



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MORFOLÓGICA DE PARTÍCULAS
ATMOSFÉRICAS MUESTREADAS EN LA MONTAÑA ALTZOMONI
USANDO EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO Y DE
TRANSMISIÓN**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

José Villanueva Macías

Director de tesis:

Dr. Giovanni Alberto Carabalí Sandoval



Ciudad Universitaria, CDMX, 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



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:	JOSÉ FEDERICO DEL RÍO PORTILLA
VOCAL:	Profesor:	GIOVANNI ALBERTO CARABALI SANDOVAL
SECRETARIO:	Profesor:	LUIS ANTONIO LADINO MORENO
1er. SUPLENTE:	Profesor:	JUAN ROLANDO VÁZQUEZ MIRANDA
2° SUPLENTE:	Profesor:	TANIA ROJO PORTILLO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA/INSTITUTO DE GEOFÍSICA

ASESOR DEL TEMA:

GIOVANNI ALBERTO CARABALI SANDOVAL

SUSTENTANTE (S):

JOSÉ VILLANUEVA MACÍAS

Agradecimientos

Al CONACyT, por el financiamiento parcial de los experimentos y la beca otorgada mediante el proyecto CB285023, que permitieron la finalización exitosa de esta tesis.

A los técnicos del laboratorio de microscopía del IF: Samuel Tehuacanero C., Manuel Aguilar F, Diego Quiteiro, Roberto Hernández, Carlos Magaña, por brindarme asesoría y atención en el proceso de análisis de mis muestras.

Al Dr. Javier Miranda por brindarme asesoría, apoyo y vinculación con el laboratorio de microscopía del IF.

Al Dr. Giovanni Carabali por brindarme su soporte, consejo, apoyo y amistad durante el proceso de elaboración de mi trabajo de tesis.

Al Dr. Luis Ladino por brindarme su confianza, paciencia y consejo para crecer en mi carrera científica a través de sus consejos y recomendaciones incluidas en el presente trabajo.

Al Laboratorio Compartido de Cromatografía y a la Dra. Gema Andraca de la Facultad de Química, quien me proveyó del conocimiento, material, información, instalaciones y el equipo necesario en el CCA para la realización de mis experimentos llevados a cabo vía HPLC.

Al Dr. Harry Álvarez Ospina de la Facultad de Ciencias quién me proveyó de soporte y consejo en repetidas ocasiones durante las visitas al Observatorio Atmosférico Altzomoni.

A la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA) "Sitio Altzomoni" por permitirnos hacer uso de las instalaciones para llevar a cabo los diversos muestreos realizados para este trabajo.

A todos los integrantes del *Grupo de Investigación de Interacción Micro y Mesoescala del CCA*, quienes me brindaron soporte en las diversas tareas realizadas relacionadas con las muestras recolectadas y asesoría para adaptarme al ritmo de trabajo.

A mis amigos de la preparatoria: Cossio, Luis, Roberto, Alfredo y Julio, quienes con su recuerdo me retan y alientan constantemente a seguirme superando.

A mis mejores amigos de la facultad: Fabo, Teo, Jan, Luis, Marco y en general a todos los pH's, quienes han tocado mi alma y han marcado mi vida en todo aspecto con deporte, experiencias, conversaciones y conocimiento invaluable.

A Sam, quien se convirtió en una verdadera amiga, y con sus carcajadas y ocurrencias, siempre me hizo más amena la carrera. Siempre fue y será un apoyo inconmensurable durante mi formación personal y profesional.

A Senpai, que también me ayudó a superar las adversidades amorosas a través de la desinhibición y la responsabilidad que involucra volverse loco cuando el hartazgo supera la cordura.

A Oscar, que me adoptó en su equipo de trabajo, me dio su amistad y me enseñó que uno siempre puede alcanzar sus objetivos sin importar el tiempo que uno tarde, pero siempre con la actitud y la perspectiva.

A Susanita, quien siempre me tendió su mano cuando lo necesité, quien fue mi mentora durante mi primera experiencia en la industria y además fungió (y espero siga fungiendo) como amiga para esas experiencias inolvidables en festivales y reuniones.

A Sofía, quien ha presenciado los cambios que hemos vivido desde niños y siempre ha tenido algo que decir para que sigamos creciendo con la frente en alto y con *Tatehuari* siempre presente en nuestros corazones.

También quiero agradecer a Ángel, que siempre ha estado ahí, compartiéndome su vida de lejos pero nunca ausente, con quien siempre he podido hablar de todos los temas habidos y por haber, con quien he vivido una realidad aparte y quien también me recuerda que debo llegar al final de mi vida exhausto de vivirla, con satisfacción y sin arrepentimientos.

A Nadia, a quien simplemente no puedo expresarle cuanto la quiero por todo el apoyo, abrazos, consejo, cariños, la sobriedad y la cordura que me ha dado durante nuestro noviazgo, con quien también he vivido una realidad aparte, quien me mantiene activo y me ayuda constantemente a racionalizar situaciones sumamente difíciles, quién hizo darme cuenta que puedo volver a querer con madurez, quien no me juzga, me apoya y me quiere... mi Michi.

Finalmente, a quienes hicieron prácticamente posible este sueño: a Bety y Chucho, los amo con todo mi corazón, ustedes son la suma de todo lo que soy hoy.

Dedicatoria

A mis padres, Beatriz y Jesús, por siempre tener confianza en mí y mis capacidades y siempre persuadirme a salir adelante. Por darme todas las herramientas, amor, consejo, paciencia y recursos para buscar el camino de mi felicidad. Con mucho amor para ustedes, son mi más grande motivación.

A mi hermano Víctor y mi cuñada Nayeli por estar presentes en mi proceso de formación y darme sonrisas con su presencia.

A Nicolás, a quien adoro con todo mi corazón y me impulsa a ser un ejemplo para su futuro, te deseo que seas feliz a la manera que más te guste.

A mi familia paterna, que siempre van a ser un recordatorio de lo mucho que he crecido como persona.

A mi abuela Sofía, que a pesar de haberse ido cuando apenas yo empezaba a recordar rostros, siempre la llevo en mi corazón desde su partida.

A mi familia materna, quien me ha llenado de alegría y me motiva siempre a querer salir adelante.

A Natalia y Azul, que también me recuerdan constantemente lo bondadosa que es la vida y lo mucho que podemos crecer en tan poco tiempo, espero algún día les sirva de evidencia para que no se desanimen al buscar sus objetivos.

A Fury, Pingü, Max y Bobongo, quienes no dejan de enseñarme que, a pesar de todas las ocupaciones en el día, debo alimentarme bien, hacer ejercicio, tomar agua y dormir tanto como pueda para continuar con la luz en mi vida, empoderándome y continuando seguro de quién soy.

Y por supuesto, a Nadia, por estar presente en esta etapa tan importante de mi vida, por darme tu amor y tus puntos de vista para no perder el camino al *Ixtlán*.

Por todo su amor y palabras de aliento en cada paso de mi vida, muchas gracias...

Los amo con todo mi corazón.

Resumen

Este estudio se realizó en el Observatorio Atmosférico Alzomoni (OAA), ubicado en el pico volcánico Alzomoni a 60 km al sureste de la Ciudad de México y 4000 msnm. Esta estación se ha convertido en un sitio estratégico para estudiar las partículas de aerosol presentes en el límite superior de la capa de mezclado (CM) y en la tropósfera libre (TL), lo cual permite detectar las emisiones antropogénicas provenientes de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) y evidenciar un posible transporte regional de contaminantes. Otra característica importante del OAA, es que al encontrarse próximo al volcán Popocatepetl (~ 12 km), también permite captar y estudiar el material proveniente de erupciones.

Con el fin de identificar el tipo de aerosol presente en el OAA, en esta tesis se estudió la morfología y composición elemental de partículas atmosféricas, empleando el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), ambos acoplados a un detector de energía dispersa de rayos-X (EDX).

Para el muestreo de las partículas se empleó un impactador de cascada (MOUDI, por sus siglas en inglés), previamente calibrado, el cual fue colocado sobre el techo del OAA. Las partículas se colectaron directamente sobre la superficie de rejillas TEM de cobre, las cuales están recubiertas con una película de polímero (colodión), en donde son directamente impactadas. Estas rejillas se colocaron en las etapas 5 y 6 del MOUDI, las cuales están diseñadas para capturar partículas con diámetros aerodinámicos de 1.0 y 0.56 μm respectivamente.

El análisis morfológico de 120 partículas y de 50 espectros EDX mostró que los principales tipos partículas en Alzomoni son: el hollín, partículas ricas en azufre, polvos minerales, partículas secundarias complejas, y un grupo especial denominado “esferas de alquitrán” (en inglés conocidas como Tar Ball o TB). El análisis estadístico de los espectros EDX reveló que el 90% de las partículas contienen C y O, el 50% de las partículas contienen Si y el 30% presentan S. También se detectaron bajos porcentajes de Fe y Al, que indican la presencia de polvo mineral.

