	3.01	±0.12
Temperatura Superficial del Océano (°C)	25.88	±0.03	8.74	±0.05
Salinidad (PSU)	34.25	±7.39	27.94	±0.13

En la Tabla 3 existe una tendencia de los valores del GdM, a ser mayores que los del Pacífico Norte, en especial en los datos de temperatura superficial del océano y salinidad.

Adicionalmente para determinar las diferencias estadísticas de las variables analizadas de forma visual de los sitios de muestreo se aplicó un análisis de gráfico de cajas o bloxplot.

En estos gráficos se evalúa la existencia de diferencias entre grupos de medianas de una variable dependiente con base a los sitios de muestreo. Por ello, cuando las muescas entre dos cajas no se sobrelapan, se asume que las medias son significativamente diferentes (Boyer, et. al., 1997).

El primer boxplot (Figura 23) indica la SST en función del sitio de muestreo, donde se observa como la temperatura en el GdM es mayor que la de la IV.

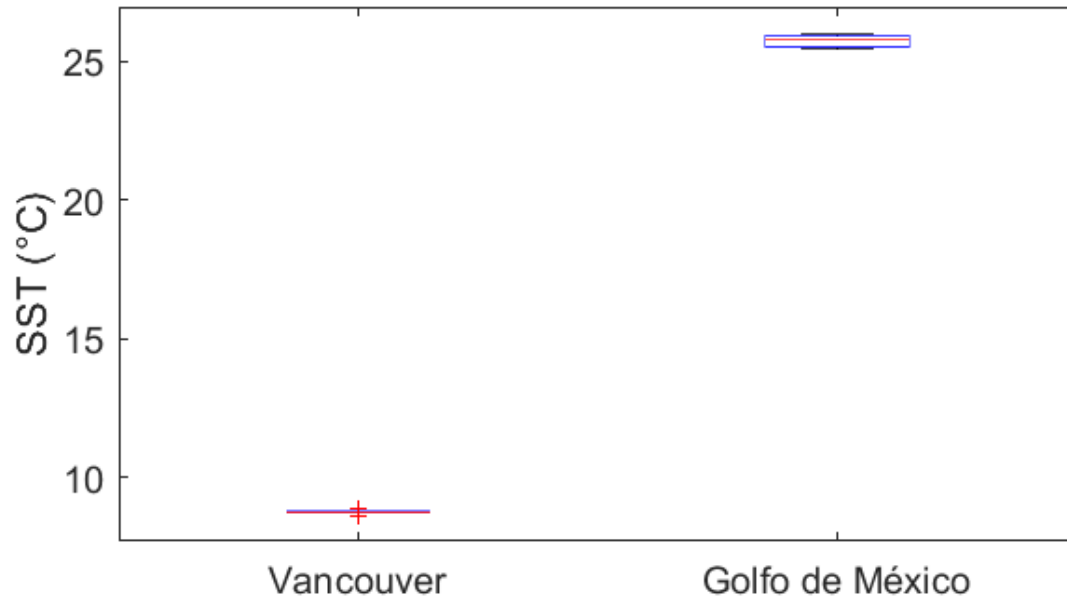


Figura 23. Boxplot comparativo de SST del Golfo de México contra la SST de la bahía de la Isla de Vancouver.

Los datos resultantes del GdM son congruentes con los reportados en Herrera-Silveira, et. al., (2002), quienes encontraron que la SST tiene un rango de variación anual de entre 23 a 27°C.

En la Figura 24 se colocó el promedio de los datos obtenidos de salinidad en ambos sitios de muestreo, en unidades PSU. La unidad PSU está definida como un cociente de conductividades entre agua de mar y una solución de KCl y que no tiene unidades físicas (UNESCO 1985), lo que muestra como es la actividad iónica en la SML.

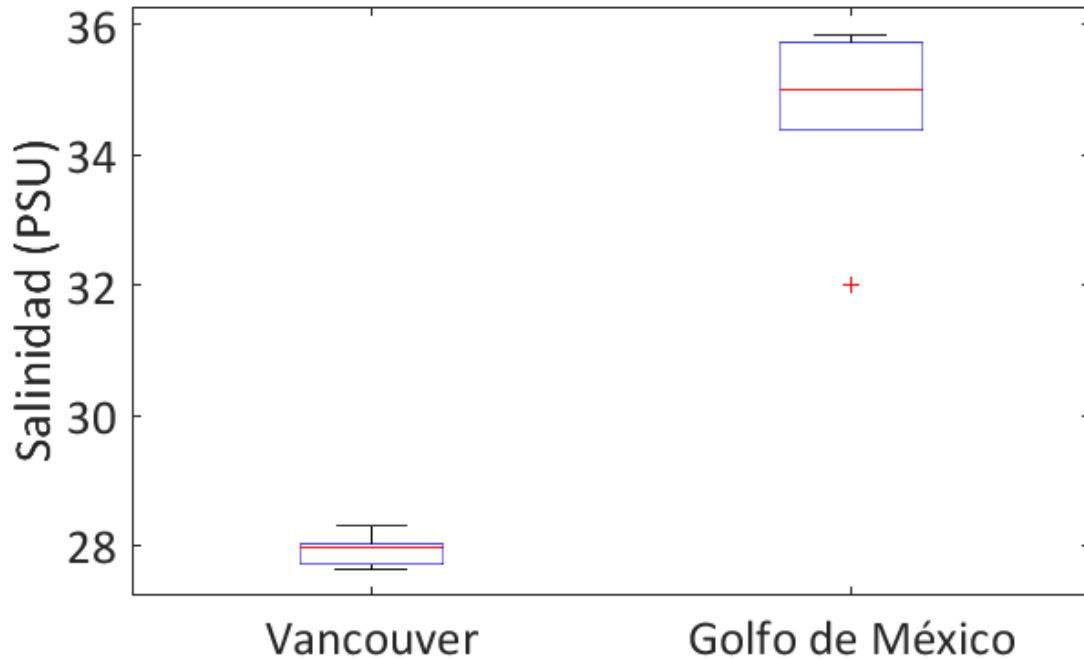


Figura 24. Boxplot comparativo de la salinidad del Golfo de México contra la salinidad de la bahía de la Isla de Vancouver.

En este caso, se observa que la salinidad al igual que la SST tiene una tendencia de ser mayor en el GdM que en la IV. Además, dentro del estudio de Herrera-Silveira, et. al., (2002), muestran que la salinidad tiene un rango de variación de 32 a 38 PSU, por lo que al igual que la SST, el promedio de la variable de salinidad cae dentro del rango reportado.

Por último, se realizó un boxplot (Figura 25) a cerca de la relación que guarda la conductividad con los sitios de muestreo, en donde se observa que al igual que en los dos parámetros anteriores el valor promedio de conductividad es mayor en el GdM que en la IV.