Adicionalmente, en este trabajo se midió la concentración de seis iones (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- y SO_4^-) empleando la técnica de cromatografía líquida de iones (HPLC, por sus siglas en inglés). Los resultados del HPLC revelan que las concentraciones de los cationes y aniones son mayores para las partículas colectadas en presencia de la CM.

Los resultados de este trabajo pretenden aportar información importante sobre las características del material particulado presente en Altzomoni para que, posteriormente, pueda contribuir a los futuros estudios dedicados a dilucidar el impacto del aerosol en la formación de nubes en la ZMVM.

1. Introducción	1
1.1. Aerosol atmosférico	1
1.1.1. Clasificación del aerosol atmosférico	2
1.1.2. Clasificación de acuerdo con la morfología y composición	6
1.1.3. Efecto del aerosol atmosférico sobre la atmósfera	13
1.1.4. Interacciones aerosol-nube	14
1.2. Descripción de la atmósfera	15
1.2.1. Capa de mezclado atmosférica	17
1.3. Efecto del aerosol en zonas urbanas	18
1.3.1. Calidad del aire en la CDMX	19
1.3.1.1. Principales contaminantes en la CDMX	20
1.3.1.2. Contexto actual de la CDMX	22
2. Objetivos	23
2.1. Objetivo general	23
2.2. Objetivos específicos	23
2.3. Hipótesis	24
2.4. Motivación y justificación	25
3. Metodología	26
3.1. Sitio de muestreo	26
3.2. Descripción del clima en el centro de México	27
3.3. Muestreo y equipos	29
3.3.1. Impactador en cascada MOUDI	29
3.4. Análisis morfológico del aerosol	32
3.4.1. Rejillas TEM	33
3.4.2. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	34
3.4.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	38
3.5. Análisis químico del aerosol	40
3.5.1. Cromatografía líquida de iones de alta resolución (HPLC)	40
3.5.1.1. Tratamiento de muestras	43
3.5.2. Analizador de energía dispersa de rayos-X (EDX)	45
4. Resultados	47
4.1. Micrografías TEM de partículas	48
4.2. Tipo de partículas de aerosol en Alzomoni	49
4.2.1. Partículas de hollín	50
4.2.2. Partículas ricas en S	54
4.2.3. Partículas orgánicas o bolas de alquitrán	56
4.2.4. Partículas de polvo mineral	58
4.2.5. Partículas secundarias complejas	60
4.3. Composición y morfología del aerosol dentro de la CM	62
4.4. Composición y morfología de partículas de aerosol en la TL	63
4.5. Composición elemental de las partículas en la CM y la TL	64

4.6.	Análisis de cationes	66
4.7.	Análisis de aniones	68
4.8.	Resultados de micrografías SEM	70
4.8.1.	Imágenes SEM de cenizas volcánicas	70
4.8.2.	Imágenes SEM de partículas ricas en Calcio	74
4.8.3.	Imágenes SEM de TB	75
4.8.4.	Imágenes SEM de partículas metálicas	77
4.9.	Trayectorias de las masas de aire	79
4.10.	Morfología y composición química de partículas en la CDMX	80
4.10.1.	Muestreo vespertino (CM expandida)	81
4.10.2.	Muestreo matutino (CM comprimida)	84
5.	Conclusiones	87
6.	Recomendaciones	90
7.	Anexo	91
8.	Referencias	93

Lista de figuras

Figura 1.1 Distribuciones modales de tamaños de partículas (modificada de USEPA 2004)	4
Figura 1.2 Ilustración de partículas con una mezcla interna y externa	7
Figura 1.3 Imágenes SEM de partículas de polvo mineral encontradas en una muestra de suelo recolectada en el Sahara (Tomado de Nousiainen 2009)	8
Figura 1.4 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de partículas ricas en K y S (Tomado de Xu et al. 2017).	9
Figura 1.5: Morfología de diferentes partículas de sal: (a) imagen SEM, (b – h) imágenes TEM del NaCl (Tomado de Chi et al. 2015)	10
Figura 1.6. Imagen TEM de partículas atmosféricas con inclusiones metálicas (Tomado y modificado de Li et al. 2011)	11
Figura 1.7 Imágenes SEM de la ceniza volcánica de cuatro diferentes erupciones a) Cerro Negro (1995); b) el monte Santa Helena (1980); c) Sakurajima (1994) y d) Vesubio (año 79 d. c) (Tomado de Horwell and Baxter 2006)	12
Figura 1.8 Partículas de hollín emitidas por la quema de biomasa (Tomado de Carabali et al. 2016)	13
Figura 1.9 Modos de interacción de la luz con una partícula de aerosol (modificada de Seinfeld and Pandis 2006)	14
Figura 1.10 Efecto indirecto de las partículas atmosféricas actuando como núcleos de condensación (Modificada de CONAMA 2014)	15
Figura 1.11 Estructura de la atmósfera (extraída y modificada de Nature Hidden 2019)	17
Figura 1.12 Descripción de la CM (modificada de Marín León 2018)	17

Figura 3.1 Ubicación del Observatorio Atmosférico Altzomoni	26
Figura 3.2 Fotografía del MOUDI armado	29
Figura 3.3 Piezas de las etapas del MOUDI (modificada de Marple et al. 1991)	32
Figura 3.4 Vista de las rejillas de cobre para el uso del TEM (R'Mili et al. 2013)	33
Figura 3.5 Microscopio electrónico de barrido modelo SEM 5600LV (extraída de física.unam.mx)	35
Figura 3.6 Estructura del TEM (modificado de Egerton 2016)	37
Figura 3.7 Microscopio electrónico de barrido modelo SEM 5600LV (extraída de física.unam.mx)	38
Figura 3.8 Diferencias entre el MO, MET y MEB (imagen extraída de (Sahagún, J 1997)	40
Figura 3.9 Fotografía del HPLC de las instalaciones del CCA (extraída de Cano, G 2018)	38
Figura 3.10 Esquema de distribución de un soluto entre dos fases	39
Figura 3.11 Esquema de solvatación de especies iónicas provenientes de la fase móvil y la fase estacionaria. El subíndice (c) indica que dicha especie proviene de la columna, y el subíndice (ac) indica que la especie está en medio acuoso.	40
Figura 3.12 Esquema de reacción entre las especies solvatadas. Sustitución de la especie aniónica en el polímero de la columna cromatográfica y obtención de agua.	40
Figura 3.13 Imagen del detector EDX acoplado al microscopio electrónico de transmisión	45

Figura 3.14 Representación de la energía emitida por los electrones en los niveles de energía K, L y M de un átomo (modificada de Egerton 2016).	43
Figura 4.1. Alturas de la CM en la CDMX: (a) medida experimental realizada con radiosondeos y estimaciones teóricas con un modelo de flujo de calor (tomado y modificado de Whiteman et al. 2000). En el panel (b) se muestran los valores promedio de la altura medidos con un LIDAR (tomado y modificado de García-Franco et al. 2018).	47
Figura 4.2. a) y b) imágenes TEM de partículas individuales de hollín muestreadas durante condiciones de TL (12:00 - 5:00 horas), c) y d) muestran imágenes SEM de partículas de hollín parcialmente mezcladas con material inorgánico	51
Figura 4.3. a) y b) Espectros de energía dispersa de rayos-X (EDX) de partículas atmosféricas. Los espectros EDX corresponden a las partículas atmosféricas mostradas en la figura 4.2 a y b, respectivamente.	52
Figura 4.4. Imágenes SEM y mapas elementales EDX de una partícula de hollín mezclada con varios elementos (mezcla interna). Se muestran mapas elementales del C, O, S, Ca, Al, Si, K y Fe	53
Figura 4.5. Imágenes TEM de partículas individuales.	55
Figura 4.6. a) y b) Espectros EDX de partículas atmosféricas. Los espectros EDX corresponden a las partículas atmosféricas mostradas en la Figura 4.5 a y b , respectivamente	56
Figura 4.7. Imágenes TEM de TB	57
Figura 4.8. a) y b) Espectros EDX de TB. Los espectros EDX corresponden a las partículas atmosféricas mostradas en la Figura 4.7 a y c, respectivamente	58
Figura 4.9. Imágenes TEM de partículas de polvo mineral.	59

Figura 4.10. a) y b) Espectros de energía dispersa de rayos-X (EDX) de partículas de polvo mineral. Los espectros EDX corresponden a las partículas atmosféricas mostradas en la figura 4.9 a y c, respectivamente. 60

Figura 4.11. Imágenes TEM de partículas de partículas secundarias complejas 61

Figura 4.12. a) y b) Espectros de energía dispersa de rayos-X (EDX) de las de partículas de partículas secundarias complejas mostradas en la Figura 4.9 a y b, respectivamente. 62

Figura 4.13 Imágenes TEM de diferentes partículas atmosféricas muestreadas en el sitio Alzomoni durante el periodo de expansión de la CM (11:00 – 17:00 horas. 63

Figura 4.14. Imágenes TEM de diferentes partículas atmosféricas muestreadas en la TL (12:00 – 06:00 y 06:00 – 11:00 horas) 64

Figura 4.15. Gráficas de pastel de la composición elemental de las partículas muestreadas en dos diferentes periodos: a) la TL (12:00–06:00hrs y 06:00–11:00 hrs) y b) durante la expansión de la CM 66

Figura 4.16. Gráfica de concentración de cationes en: a) condiciones de tropósfera libre (12:00 – 06:00 y 06:00 – 11:00 horas) y b) durante la expansión de la CM (11:00 – 17:00 horas). 68

Figura 4.17. Gráfica de concentración de aniones en: a) condiciones de tropósfera libre (12:00 – 06:00 y 06:00 – 11:00 horas) y b) durante la expansión de la CM (11:00 – 17:00 horas). 69

Figura 4.18 Imágenes SEM de partículas minerales ricas en Al y Si 70

Figura 4.19. imagen SEM y espectro EDX de una partícula atmosférica identificada como ceniza volcánica. 71

Figura 4.20. Mapeo de la composición elemental de una partícula atmosféricas ricas en Al y Si	73
Figura 4.21. Mapeo de la composición elemental de una partícula atmosférica ricas en Al y Si.	74
Figura 4.22 Mapeo de la composición elemental de una partícula atmosférica ricas en Ca y Si.	75
Figura 4.23. Imágenes SEM y espectros EDX de TB.	76
Figura 4.24. Mapeo de la composición elemental EDX de las partículas TL	77
Figura 4.25. a) SEM/EDX y Mapeo de la composición elemental EDX de una partícula metálica compuesta principalmente de Zn y Cu.	78
Figura 4.26. Imágenes SEM y espectro EDX de partículas atmosféricas metálica.	78
Figura 4.27. Simulación de retro-trayectorias usando el modelo NOAA HYSPLIT de masas de aire a diferentes alturas (100, 500 y 1000 sobre el nivel del suelo) para los días del muestreo a) 13, b) 14, c) 16 y d) 17 de abril del 2019.	80
Figura 4.28 Imágenes TEM de partículas atmosféricas muestreadas en la Ciudad de México dentro del campus de la UNAM en el horario de la tarde (12:00 – 17:00 horas).	82
Figura 4.29. Imágenes TEM y SEM con sus respectivos espectros EDX que muestran la composición elemental de partículas de hollín muestreadas en la CDMX.	83
Figura 4.30. Imágenes TEM de partículas atmosféricas muestreadas en la CDMX dentro del campus de la UNAM durante la madrugada (00:00 – 05:00 horas).	84

Figura 4.31 Imágenes TEM con sus respectivos espectros EDX de partículas muestreadas en la CDMX durante la madrugada (00:00 – 05:00 horas). De acuerdo con la composición elemental las partículas son: a) polvo (aluminosilicatos) y b) diminuto cristal de NaCl (sal)

85

Lista de tablas

Tabla 1.1 Algunas medidas que se han tomado para la mitigación de contaminantes atmosféricos (Raga 2001)	23
Tabla 3.1 Tamaño de corte y número de orificios por etapa en el MOUDI (Marple et al. 1991)	31
Tabla 3.2 Efectos generados por un haz de electrones en microscopía electrónica y la información que brinda(González y Noguez 2006)	34
Tabla 3.3 Descripción de las características de los reactivos y columnas cromatográficas para la determinación de aniones y cationes	43
Tabla 4.1. Tipo de partículas atmosféricas individuales observadas en Alzomoni	49

Lista de acrónimos

CCA	Centro de Ciencias de la Atmósfera
CCN	Cloud Condensation Nuclei (Núcleo de condensación de partícula)
CDMX	Ciudad de México
CM	Capa de mezclado
Da	Diámetro aerodinámico
DF	Diámetro de Feret
EDX (EDS)	Energy dispersive X-ray spectroscopy (Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva)
HPLC	High performance liquid chromatography (cromatografía líquida de alta eficiencia)
HYSPLIT	Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (Trayectoria Híbrida Lagrangiana Integrada por una sola Partícula)
IF	Instituto de Física
IGF	Instituto de Geofísica
IMECA	Índice Metropolitano de la Calidad del Aire
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change (Grupo intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático)
LIDAR	Detección por luz y distancia (Laser Imaging Detection and Ranging)
MILAGRO	Megacity Initiative: Local And Global Research Observations (Iniciativa de megaciudades: observaciones de investigación local y global)

MOUDI	Micro-Orifice Uniform Cascade Impactor (Impactador en con microorificios de deposición uniforme)
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration (Administración Nacional Oceánica y Atmosférica Nubes)
OAA	Observatorio Atmosférico Alzomoni
OM (MO)	Organic Material (material orgánico)
ONU	Organización de las Naciones Unidas
PM	Particulate Matter (Material particulado)
RUOA	Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos
SEM (MEB)	Scanning electron microscope (Microscopio electrónico de barrido)
SOA	Secondary Organic Aerosol (Aerosol orgánico secundario)
TB	Tar Balls (Bolas de alquitrán)
TEM (MET)	Transmission Electron Microscopy (Microscopio electrónico de transmisión)
TL	Tropósfera libre
VOC	Volatile Organic Compunds (Compuestos orgánicos Volátiles)
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México

1. Introducción

1.1 Aerosol Atmosférico

El aerosol atmosférico está definido como un conjunto de partículas sólidas o líquidas suspendidas en la atmósfera con tamaños que generalmente están entre 0.01 y 10 micrómetros (Kulkarni et al. 2011; Seinfeld and Pandis 2006). Es importante estudiar estas partículas debido a los diversos efectos que estas causan en la salud humana, en los ecosistemas y por el importante papel que desempeñan en el balance radiativo de la tierra.

El aerosol atmosférico, también denominado material particulado (PM, por sus siglas en inglés) contiene sólidos microscópicos o gotas de líquido que son tan pequeñas que pueden inhalarse y causar serios problemas de salud. Algunas partículas con tamaños menores a 10 micrómetros (PM_{10}) pueden penetrar profundamente en los pulmones y otras pueden ingresar al torrente sanguíneo. De estas, las partículas con tamaños menores de 2.5 μm , también conocidas como partículas finas o $PM_{2.5}$, presentan el mayor riesgo para la salud. Estudiar el aerosol es complejo debido a la diversidad de fuentes, tamaños, composición química y al corto periodo de vida que estos tienen en la atmósfera.

Las partículas de aerosol se pueden clasificar de diferentes maneras dependiendo del tamaño de las partículas que lo componen, composición química y fuente de emisión. Una forma importante de clasificarlos es considerando el proceso que conlleva su formación. Aquel aerosol generado directamente en la fuente, es denominado como aerosol primario. Como principales ejemplos están las emisiones producidas por las quemaduras de combustibles fósiles y las partículas de polvo resuspendidas por las corrientes de aire (Kulkarni et al. 2011; Jacobson 2005). Por otro lado, el aerosol orgánico secundario (por sus siglas en inglés, SOA), es aquel que se produce a través de la oxidación de los compuestos orgánicos volátiles (por sus siglas en inglés, VOC), por medio de reacciones complejas con el radical hidroxilo presente en la atmósfera. Los SOA también contienen nitratos y sulfatos, provenientes de reacciones con óxidos de nitrógeno (NO_x), amoníaco (NH_3) y dióxido de azufre (SO_2) (Seinfeld and Pandis 2006).

Por otro lado, muchas características físicas del aerosol atmosférico están determinadas por una combinación de su tamaño y morfología, aunque esta segunda propiedad a menudo se ignora. La morfología de las partículas afecta la fuerza de arrastre durante su transporte en la atmósfera y puede proporcionar información sobre las fuentes. La morfología también es importante para evidenciar algunos procesos físicos y reacciones químicas de las partículas suspendidas en el aire. Entre las técnicas analíticas más usadas para determinar el tamaño, la morfología y la composición elemental de partículas atmosféricas están: la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM), ambas acopladas aun detector de rayos-X (EDX). La principal ventaja de estas técnicas es que permiten un análisis rápido sin destruir la muestra.

1.1.1 Clasificación del Aerosol Atmosférico

A continuación, se describen las clasificaciones de aerosol atmosférico basadas en sus fuentes (naturales y antropogénicas) y tamaño de partícula.