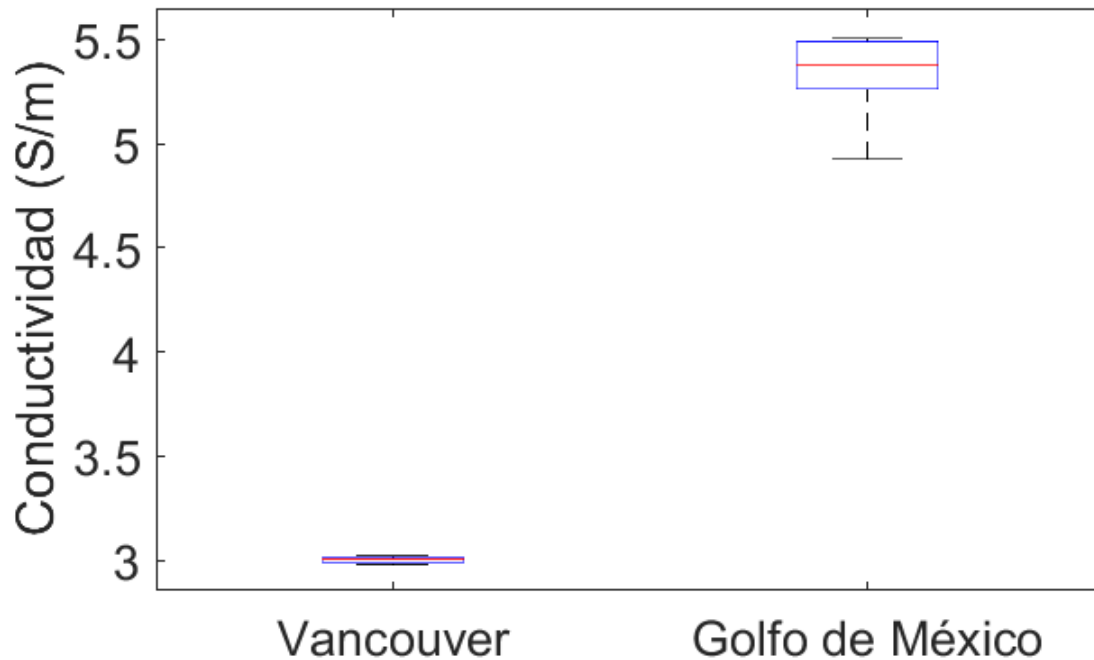


Figura 25. Boxplot comparativo de la conductividad del Golfo de México contra la conductividad de la bahía de la Isla de Vancouver.

La relación aparente entre los diferentes parámetros tiene sentido, específicamente entre la salinidad y la conductividad, debido a que la salinidad se define como los gramos de sal por cada 1000 gramos de agua según la NASA (PODAAC, 2018). En cambio, la conductividad se define como la capacidad del agua para conducir una corriente eléctrica a través de los iones disueltos en un volumen de agua (SWAMP, 2018).

Por lo anterior, se pudo establecer que existe una tendencia de las variables a ser mayores en el agua muestreada en el GdM, con la intención de que sirva como referencia para explicar los resultados discutidos a continuación, que corresponden a las curvas de congelación obtenidas con la técnica de DFA.

3.2. Curvas de Fracción Congelada o Frozen Fraction (FF)

Las curvas de FF mostradas más adelante, son la representación del promedio de las FF obtenidas de cada placa para ELISA en cada uno de los ensayos hechos. En cada figura se presenta como referencia la curva de congelación homogénea (línea azul sólida), para evaluar la capacidad del material activo presente en las muestras para catalizar la congelación de las muestras de agua a temperaturas superiores a la establecida para la congelación homogénea.

3.2.1. Curvas de Frozen Fraction contra distancia de la SML en las zonas del Golfo de México y el Pacífico Norte.

El primer análisis de FF (Figura 26), muestra el comportamiento de congelación de las muestras de la SML en función de la distancia entre ambos sitios de muestreo.

La Figura 26 esta dividida en dos grupos de curvas, el primer grupo de curvas en tonalidades rojas (izquierda) son las muestras colectadas en el Pacífico Norte o IV y el segundo grupo de curvas se encuentra a la derecha en tonalidades verdes corresponden al GdM.

Se observa que existe una tendencia a mejorar la capacidad de congelación de las muestras en función de la distancia a la costa, siendo las curvas de 3 km en ambos casos la que tiene un FF más cercano a 0°C, es decir, son más eficientes. Esto supone la presencia de material activo con mayor capacidad para catalizar la formación de cristales de hielo a temperaturas más altas, es decir cercanas a 0°C.

La aseveración anterior se basa en los resultados mostrados en los estudios de Wilson y Ladino et. al., (2015) e Irish et. al., (2017). En los cuales muestran como el material presente en el agua colectada funciona como catalizador en la formación de cristales de hielo, aumentando la temperatura de congelación por encima de -40°C.