Aerosol Natural

a) Aerosol marino:

Son producidos debido a la fricción entre el viento y la superficie oceánica, lo cual favorece la expulsión de gotas y partículas a la atmósfera. Después de cierto tiempo, el agua disponible se evapora dejando sal libre y material orgánico proveniente de flora y fauna marina. Su tamaño varía entre 0.1 y 10 μm . (Boucher 2015).

b) Polvo del desierto:

Surgen particularmente de la fricción del viento con las superficies continentales, principalmente las regiones áridas y semiáridas. El viento hace que las partículas más pequeñas se suspendan en el aire, transportándolas a otras regiones. Al igual que el aerosol marino, los tamaños de las partículas están comprendidos entre 0.1 y 10 μm . (Mahowald et al. 2014; Seinfeld and Pandis 2006).

c) Aerosol volcánico:

Se caracterizan por contener fragmentos pulverizados de rocas y un alto contenido en minerales. Se ha detectado que estas partículas pueden ser transportadas varios miles de kilómetros. Sin embargo, mucho de este material puede precipitarse rápidamente debido al tamaño individual de cada partícula que abarca desde las decenas de micras hasta unos cuantos milímetros. (Andersson et al. 2015; Boucher 2015; Seinfeld and Pandis 2006).

d) Aerosol biogénico:

Análogo al caso de las partículas de aerosol marino, el aerosol biogénico contiene una carga biológica, en este caso, proveniente principalmente de restos de insectos, plantas, polen, bacterias y esporas. Los tamaños de estas partículas están entre 1-100 μm . (Boucher et al. 2013; Seinfeld and Pandis 2006).

Aerosol antropogénico

a) Partículas emitidas por las quemas de biomasa:

La quema de biomasa es la quema de vegetación viva y muerta. Se estima que la mayoría (99%) de los eventos de quema de biomasa son iniciados por humanos. Estas quemas se utilizan para una variedad de aplicaciones tales como la expansión agrícola, control de malezas, residuos, y para prácticas de cosecha. Durante estas quemas se producen muchos gases (CO y VOC), pero una de las partículas que se emiten con mayor abundancia es el hollín, conocido también con el nombre de carbono negro. (Boucher 2015; Seinfeld and Pandis 2006).

b) Partículas emitidas durante la quema de combustibles fósiles:

Se generan por la quema de combustibles fósiles derivados del petróleo, lo cual libera a la atmósfera altas cantidades de CO₂, CO, SO₂ y hollín, y son la

fuente principal de contaminación en las grandes ciudades y los causantes de diversas enfermedades respiratorias, son (Seinfeld and Pandis 2006).

El tamaño de las partículas de aerosol

El tamaño es uno de los parámetros físicos más importantes para clasificar el tipo de aerosol. Los efectos adversos en la salud y en el clima se deben en gran medida, a la gran distribución de tamaños comprendida entre 0.01 y 10 μm , como se muestra en la **Figura 1.1**.

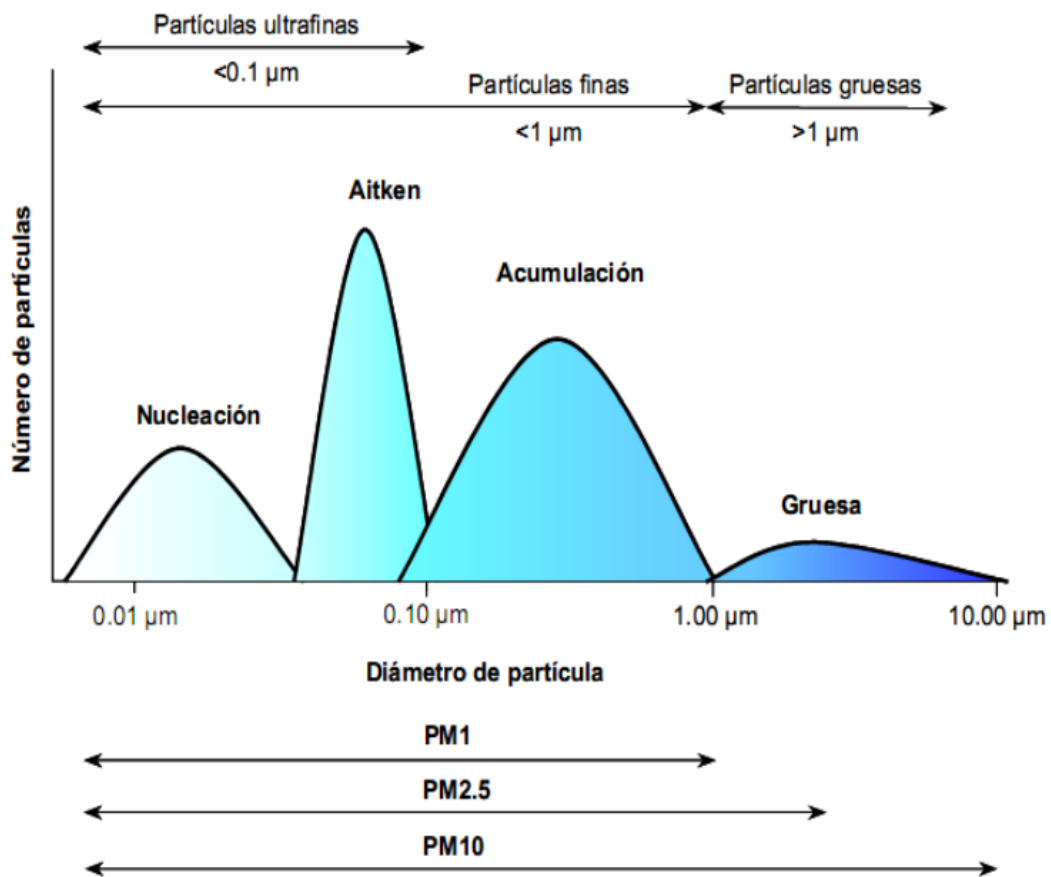


Figura 1.1. Distribuciones modales de tamaños de partículas (modificada de USEPA 2004)

Estimar el tamaño de las partículas atmosféricas puede ser complejo debido a la complejidad de sus diversas formas. Debido a que muchas propiedades del aerosol tales como el volumen, la masa y la velocidad dependen del diámetro, se han

establecido algunos parámetros de tamaño que describen las dimensiones de las partículas en la atmósfera (Kulkarni et al. 2011).

La enorme complejidad de las formas de las partículas atmosféricas ha hecho necesario definir un diámetro equivalente, que elimina la dependencia geométrica y favorece la relación con una propiedad física. Hay diferentes tipos de diámetros equivalentes, pero el más usado es el diámetro aerodinámico (Da), definido como el diámetro de una esfera con densidad unitaria (1 g/cm^3), que tiene la misma velocidad de sedimentación (en el aire) que la partícula en consideración.

Tomando en cuenta el tamaño de las partículas, los cuatro grupos de aerosol más importantes son:

a) Partículas ultrafinas, modo de nucleación

Partículas con tamaños menores a $0.02 \text{ }\mu\text{m}$. La mayor concentración en número de este modo de partículas se encuentra entre $0.005\text{-}0.015 \text{ }\mu\text{m}$. Se forman por precursores como los SOA, VOC, H_2SO_4 , NH_3 y vapor de agua. La vida media de estas partículas en la atmósfera es del orden de horas, ya que coagulan rápidamente con otras partículas o incrementan de tamaño por condensación. La nucleación se ve favorecida por descensos en la temperatura y/o incrementos en la humedad relativa (Kulmala et al. 2001; Seinfeld and Pandis 2006; Jacobson 2005).

b) Modo Aitken.

También consideradas como parte del grupo de las partículas ultrafinas debido a su tamaño que oscila desde unos cuantos nm hasta $0.1 \text{ }\mu\text{m}$, los núcleos modo Aitken tienen la peculiaridad de agregarse entre sí o a partículas más grandes, permitiendo formar un aerosol de mayor tamaño el cual posteriormente sufre un proceso de colisión y coalescencia, formando cúmulos más grandes que actúan como núcleos de condensación de nubes. La eliminación de estas partículas en la atmósfera se produce por el arrastre del agua debido a las lluvias (Seinfeld and Pandis 2006).

c) El modo de acumulación

Estas partículas también se denominan aerosol en modo fino y se forman principalmente por procesos de coagulación en la atmósfera, presentando una distribución final con tamaños entre 0.1 y 2 μm . El modo de acumulación incluye partículas de combustión y partículas de smog. Las partículas de smog se forman en la atmósfera por reacciones fotoquímicas. En este modo las partículas pueden tener origen natural o antropogénico (Seinfeld and Pandis 2006; Jacobson 2005).

d) Modo grueso

Las partículas en el modo grueso tienen tamaños $> 2.5 \mu\text{m}$. La mayoría son partículas formadas por la acción del viento sobre el suelo, que arrastra polvo y los suspende en el aire. También se conforma de partículas antropogénicas generadas mecánicamente, como las procedentes de procesos agrícolas y mineros. Debido a su gran tamaño, las partículas gruesas se depositan fácilmente o impactan en la superficie, por lo que su vida útil en la atmósfera es de solo unas pocas horas (Seinfeld and Pandis 2006; Jacobson 2005).