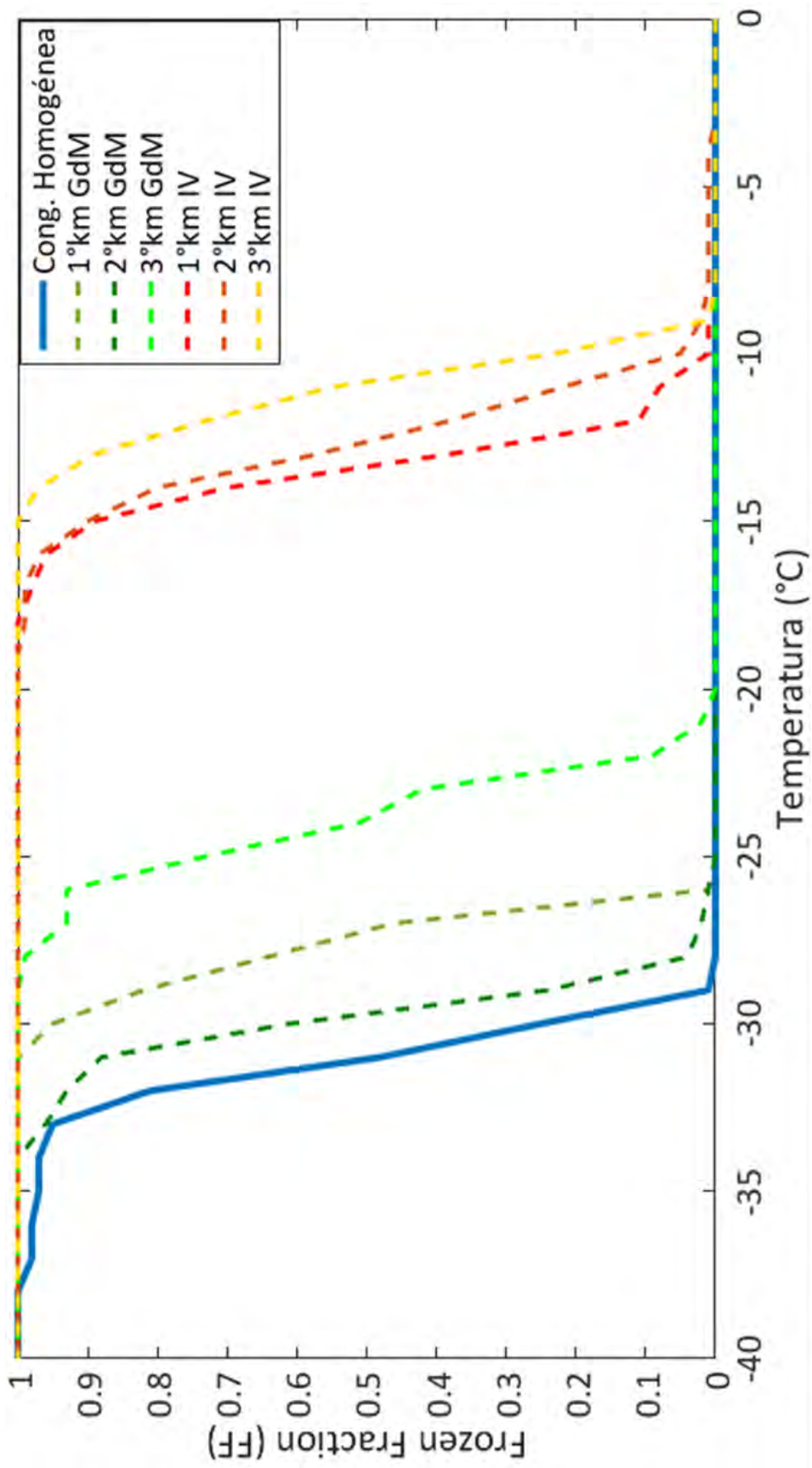


Figura 26. Frozen Fraction de SML del GdM contra la IV. Grafica comparativa en la cual se muestran las curvas de FF obtenidas de las muestras del Golfo de México contra las muestras obtenidas en la bahía de la Isla de Vancouver.

Además, se muestra como la capacidad de congelación de las muestras del GdM y de la IV presentan una actividad diferente, es decir, el grupo de curvas que corresponden a la IV presenta una mejor actividad de congelación que las muestras del GdM por una diferencia mayor a 10°C. También, se observa que las tres curvas de la IV se encuentran en un rango muy cerrado de temperatura, a diferencia de las muestras recolectadas del GdM que están en un rango más amplio de temperatura.

En conjunto supondría que la presencia de material activo en las muestras de la IV es similar, lo que a diferencia de las muestras colectadas en las costas de Yucatán podrían contener material activo diferente en cada una de ellas.

3.2.2. Curvas de Frozen Fraction de la SML y SSW de muestras colectadas en el Golfo de México.

En la Figura 27, se observan dos conjuntos de curvas, en las cuales las líneas solidas a la derecha corresponden las muestras colectadas de la SSW mientras que las punteadas son las muestras de SML que se recolectaron en el GdM.

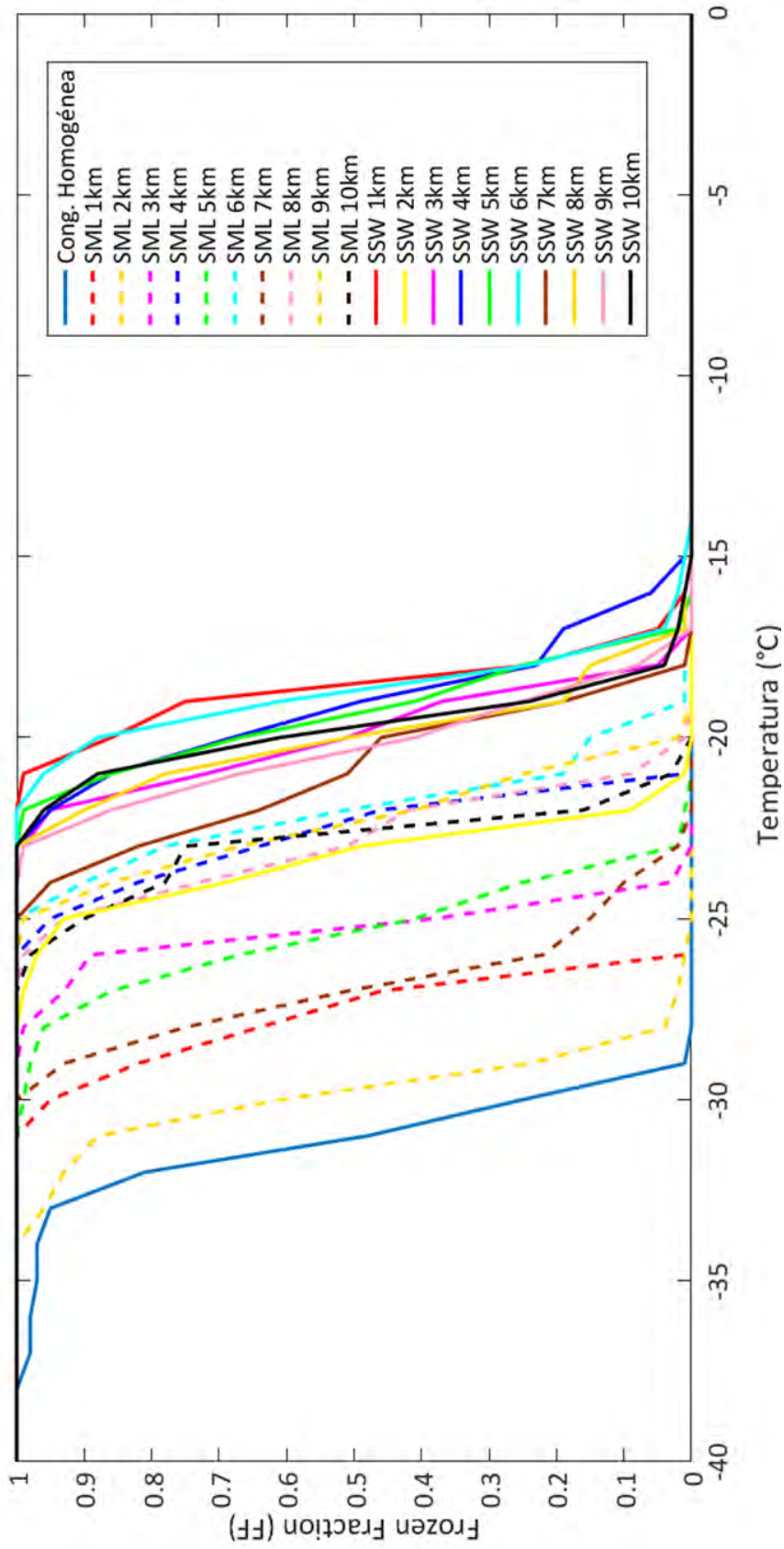


Figura 27. Frozen Fraction de SML contra SSW. La gráfica compara las curvas de FF de la SML contra las muestras obtenidas a un metro de profundidad en cada uno de los puntos de muestreo obtenidas en el Golfo de México.

De igual manera, se observa una diferencia en lo que respecta a los grupos de curvas, donde se evidencia una clara tendencia de las curvas de SSW a estar en un rango muy estrecho de temperatura, de -15°C a -20°C , por lo que se puede establecer la presencia de un material activo similar en la mayoría de las muestras.

En cambio, las muestras de SML tiene mayor variabilidad en la temperatura de congelación que cubren un rango de temperaturas que va de -18°C a -28°C . Por lo tanto, la actividad de las curvas de SML y SSW puede deberse a distintos factores, los cuales pueden ser desde el material disuelto, pasando por la dinámica del océano.

El material activo presente en el agua colectada puede contener distintas fracciones de material biológico y sus productos, que pueden catalizar muy eficientemente la congelación (DeMott et. al., 2016), o sales disueltas en el agua oceánica (Hoffman y Duce, 1976).

Otro factor determinante en el comportamiento de las curvas puede ser la dinámica del océano durante la etapa de muestreo. Como se mencionó anteriormente durante la toma de muestras en el GdM ocurrió el **fenómeno meteorológico denominado "Norte"** (Excélsior, 2018). La presencia de un Norte tiene como características un descenso en la

temperatura, aumento de la velocidad de los vientos y además genera oleaje no característico de la zona (AccuWeather, 2018; Excélsior, 2018; SURFER, 2018).

Por lo tanto, los efectos del evento meteorológico, en especial el oleaje tiene efectos sobre la presencia de material activo de la SML. Una alta actividad de las olas interrumpe la formación de la SML evitando así la presencia de material que pudiera ayudar a la formación de cristales de hielo, al diluir las partículas presentes e introducir las a aguas más profundas. De esa forma podría explicarse la diferencia de temperaturas de congelación.

También se realizó una gráfica comparando las temperaturas medias de FF₅₀ de los conjuntos de gráficas para evidenciar y evaluar el comportamiento de la temperatura de congelación en función de la distancia o lejanía de la costa (Figura 28).

En la Figura 28 puede observarse claramente como las temperaturas de congelación FF₅₀ de SSW (azul) son más altas que las muestras colectadas de SML (amarillo).

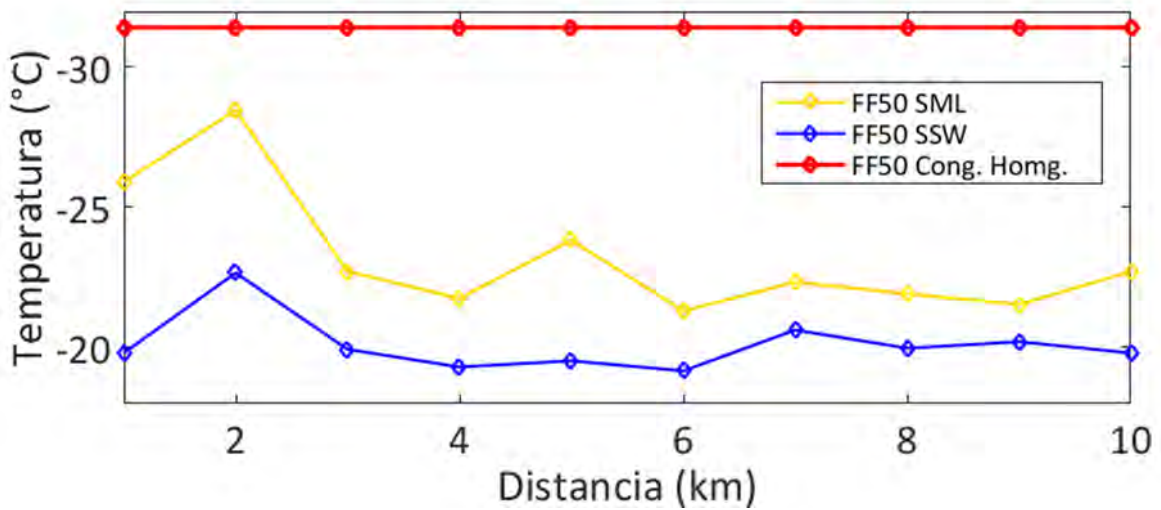


Figura 28. Frozen Fraction 50 (FF_{50}) de SML contra SSW en función de la distancia de la costa. Esta gráfica muestra las curvas de FF_{50} obtenidas de la zona del Golfo de México de la SML contra las muestras obtenidas a un metro de profundidad en cada uno de los puntos de muestreo.

Al observar las líneas en la Figura 28 se puede apreciar que tiene un patrón de comportamiento similar entre las curvas, sin importar la diferencia de temperaturas. Por lo cual hace parecer que existe el mismo tipo de material activo en ambos niveles de la columna de agua, lo que puede reforzar la teoría del efecto de dilución causado por el rompimiento de las olas durante un periodo de alta actividad.

También existe evidencia (Herrera-Silveira, et. al., 1998) que la dinámica de la zona costera de la península de Yucatán tiene efectos sobre la composición de la SML. Estos efectos se deben al gran aporte de agua

dulce al océano creando un efecto de dilución de la concentración de la salinidad lo que supondría un cambio en la composición en la columna de agua y por ende haciendo más eficiente la congelación en zonas lejanas a la costa.

De esa forma podría explicarse el comportamiento de las curvas de FF de las muestras del GdM frente a las costas de Yucatán; sin embargo, aún pueden existir otros parámetros que se involucren en el proceso de la catalización de la congelación de gotas de agua y que aún no se consideran dentro de esta zona de estudio, como pueden ser el crecimiento de fitoplancton y sus productos.

3.2.3. Efecto del SST sobre el material activo del SML.

En la Figura 29 muestra que existe una diferencia de 10°C entre los promedios de la temperatura del FF₅₀ del SST entre ambos sitios de muestreo. Esto podría indicar que el SST tiene influencia sobre la capacidad del material activo presente en el aerosol marino para catalizar el proceso de congelación del agua en la atmosfera.

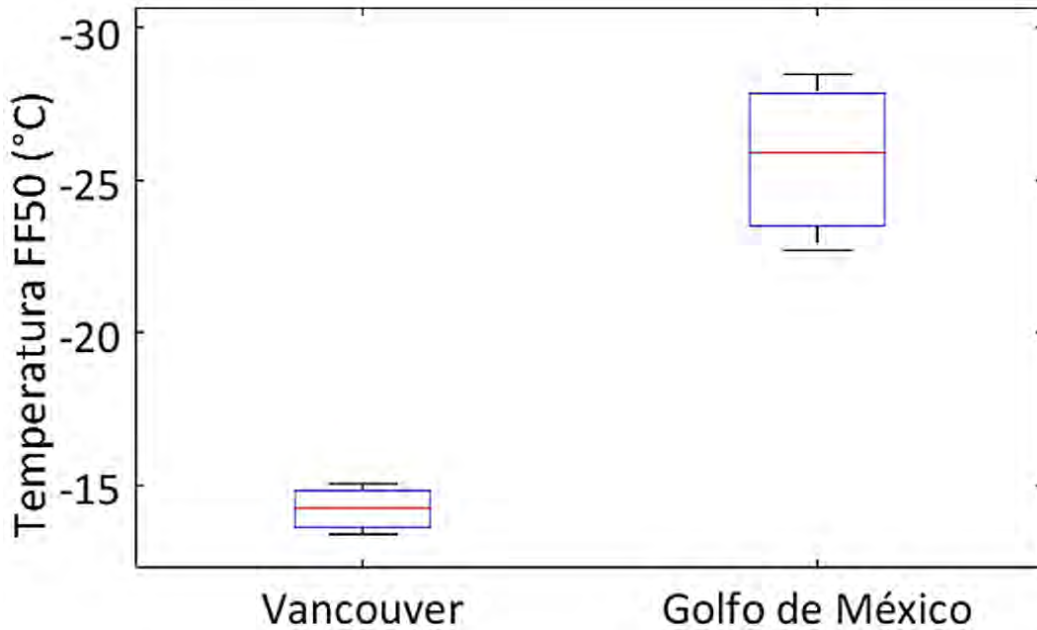


Figura 29. Boxplot comparativo de la temperatura promedio del FF₅₀ de las muestras de SML del Golfo de México y de la bahía de la Isla de Vancouver.