1.1.2 Clasificación de acuerdo con la morfología y composición.

La forma de la partícula puede afectar su superficie, área, comportamiento aerodinámico y propiedades ópticas, mientras que la composición química afecta el tipo de reacciones en la atmósfera, por ello, estos parámetros pueden ayudar a su clasificación, permitiendo identificarlas dentro de 6 principales grupos: el polvo mineral, ricas en S y K, sal marina, metálicas, cenizas suspendidas y el hollín (Buseck and Pósfai 1999). Diversos estudios de clasificación se han llevado a cabo, usando principalmente las técnicas de microscopía electrónica TEM y SEM acopladas con un detector de energía dispersa de rayos-X, T (EDX o EDS), por sus siglas en inglés). La principal limitación de la técnica EDX, es que no da información sobre el estado químico de los diferentes elementos o especies en el aerosol (Geng et al. 2010), sin embargo, permite conocer de manera rápida todos los elementos presentes. La mayoría del aerosol atmosférico, por lo general, consiste en una mezcla de diversos compuestos. El estado de mezcla (**Figura 1.2**), es decir, el modo de distribución de todos los componentes en las partículas, es una propiedad

importante de las partículas en la atmósfera. Se dice que una población de aerosol es una mezcla “externa” cuando las partículas presentan una composición química muy variada, lo cual indica, que en el proceso de formación participan diferentes fuentes. Si la mezcla es “interna”, las partículas con un determinado tamaño contienen una mezcla uniforme de componentes (Adachi and Buseck 2008).

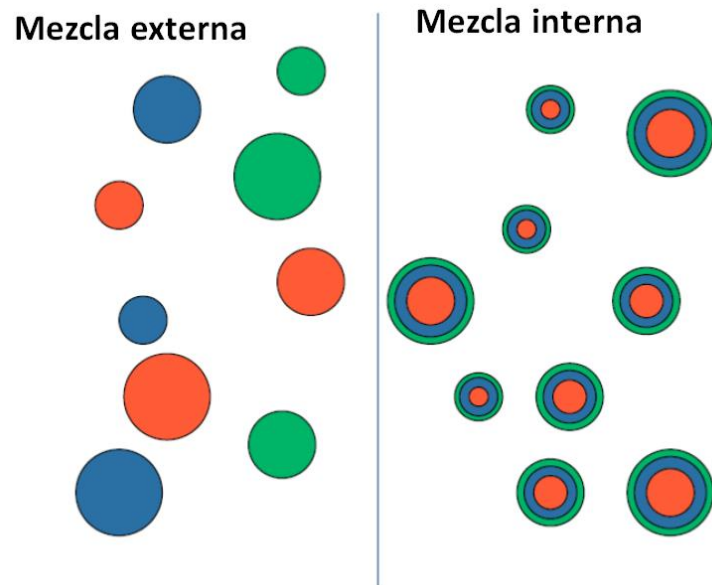


Figura 1.2 Ilustración de partículas con una mezcla interna y externa.

A continuación, se describen los 6 tipos de partículas que se han clasificado usando las técnicas SEM-EDX:

a) El polvo mineral

El polvo mineral es referido como un aerosol originado a partir de una mezcla de partículas minerales, y dado que sus fuentes principales son los desiertos, suelos rurales, áreas áridas y rocas erosionadas que consisten en cúmulos de minerales, es posible esperar que este polvo esté compuesto principalmente de Fe, Ca, Si y Al (Mahowald et al. 2014).

Debido a que el polvo suspendido en la tropósfera se origina en el suelo y principalmente en regiones áridas, la composición mineralógica de las partículas atmosféricas puede servir como un trazador para identificar la región de origen o la fracción erosionable del suelo (Buseck and Pósfai 1999; Mahowald et al. 2014).

Las técnicas TEM y la SEM, se pueden emplear para observar las formas irregulares de estas partículas minerales (**Figura 1.3**). Los tamaños de las partículas minerales son dominantes en modo grueso (diámetro > 2 μm) (Nousiainen 2009). La arcilla, el cuarzo y los feldespatos, con ciertas cantidades de calcita, dolomita y óxidos, en conjunto, constituyen el polvo mineral (Mahowald et al. 2014; Nousiainen 2009).

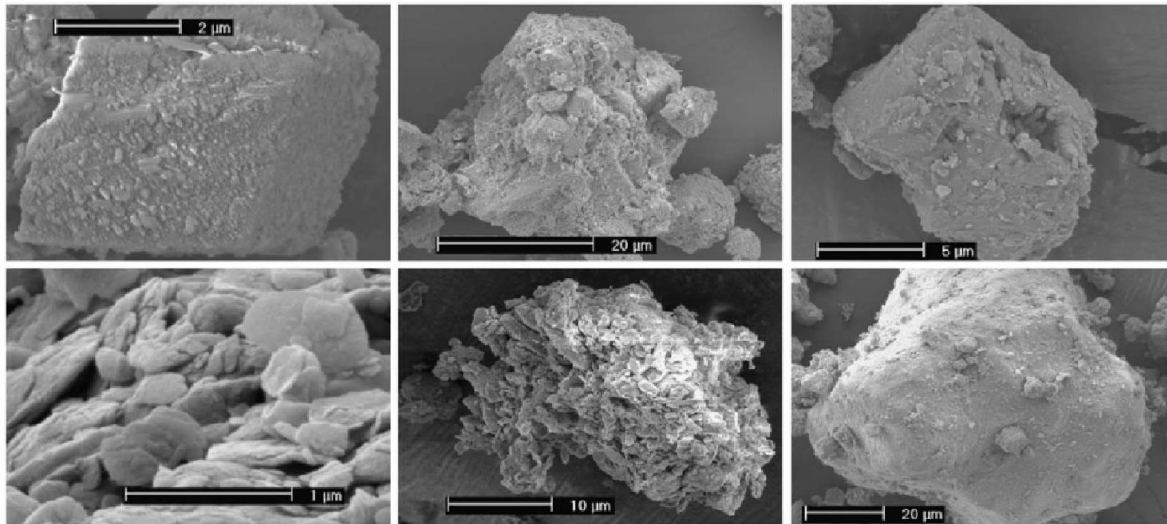


Figura 1.3 Imágenes SEM de partículas de polvo mineral encontradas en una muestra de suelo recolectada en el Sahara (Tomado de Nousiainen 2009).

b) Partículas ricas en K y S

El potasio es un elemento abundante en las partículas de aerosol emitidas por las plantas y sirven como trazadores para evidenciar la quema de biomasa (Adachi and Buseck 2008; Yokelson et al. 2009). Por otro lado, el azufre es un elemento que proviene principalmente de fuentes antropogénicas. Sin embargo, también es emitido por algunos volcanes en forma de SO_2 o incrustado en la ceniza volcánica (Campion et al. 2018; Grutter et al. 2008).

Las partículas ricas en K y S (**Figura 1.4**), muestran formas irregulares y además contienen, oxígeno y nitrógeno. Cuando estas partículas se exponen al fuerte haz de electrones del microscopio, pueden ser sublimadas. El espectro EDX de estas partículas siempre va acompañado de un pico intenso de carbono (Pósfai et al. 2004; Xu et al. 2017).