Es importante mencionar que existe un registro del efecto en las variaciones del SST sobre el material que compone la SML (fuente de los aerosoles marinos). Este registro hace referencia a la actividad del fitoplancton, así como sus productos, en donde el aumento del SST provoca un aumento en la actividad del fitoplancton (Eppley, 1972; Müller-Karger, 1991), por lo que puede ser otra variable a tener en cuenta. También se encontró cualitativamente que existe una relación inversa entre la SST y el FF₅₀, como se muestra en la Figura 30.

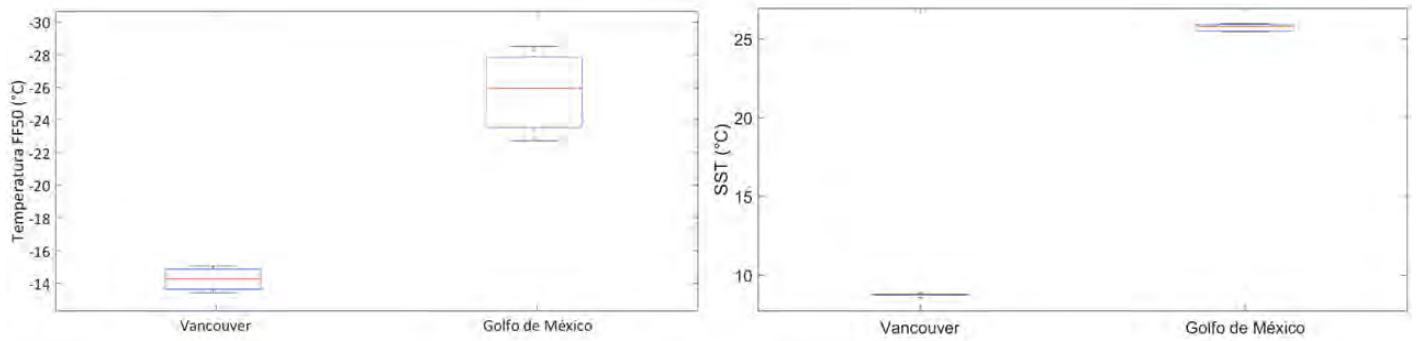


Figura 30. Comparación de la SST y el promedio de temperatura de FF_{50} .

Existe un estudio previo de Ladino et. al. (2016), en el cual se identifica la misma relación inversa entre una muestra de INPs y la SST. La correlación mostrada en el estudio mencionado indica que a mayor SST disminuye la capacidad de catalizar la congelación del material activo presente en la SML.

3.2.4. Perspectiva de los resultados con otros estudios de SML.

En la Figura 31 se encuentran todas las curvas de FF obtenidas durante el proyecto, en contraste con los estudios anteriores como el de Wilson y Ladino, et. al. (2015) y el de Irish, et. al. (2017). Estos estudios son referencia del comportamiento del material activo presente en aerosoles marinos provenientes del SML para catalizar la congelación del agua en la atmosfera. Para la Figura 31 se colocaron en líneas rojas solidas a las curvas obtenidas en la IV y las líneas verdes son aquellas resultantes del

muestreo en el GdM. Sin embargo, se diferencian las curvas de SML a las de SSW por medio líneas punteadas correspondientes al SSW. De igual manera, se sombrearon áreas de distintos colores denotando el rango correspondiente de temperaturas resultantes de las curvas de FF de los estudios previamente mencionados.

En la Figura 31 se puede observar como las curvas de FF de la IV se sobreponen al área sombreada de color azul claro, la cual corresponde al estudio del SML de Irish, et. al. (2017). Esto significa que el comportamiento de las muestras recolectadas en este estudio presenta una actividad similar a la de Irish, et al. (2017), lo que corrobora que la técnica de DFA muestra resultados confiables.

Los estudios anteriores (Wilson y Ladino, et. al. (2015); Irish et. al. (2017)) presentan un factor en común, que es la capacidad del material activo presente en la SML para favorecer la catalización de la congelación, a diferencia del material presente en el SSW. Debido a la composición de ambas capas, ya que en general la SML suele estar más enriquecida de material activo que la SSW, por lo que exista una mayor posibilidad de que existan más y mejores INPs.