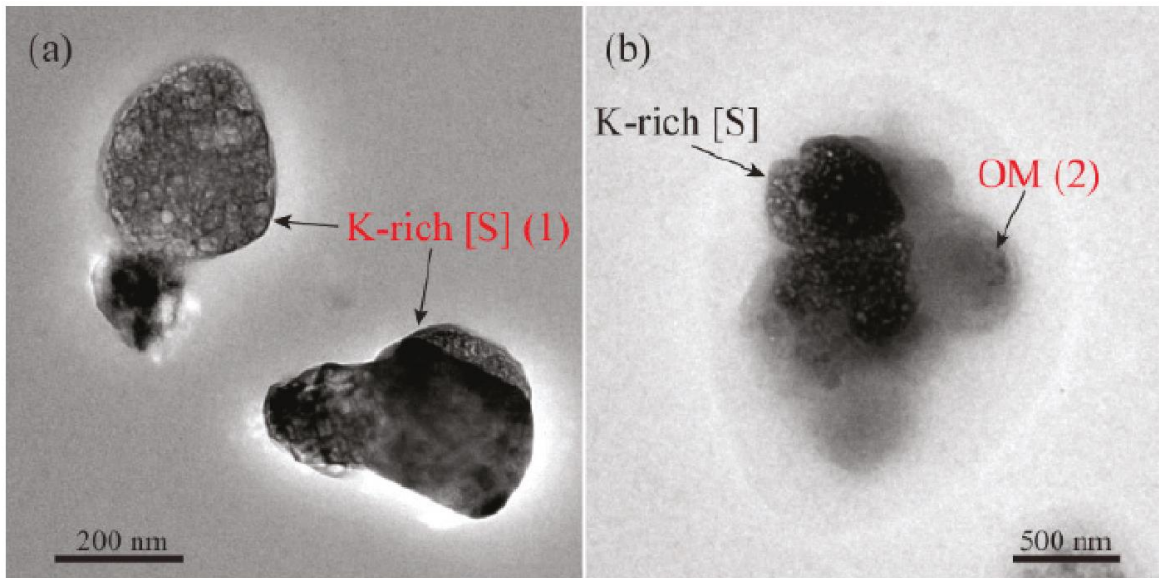


Figura 1.4 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de partículas ricas en K y S (Tomado de Xu et al. 2017).

c) Sal Marina

Las partículas de sal marina suspendidas en la atmósfera provienen de los océanos y es uno de los tipos de aerosol natural más ampliamente distribuidos. Las partículas de aerosol de sal marina se caracterizan por no absorber la luz, son altamente higroscópicas y son gruesas, lo cual permite que sean muy eficientes como núcleos de condensación, lo cual desemboca en la alteración de la reflectividad en nubes, su vida útil y el proceso de precipitación (Boucher 2015; Cooper et al. 2002).

Según el informe del IPCC (por su traducción como Grupo intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático), el flujo total de sal marina del océano a la atmósfera es de ~ 3300 Tg/año (Cooper et al. 2002).

El aerosol de sal marina se compone de partículas dominantes en las atmósferas costeras y árticas, en donde determinan el equilibrio radiativo. La sal marina (ver **Figura 1.5**), reacciona con contaminantes ácidos, que conducen a cambios en las propiedades físicas y químicas de su superficie, que a su vez alteran sus propiedades higroscópicas y ópticas (Cooper et al. 2002). Las imágenes TEM y los espectros EDX, se han utilizado para analizar la morfología, composición, tamaño y el estado de mezcla de las partículas individuales de sal (Cooper et al. 2002).

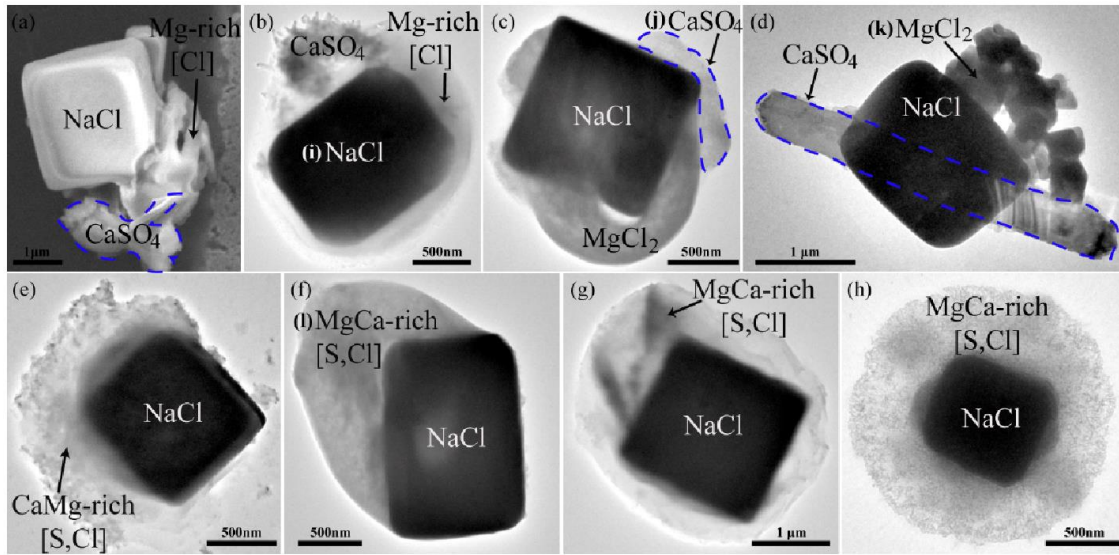


Figura 1.5: Morfología de diferentes partículas de sal: (a) imagen SEM, (b – h) imágenes TEM del NaCl (Tomado de Chi et al. 2015).

d) Partículas con metales

Los metales (M) traza o partículas ricas en M, se liberan a la atmósfera a través de procesos naturales y antropogénicos. Es importante medir los niveles de trazas de metales en la atmósfera, para entender sus implicaciones en el ciclo biogeoquímico global, sus impactos ambientales y en la salud (Jones and Gislason 2008; Kanakidou et al. 2018). Con algunas excepciones notables (por ejemplo, mercurio), la mayoría de los metales tienen baja volatilidad en condiciones ambientales y, por lo tanto, se encuentran predominantemente en la fase de partículas. El tamaño de las partículas puede influir en la toxicidad de un metal cuando estos son inhalados (Jones and Gislason 2008; Kanakidou et al. 2018).

El análisis de metales en partículas atmosféricas usando SEM, TEM y EDX permite la caracterización de partículas individuales superando las limitaciones de otras técnicas analíticas.

En los estudios con SEM y TEM las partículas metálicas se pueden identificar fácilmente debido a la morfología y al fuerte contraste (partículas redondas y oscuras) en la micrografía (Li et al. 2011). Generalmente, las concentraciones son

bajas y las partículas metálicas están introducidas (mezcla interna) dentro del aerosol (ver **Figura 1.6**).

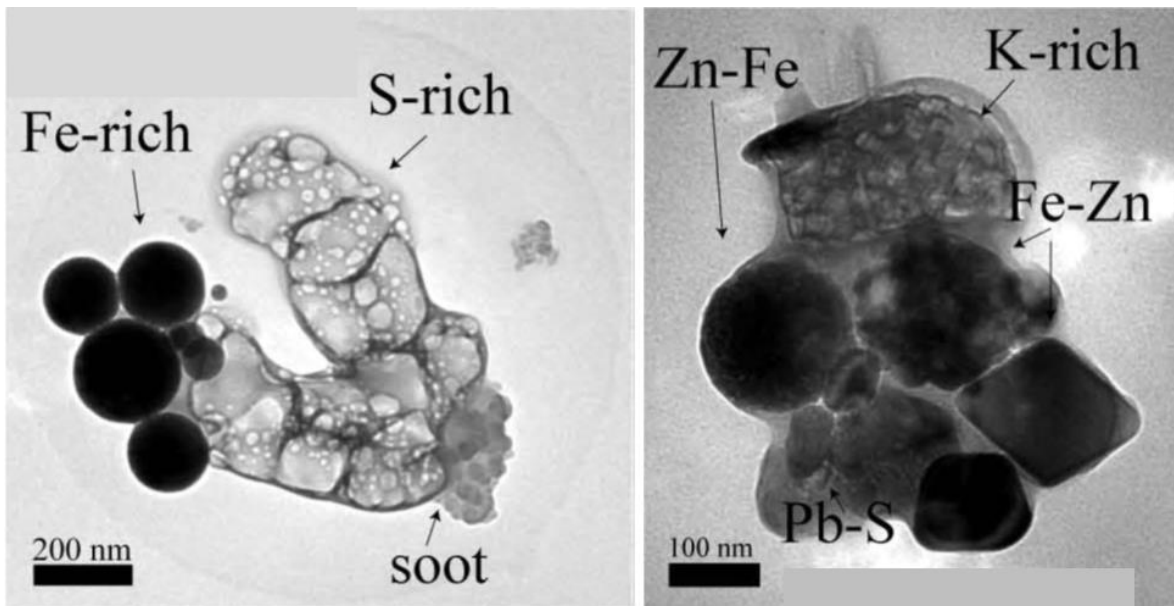


Figura 1.6. Imagen TEM de partículas atmosféricas con inclusiones metálicas (Tomado y modificado de Li et al. 2011).

e) Ceniza volcánica

La ceniza volcánica consiste en fragmentos de roca, minerales y vidrio volcánico, creados durante las erupciones volcánicas (Campion et al. 2018; Horwell and Baxter 2006). Son partículas grandes que miden cientos de micras. El término ceniza volcánica a menudo también se usa libremente para referirse a todos los productos de erupción explosiva, incluidas las partículas de más de 2 μm . La ceniza volcánica se forma durante erupciones volcánicas explosivas cuando los gases disueltos en el magma se expanden y escapan violentamente a la atmósfera. La fuerza de los gases destruye el magma y lo impulsa a la atmósfera, donde se solidifica en fragmentos de roca volcánica y vidrio (Horwell and Baxter 2006). La ceniza también se produce cuando el magma entra en contacto con el agua durante las erupciones (ver **Figura 1.7**), lo que hace que el agua se convierta explosivamente en vapor y se rompa el magma. Una vez en el aire, las cenizas son transportadas por el viento a miles de kilómetros de distancia (Campion et al. 2018; Horwell and Baxter 2006).