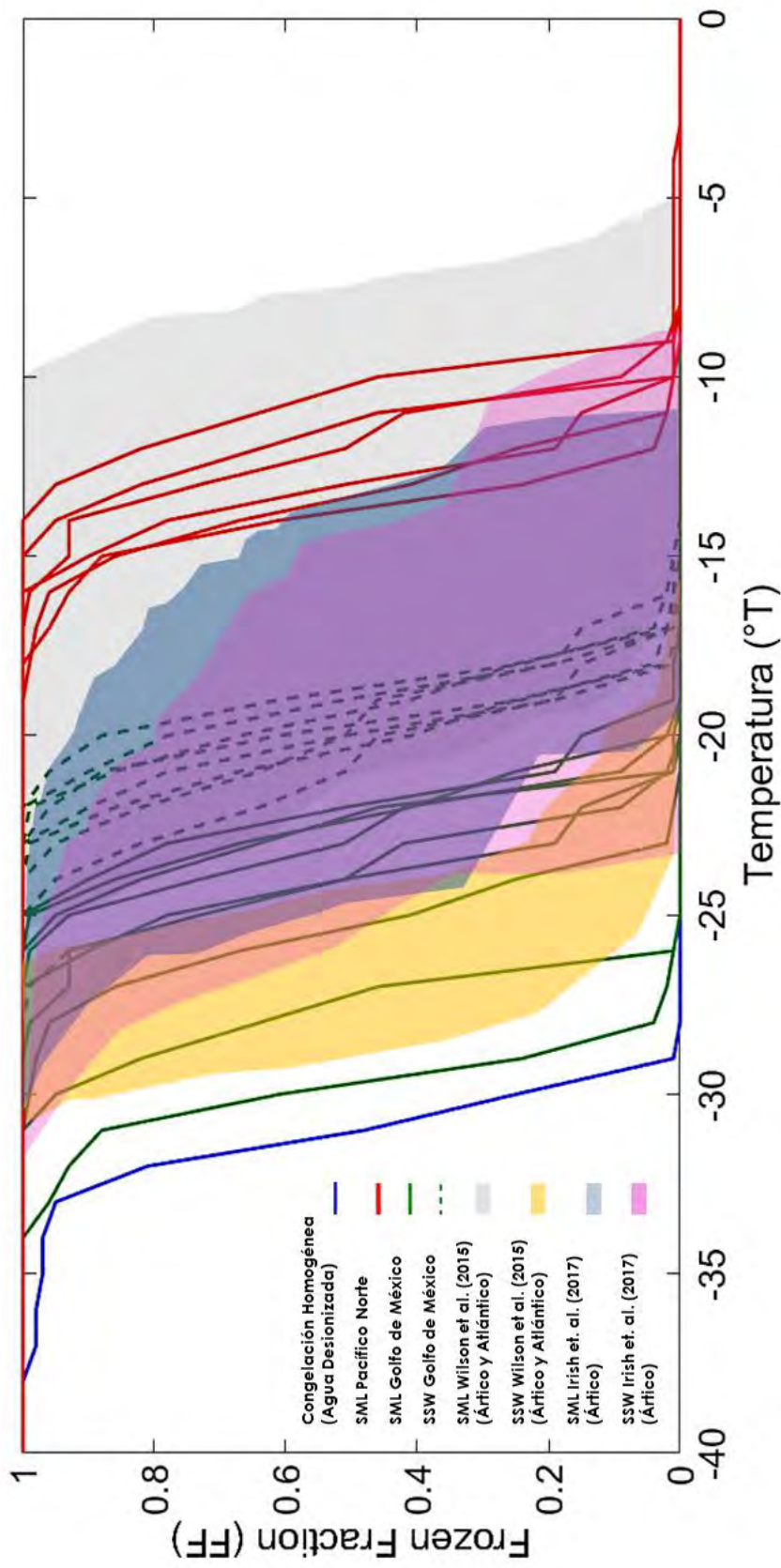


Figura 31. Gráfica comparativa de los datos obtenidos contra datos registrados en otros estudios. Se observan los resultados de este trabajo contrapuestos con los rangos de temperatura (Zonas Sombreadas) de trabajos previos publicados cuyo tema de investigación fue la capacidad de nucleación en aguas oceánicas de latitudes por arriba del trópico de Cáncer en el continente americano.

En el caso de este estudio sucede lo contrario, la SSW del GdM denota la presencia de material activo que favorece más eficientemente la congelación sobre el material presente en la SML. Lo cual puede deberse a la dinámica del océano, la cual no permite la formación o enriquecimiento de la SML, lo que lleva a disminuir la presencia de posibles INPs.

En el estudio de Wilson y Ladino, et. al. (2015) se observa que las temperaturas de activación de la SML presentan una diferencia de hasta 10°C, con respecto a las curvas de SSW. En contraste con lo descrito por Irish et. al (2017), quien presenta la nula diferencia entre las temperaturas de congelación de las muestras tomadas de SML y SSW, a lo cual puede asumirse la presencia del mismo material activo en ambas muestras, lo que no sucede con Wilson y Ladino, et. al. (2015). Cabe mencionar que los estudios de Wilson y Ladino, et al. (2015) e Irish et al. (2017) se llevaron a cabo en diferentes lugares y en diferentes épocas del año lo que en parte puede explicar las diferencias observadas en ambos estudios.

Por último, se hace hincapié a que los resultados obtenidos hasta este momento forman parte de un estudio piloto para evaluar la capacidad del material activo presente en aguas tropicales y subtropicales.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Conclusiones

Se determino exitosamente el patrón de comportamiento del proceso de congelación de las muestras de SML y SSW de los sitios de muestreo para complementar la información sobre esas áreas de estudio sobre la eficiencia del aerosol marino sobre la formación de nubes mixtas.

En la recolección de muestras de SML fue muy útil la técnica de Glass Plate debido a que es una forma simple, económica y versátil de coleccionar dichas muestras, lo que la lleva a ser una gran herramienta en próximas campañas de muestreo.

La técnica de DFA es una técnica versátil y robusta, que permite analizar muestra de agua indistintamente de la fuente para evaluar su capacidad para congelar gotas de nube. Además, permite mejorarse al adicionar y perfeccionar elementos del sistema, desde la parte mecánica hasta el procesamiento de datos.

La SML del Golfo de México tiene una menor capacidad de catalizar el proceso de congelación a diferencia de los estudios previos reportados; sin embargo, la SML del Pacífico Norte tiene una actividad similar a la reportada en Wilson y Ladino et. al. (2015).

Las muestras de SSW del Golfo de México presentan una actividad parecida a la reportada en Irish et. al. (2017), con mejor capacidad de nucleación a temperaturas más altas a diferencia de la SML del mismo sitio.

La capacidad del material activo para catalizar la congelación que está presente en la SML y el SSW tiende a aumentar al ingresar mar adentro. Dado que las habilidades para catalizar la formación de hielo de la SML y el SSW presentaron un comportamiento similar, indicaría que el material activo en ambas aguas puede tener características muy similares.

Por último, se observa una relación cualitativa entre la SST y el FF50 donde a mayor SST menor es la capacidad del material activo para catalizar la formación de hielo a temperaturas cercanas a 0°C y al contrario al disminuir el SST aumentan las capacidades como catalizador.

4.2. Trabajo Futuro

Determinar el número de INPs presentes en las muestras obtenidas en el Pacífico Norte y el Golfo de México, así como confirmar si existe una correlación inversa entre la SST y el FF₅₀ en el Golfo de México.

Es importante saber si el SSW y el SML colectadas mar adentro tienen un FF₅₀ diferente al encontrado cerca de la costa e identificar la composición del material activo presente en la SML y SSW, por medio de una caracterización química, física, y biológica.

Así mismo, es importante determinar la concentración de material activo en función de la distancia (costa vs. mar adentro) y coleccionar suficientes datos para la generación de una parametrización válida para los Trópicos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- AccuWeather. (2018). Gráfico de temperaturas abril 2018. 10 de julio de 2018, de AccuWeather Sitio web: <https://www.accuweather.com/es/mx/merida/246574/april-weather/246574>
- Aller, J., Kuznetsova, M. & Lee, C., (2005). Characterization of the proteinaceous matter in marine aerosols. *Mar. Chem.* 96, 359-377.
- Berg, O., Swietlicki E., & Krejci, R., (1998). Hygroscopic growth of aerosol particles in the marine boundary layer over the Pacific and Southern Oceans during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1), *J. Geophys. Res.*, 103(D13), 16535–16545, doi: 10.1029/97JD02851.
- Boyer, J. N., Fourqurean, J.W. & R.D. Jones. (1997). Spatial Characterization of Water Quality in Florida Bay and Whitewater Bay by Multivariate Analyses: Zones of Similar Influence. *Estuaries* 20(4): 743-758.
- Brooks S. and Thornton D. (2018). Marine Aerosols and Clouds. *An. Rev. of M. Science*, 10, 289-313.
- Cascajo C. M. (2017). Morphology and dynamics of ice crystals and the effect of proteins (PhD). University of the Basque Country, Departament of Physic. España.

- Colin, D., De Leeuw. (2007). Marine aerosol production: a review of the current knowledge. *J. Royal Society*, 365, 1753-1774.
- Collins, W. D., Conant, W. C., & Ramanathan, V.: Earth radiation budget, clouds, and climate sensitivity, in: *The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change*, pp. 207–215, Blackwell Scientific Publishers, Oxford, UK, 1994.
- Craig, Peter D.; Michael L. Banner (1994). "Modeling Wave-Enhanced Turbulence in the Ocean Surface Layer". *J. Phys. Oceanogr.* 24 (12): 2546–2559.
- Cuevas, E., Liceaga-Correa, M., Mulsow, S. et. al. (2013). Análisis espacial y temporal de campos de dunas submarinas en la costa de Yucatán, México. *Revista de biología marina y oceanografía*, 48(1), 99-113.
- Cunliffe, M. & Wurl, O. (2014). Guide to best practices to study the **ocean's surface. Occasional Publications of the M. B. Asso. of the UK**, Plymouth, UK. 118 pp.
- Cunliffe, M., Engel, A., Frka, S., et. al. (2013). What is the sea surface microlayer? Towards a unified physical, chemical and biological paradigm of the air-ocean interface. *Prog. Oceanogr.* 109, 104-116.
- De la Lanza-Espino, G., (2004). Gran escenario de la zona costera y oceánica de México. *Ciencias* 76: 4-13.