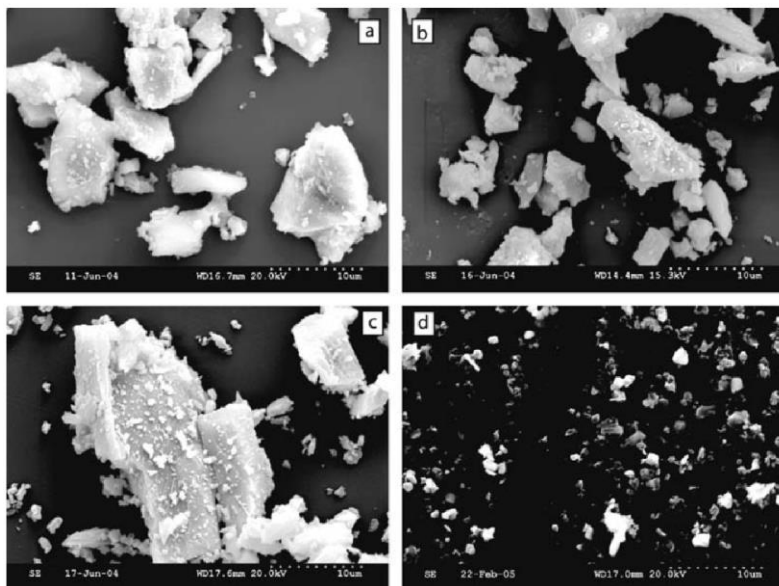


Figura 1.7 Imágenes SEM de la ceniza volcánica de cuatro diferentes erupciones a) Cerro Negro (1995); b) el monte Santa Helena (1980); c) Sakurajima (1994) y d) Vesubio (año 79 d. c) (Tomado de Horwell and Baxter 2006).

f) Hollín

El hollín es un conglomerado de partículas diminutas de carbono resultantes de la combustión incompleta de hidrocarburos y otros materiales orgánicos como la biomasa (Carabali et al. 2016; Pósfai et al. 2004).

El hollín cuenta con diversas fuentes, y todas son el resultado de alguna forma de pirólisis. Para generar hollín se queman combustibles fósiles en los motores de combustión interna, calderas de plantas de energía, calderas de barcos y en la incineración de residuos domésticos, forestales etc.

Por otro lado, el hollín se caracteriza por la presencia de partículas muy pequeñas (submicrométricas) y, en consecuencia, son agregados nanométricos con una gran área superficial (**Figura 1.8**). En la mayoría de los casos, el hollín está recubierto con sulfatos y otros materiales que se condensan sobre su superficie (Carabali et al. 2016; Pósfai et al. 2004; Pósfai and Buseck 2010).

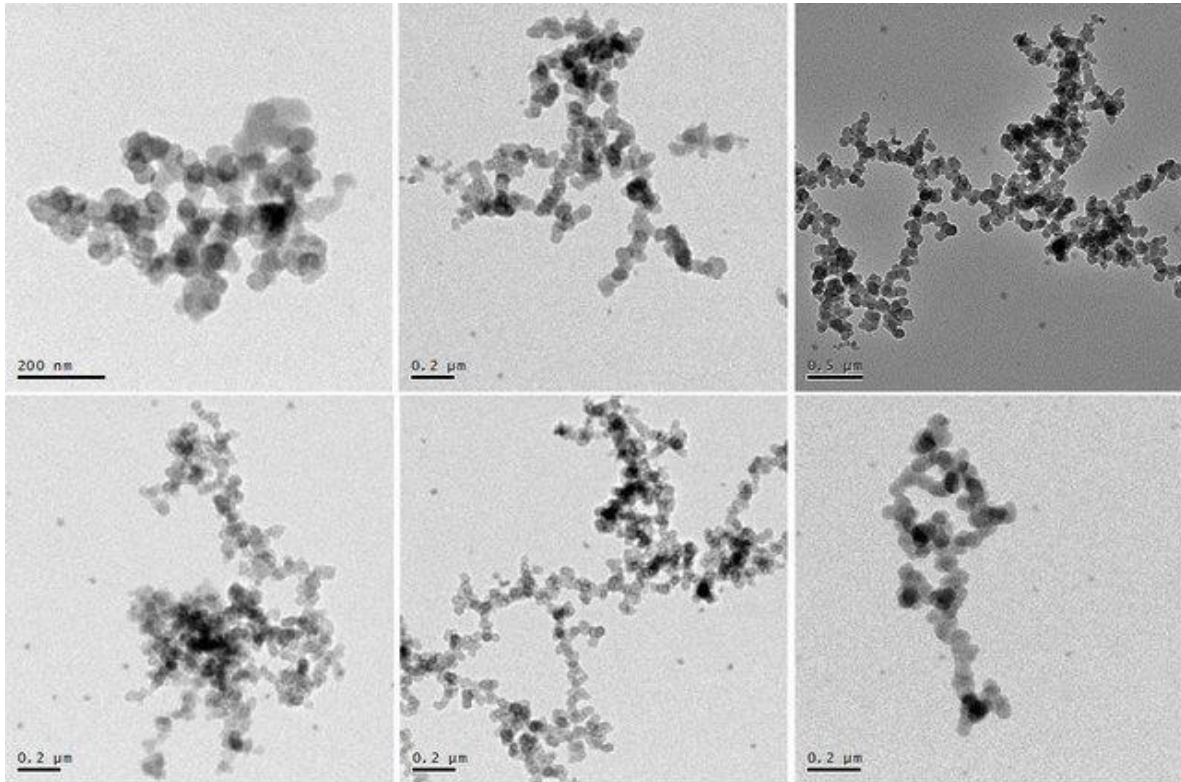


Figura 1.8 Partículas de hollín emitidas por la quema de biomasa (Tomado de Carabali et al. 2016).

1.1.3 Efecto del aerosol atmosférico sobre la atmósfera

El aerosol atmosférico también influye considerablemente en el clima de la Tierra, afectando el balance radiativo terrestre mediante la dispersión y la absorción de la radiación solar. A este fenómeno se le denomina el efecto directo del aerosol (Seinfeld and Pandis 2006).

En el proceso de dispersión, un haz de radiación incidente sobre una partícula es reemitido en diferentes direcciones con diferentes intensidades. La dispersión puede ocurrir la reflexión, refracción o difracción del haz de radiación como se describe en la **Figura 1.9**. En el proceso de absorción, las partículas atmosféricas atenúan la radiación incidente. La radiación absorbida por las partículas aumenta su temperatura interna y puede favorecer a la iniciación de reacciones químicas (Boucher et al. 2013; Seinfeld and Pandis 2006).

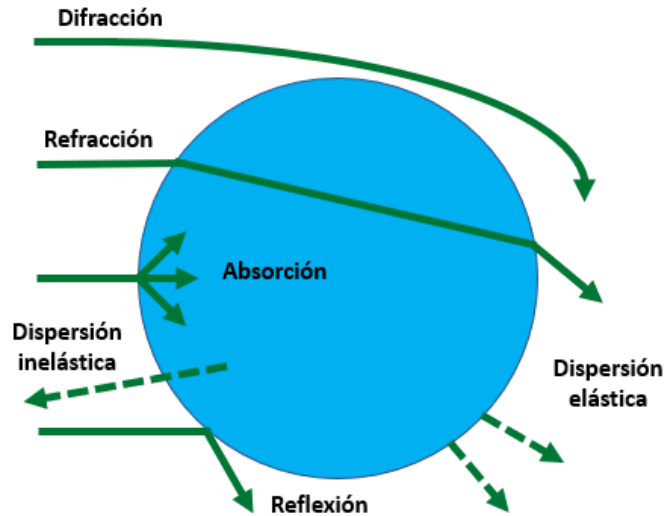


Figura 1.9 Modos de interacción de la luz con una partícula de aerosol (modificada de Seinfeld and Pandis 2006).

1.1.4 Interacciones aerosol-nube

Por otro lado, las partículas atmosféricas pueden actuar como núcleos de condensación de nubes (Condensación de agua en la superficie de las partículas), afectando las propiedades microfísicas de las nubes (**Figura 1.10**). Estos cambios también afectan las propiedades radiativas y sus tiempos de vida media (Boucher et al. 2013; Seinfeld and Pandis 2006).