- Deepak, A., & Gali, G. (1991) The International Global Aerosol Program (IGAP) Plan, Deepak Publishing, Hampton, VA.
- DeMott, P., Hill T., McCluskey C., et. al. (2016). Sea spray aerosol as a unique source of ice nucleating particles. PNAS 113: 5797–803
- EPA. (2001). Nutrient Criteria Technical Guidance Manual. Estuarine and Coastal Marine Waters. EPA, Office of Water. EPA-822-B-01-003.
- EPPLEY, R. W. (1972). Temperature and phytoplankton growth in the sea. Fish. Bull. 70: 1063-1085.
- ESA-Cloud-CCI. (2013). Cobertura nubosa global. 25 de febrero de 2018, de Tiempo.com Sitio web: http://www.esa.int/var/esa/storage/images/esa_multimedia/images/2013/09/cloud_cover/13021393-1-eng-GB/Cloud_cover_fullwidth.jpg <https://www.tiempo.com/ram/36277/cobertura-nubosa-global/>
- Estep, K., Maki, J., Danos, S., Remsen, C., (1985). The retrieval of material from the surface micro layer with screen and plate samplers and its implications for partitioning of material within the micro layer. Freshwater Biol. 15, 15-19.
- Excelsior. (2018). Continuarán tormentas por frentes fríos: SMN. 10 de julio de 2018, de Domingo 15 de abril de 2018, a las 09:51

Sitio web: <https://www.excelsior.com.mx/nacional/continuaran-tormentas-por-frentes-frios-smn/1232685>

- Fornea, A., Brooks, S., Dooley, J., & Saha, A., (2009). Heterogeneous freezing of ice on atmospheric aerosols containing ash, soot, and soil. *J. Geophys. Res.*, 114
- Fitzgerald, J.W., 1991. Marine aerosols: a review. *Atmos. Environ. Part A. General Topics* 25, 533–545.
- Vali, G., and Stansbury, E., (1966). Time-Dependent Characteristics of the Heterogeneous Nucleation of Ice. *Can. J. Phys.*, vol. 44, no. 3, pp. 477–502.
- Guitart, C., García-Flor, N., Dachs, J., et. al. (2004). Evaluation of sampling devices for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface microlayer coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.* 48, 961–968.
- Hardy, J.T., (1982). The sea surface microlayer: biology, chemistry and anthropogenic enrichment. *Prog. Oceanogr.* 11, 307-328.
- Hardy, J.T., (1997). Biological effects of chemicals in the sea-surface microlayer. In: *The sea surface and global change*. P.S. Liss and R.A. Duce, Cambridge University Press, 339-370.
- Harvey, G.W., & Burzell, L.A., (1972). A simple microlayer method for small samples. *Limnol. Oceanogr.* 11, 156–157.

- Herrera-Silveira J., Medina-Gómez, I., Aranda-Cirerol, N., et. al. (2002). Trophic status in coastal waters of the Yucatán Península (SE, México) using water quality indicators, p. 351-359. In: C.A. Brebia (Ed.). Environment Problems in Coastal Regions IV. Wit-Press, Southampton, Boston.
- Herrera-Silveira, J.A., Ramirez, J., & Zaldivar, A., (1998). Overview and Characterization of the Hydrology and Primary Producers Communities of Selected Coastal Lagoons of Yucatan, Mexico. *Aquatic Ecosystem Health & Management*, 1(3-4): pp. 353-372.
- Hobbs, P., Bowdle, D., & Radke, L., (1985). Particles in the lower troposphere over the high plains of the United States. 1. Size distributions, elemental compositions, and morphologies, *J. Climate Appl. Meteorol.* 24, 1344-1356.
- Hoose, C. & Möhler, O., (2012). Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: a review of results from laboratory experiments. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 9817–9854.
- Hunter K.A., & Liss P.S., (1977). The input of organic material to the oceans: air—sea interactions and the organic chemical composition of the sea surface. *Mar. Chem.* 5, 361-379.
- Inoue, T. (1987). A Cloud Type Classification With Noaa 7 Split-Window Measurements. *J. Geophys. Res.*, Vol. 92, pp. 3991-4000.

- International Cloud Atlas, (2017). 15 de febrero de 2017. WMO. Sitio Web: <https://cloudatlas.wmo.int/principles-of-cloud-classification.html>
- Irish, V. E., Elizondo, P., Chen, J., et. al. (2017). Ice-nucleating particles in Canadian Arctic sea-surface microlayer and bulk seawater, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 10583-10595
- Jacobson, M., Hansson, H., and Noone, K., (2000). Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science. *Rev. Geophys.*, 38, 267-294.
- Jaenicke, R. (1993). Tropospheric aerosols, in *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*, P. V. Hobbs, ed., Academic Press, San Diego, CA, pp. 1-31.
- Jaenicke, R., and Schutz, L. (1978). Comprehensive study of physical and chemical properties of the surface aerosol in the Cape Verde Islands region, *J. Geophys. Res.* 83, 3583-3599.
- Kanji, Z., Ladino, L., Wex, H., et. al. (2017). Overview of Ice Nucleating Particles. *American Meteorological Society.*, 58, 1.1-1.31
- Koutsenogii, P. K., and Jaenicke, R. (1994). Number concentration and size distribution of atmospheric aerosol in Siberia. *J. Aerosol Sci.* 25, 377-383.
- Ladino, L., Yakobi-Hancock, J., Kilthau, W., et. al. (2016). Addressing the ice nucleating abilities of marine aerosol: A

combination of deposition mode laboratory and field measurements. *Atmos. Environ.*, 132, 1–10, doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.02.028.

- Lamb D. And Verlinde J. (2011). *Physics And Chemistry Of Clouds*. United Kingdom, Ed. Cambridge University Press.
- Langner, J., Rodhe, H., Crutzen, P. J. and Zimmermann, P., (1992). Anthropogenic influence on the distribution of tropospheric sulphate aerosol. *Nature*. 359, pp 712–716
- Lara-Lara, J., Arenas, V., Bazán, C. (2008). Los ecosistemas marinos, en *Capital natural de México*, vol. I: Conocimiento actual de la biodiversidad. Conabio, México, pp. 135-159.
- Lohmann, U., Lüönd, F., Mahrt, F. (2016). *An Introduction to Clouds: From the Microscale to Climate*. Reino Unido, Ed. Cambridge University Press.
- Kulmala, M., Dal Maso, J., & O’**dowd** C., (2016). On the formation, growth and composition of nucleation mode particles, *Tellus B: Chem. Phys. Meteorology*, 53:4, 479-490, DOI: 10.3402/tellusb.v53i4.16622
- Müller-Karger, F. E., Walsh, J., Evans, R., (1991). On the seasonal phytoplankton concentration and sea surface temperature cycles of the Gulf of Mexico as determined by satellites. *J. Geophys. Res.*, 96(C7), 12,645-12,665.

- National Aeronautics and Space Administration, NASA. (2005). The Importance of Understanding Clouds. 24 de enero de 2017, de NASA Sitio web: https://www.nasa.gov/pdf/135641main_clouds_trifold21.pdf
- Natural Resources Canada. (2010-07-02). GSC Pacific (Sidney). 22-03-2018, de Natural Resources Canada Sitio web: <http://www.nrcan.gc.ca/earth-sciences/science/geology/gsc/17100>
- NEO (NASA Earth Observations). (2018). Sea Surface Temperature. 24 de julio de 2018, de NASA Sitio web: <https://earthobservatory.nasa.gov/global-maps/MYD28M>
- NOAA. (2006). Clouds and Climate. 16 de enero de 2017, de NOAA Sitio web: https://www.erstl.noaa.gov/psd/outreach/education/science/clouds_and_climate.html
- On the seasonal phytoplankton concentration and sea surface. OSPO (Office of Satellite and Product Operations). (2018). NOAA/NESDIS GEO_POLAR BLENDED 5km SST ANALYSIS FOR NORTH AMERICA. 18 de julio de 2018, de NOAA Sitio web: <https://www.ospo.noaa.gov/data/sst/contour/namerica.cf.gif>
- Ott, S. T., Ott, A., Martin, D. W., and Young, J. A. (1991). Analysis of trans-Atlantic saharan dust outbreak based on satellite and GATE data, Mon. Weather Rev. 119, 1832-1850.

- Ottar, B. (1989). Arctic air pollution: A Norwegian perspective, *Atmos. Environ.* 23, 2349-2356.
- Pandis, S., Spyros N., Robert A., Glen R., (1992). Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmos. Environ.*, 26, 0960-1686.
- Pankow, J. (1994). An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Environment*, ISSN: 1352-2310, Vol: 28, Issue: 2, Page: 189-193
- Pilinis C., Pandis S. (1995). Physical, Chemical and Optical Properties of Atmospheric Aerosols. In: Kouimtzis T., Samara C. (eds) *Airborne Particulate Matter*. H. Environ. Chem., vol 4 / 4D. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Physical Oceanography Distributed Active Archive Center (PODAAC). (2018). Sea Surface Salinity. 17 de julio de 2018, de NASA Sitio web: <https://podaac.jpl.nasa.gov/SeaSurfaceSalinity>
- Prather, K.A., Timothy H. Bertram, Vicki H. Grassian, et. al. (2013). Bringing the ocean into the laboratory. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110 (19) 7550-7555; DOI: 10.1073/pnas.1300262110
- Rogers D., DeMott P., Kreidenweis S., Chen Y. (2001). Airborne measurements of tropospheric icenucleating aerosol particles in the Arctic spring. *J. Geophys. Res.* 106:15053–63

- Savoie, D., and Prospero, J., (1989). Comparison of oceanic and continental sources of nonseasalt sulfate over the Pacific ocean, *Nature* 339, 685-687.
- Schneider-Zapp, K., Salter, M., Mann, P., Upstill-Goddard, R.. (2013). Technical Note: Comparison of storage strategies for surface microlayer samples. *Biogeosci.* 10, 4927-4936.
- Seinfeld John H., Pandis, Spyros N. (2006). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Shuttleworth, W. J., (2012). *Terrestrial Hydrometeorology*, Reino Unido, Ed. Wiley-Blackwell.
- Slingo, A. (1990). Sensitivity of the Earth's radiation budget to changes in low clouds. *Nature* 343, 49-51
- Student's Guide to Global Climate Change. (2013). Vocabulary Catalog. 08 de enero de 2017, de EPA Sitio web: https://search.epa.gov/epasearch/epasearch?querytext=aerosol&areaname=&areacontacts=&areasearchurl=&typeofsearch=epa&result_template=2col.ftl Buseck, P. R. & Schawartz, S. E., 2003. *Tropospheric Aerosols. Treatise on Geochemistry*. London: Keeling, R. F. Elsevier, pp. 91 - 142
- SURFER. (2018). FORECASTS: SWELLWATCH ON SURFER. 03 de mayo de 2018, de SURFER Sitio web:

https://forecasts.surfer.com/#place=24.126701958681668_-87.93457000000001_5_1486_height_none_satellite_-1

- SWAMP (Surface Water Ambient Monitoring Program). (2018). Conductividad Eléctrica/Salinidad. 21 de julio de 2018, de State of California Sitio web: https://www.waterboards.ca.gov/water_issues/programs/swamp/docs/cwt/guidance/3130sp.pdf
- Terray, E., Drennan, W., Donelan, M., (1999). The Vertical Structure of Shear and Dissipation in the Ocean Surface Layer. USA: U.S. Departement of Defence.
- U. Lohmann and J. Feichter. (2005). Global indirect aerosol effects: a review. *Atmos. Chem. Phys.*, Vol. 5, pp. 715–737
- UNESCO. (1985). The international system of units (SI) in oceanography, UNESCO Technical Papers No. 45, IAPSO Pub. Sci. No. 32, Paris, France.
- Vali, G., P. J. DeMott, O. Moehler, and T. F. Whale, (2015). Technical Note: A proposal for ice nucleation terminology. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 10 263–10 270, doi:10.5194/acp-15-10263-2015.
- Wallace J. and Hobbs P. (2006). Atmospheric science: an introductory survey. Canadá, Ed. Elsevier.

- Westbrook, C., and Illingworth, A. (2013). The formation of ice in a long-lived supercooled layer cloud. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 139, 2209–2221
- Wilson, T.W., Ladino, L.A., et. al., (2015) A marine biogenic source of atmospheric ice-nucleating particles, *Nature*, (525) 234-238, 10.1038/nature14986.
- WMO. (2017). International Cloud Atlas (ICA). 07 de enero de 2017, de WMO Sitio web: <https://cloudatlas.wmo.int/meteorological-definition-of-a-meteor.html>
- Zhang, Z., Liu, L., Liu, C., Cai, W., (2003). Studies on the sea surface microlayer II. The layer of sudden change of physical and chemical properties. *J. Coll. Interface Sci.* 264, 148–159

AGRADECIMIENTOS

- Dr. Jorge Alfredo Herrera Silveira (CINVESTAV Unidad Mérida).
- M. en C. Giuliana Cruz (CINVESTAV Unidad Mérida).
- Unidad de Muestreo en Dzimal de Bravo (CINVESTAV Unidad Mérida).
- Dra. Lisa A. Miller (Institute of Ocean Sciences).
- Bs. Kyle Simpson (Institute of Ocean Sciences).
- Dr. Harry Álvarez Ospina (Facultad de Ciencias, UNAM).
- Zyanya Itandehui Ramírez Díaz (CCA, UNAM).
- Taller de instrumentación y observación atmosférica del CCA (Alfredo Rodríguez).
- Taller de electrónica del CCA (Wilfrido Gutiérrez y Manuel García).
- Al personal del almacén y compras del CCA.
- Soporte financiero de los proyectos CONACYT Fronteras de la ciencia I000/781/2016 y PAPIIT IA108417.