Por lo tanto, una alta concentración de partículas conduce a nubes con un alto número de gotas de agua, las cuales tienen un menor tamaño que aquellas gotas en nubes limpias. Estas nubes son altamente reflejantes (es decir, tienen un albedo más alto) y, por consiguiente, inducen a un forzamiento radiativo negativo. En el efecto indirecto, las partículas de aerosol también afectan el tiempo de vida útil de las nubes (Boucher et al. 2013; Seinfeld and Pandis 2006).

En el caso de las áreas urbanas, se producen grandes cantidades de gases y partículas atmosféricas con una composición compleja, cuyas características dependen de una variedad de factores, que incluyen la densidad de población, el consumo de energía, los procesos industriales y los modos de transporte (Raga et al. 2001).

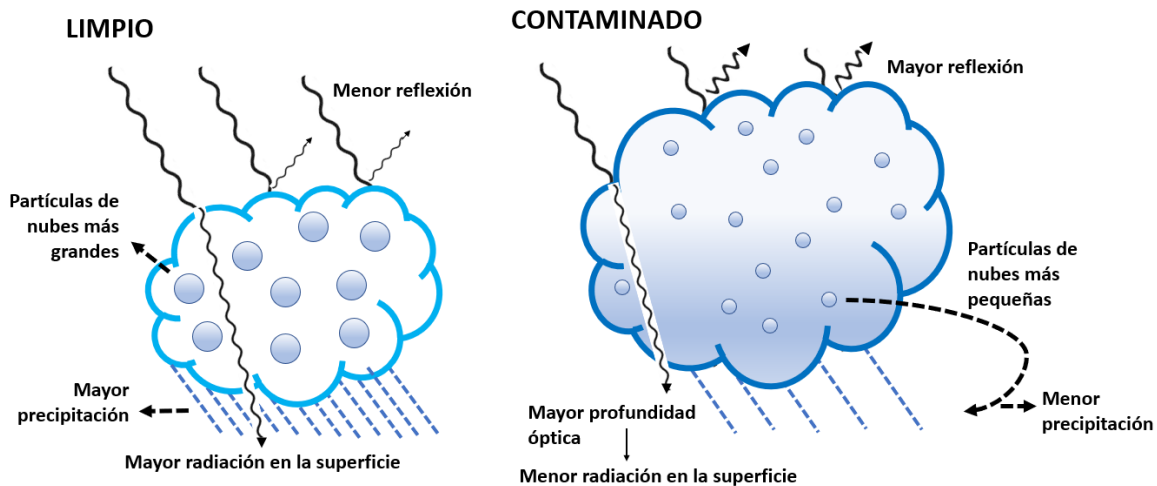


Figura 1.10 Efecto indirecto de las partículas atmosféricas actuando como núcleos de condensación (modificada de Palacios y Baró 2014)

1.2 Descripción de la Atmósfera

La Tierra es el único planeta del sistema solar con una atmósfera que puede sostener la vida. La capa de gases no sólo contiene el aire que respiramos, sino que también nos protege de las ráfagas de calor y radiación que emana del sol. La atmósfera que rodea al planeta tiene un grosor de aproximadamente 300 millas (480 kilómetros) y está dividida en varios estratos o capas concéntricas, como se muestra en la **Figura 1.11**. Alrededor del 99% de la masa atmosférica total se concentra en las primeras 20 millas (32 km) sobre la superficie de la Tierra (Skinner and Murck 2011).

La atmósfera está compuesta principalmente por oxígeno, nitrógeno y argón. Sin embargo, los componentes restantes son de gran valor para la vida en la Tierra, ya que funcionan como almacenadores de calor y ayudan a protegernos del paso de la radiación UV. (Skinner and Murck 2011).

Estructura de la atmósfera:

- a) Tropósfera: Se ubica desde la superficie hasta los 12 km. Contiene el 75% de los gases en la atmósfera. Es la capa donde vivimos y donde ocurren los procesos físicos que producen el clima del planeta. A medida que aumenta la altura, la temperatura disminuye. La temperatura cae aproximadamente 6.5 grados Celsius por cada kilómetro sobre la superficie de la tierra (Seinfeld and Pandis 2006; Skinner and Murck 2011).

- b) Estratósfera: Se encuentra desde los 12 a 50 km. Esta capa contiene la capa de ozono, que actúa como un escudo en la superficie de la tierra. El Ozono absorbe la radiación ultravioleta del sol. Esto provoca un aumento de la temperatura en la parte superior de la capa (Seinfeld and Pandis 2006; Skinner and Murck 2011).

- c) Mesósfera: Ubicada entre los 50 y 80 km, es la capa que protege a la tierra de los meteoritos. Esta es la región más fría de la atmósfera, en esta capa la temperatura cae hasta aproximadamente -100 grados Celsius (Seinfeld and Pandis 2006; Skinner and Murck 2011).

- d) Termósfera: Está ubicada sobre los 80 km y es la capa donde la radiación ultravioleta se convierte en calor. Debido a lo anterior, la temperatura en la termósfera es muy alta, alcanzando los 2000 grados Celsius o más. Está formada por la ionósfera y la exósfera. La ionósfera se extiende desde los 80 a 550 km. En esta zona, las partículas de gas absorben la radiación ultravioleta y los rayos-X del sol. Por otro lado, la exósfera se extiende desde unos 550 km hasta miles de kilómetros. En esta capa el aire es muy delgado y es donde los satélites orbitan la tierra (Seinfeld and Pandis 2006; Skinner and Murck 2011).



Figura 1.11 Estructura de la atmósfera (extraída y modificada de Nature Hidden 2019)

1.2.1 Capa de mezclado atmosférica

La capa de mezclado atmosférica, simplemente capa de mezclado (CM) o también conocida como “capa límite”, se define como la parte más baja de la tropósfera que está directamente influenciada por la presencia de la superficie de la tierra y responde al forzamiento (calentamiento) de la superficie dentro de una escala de tiempo de aproximadamente una hora o menos (ver **Figura 1.12**) (Baumgardner et al. 2009; Skinner and Murck 2011).

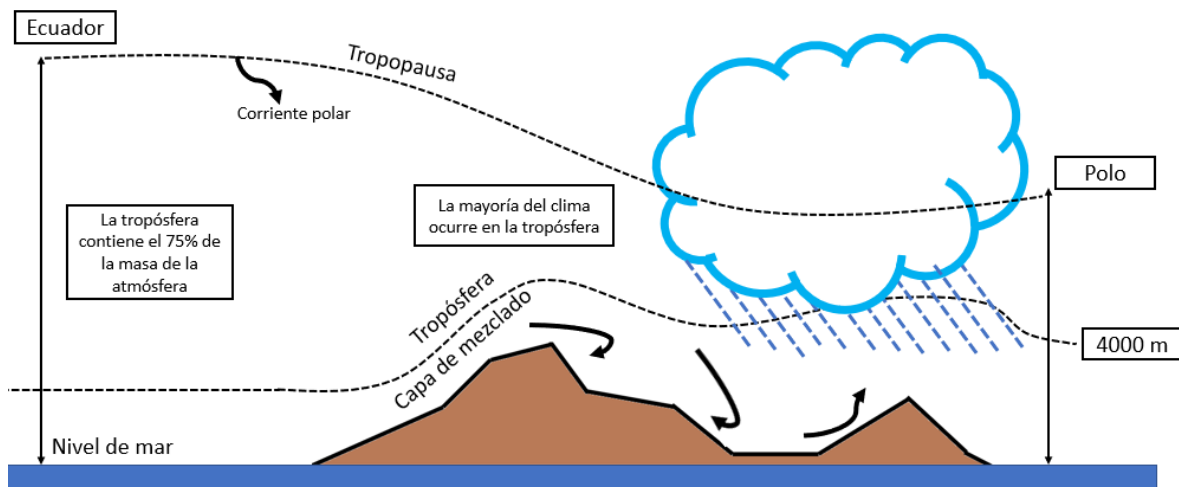


Figura 1.12 Descripción de la CM (modificada de Marín León 2018)

La variación en el volumen de la CM, juega un papel crítico en la dispersión de contaminantes ya que la mayoría de los contaminantes se emiten o se forman allí.

La profundidad de la CM puede variar de cientos de metros a unos pocos kilómetros. Sobre los océanos, su profundidad varía en el espacio y el tiempo de forma lenta, debido a los pequeños cambios en la temperatura del agua del océano (Baumgardner et al. 2009; Skinner and Murck 2011)

La profundidad de la CM varía dramáticamente sobre la tierra. Durante el día, se generan turbulencias en los primeros 2 km (cercanos a la superficie), debido al calentamiento de la superficie por la radiación de onda corta. La turbulencia tiende a mezclar calor, humedad y contaminantes de manera uniforme en la CM (North et al. 2014; Skinner and Murck 2011).

En el caso particular de la Ciudad de México (CDMX), está registrado que la CM sobrepasa los 4000 msnm alrededor de las 11:00 o 12:00 hrs del día, mientras que al llegar las 20:00 hrs comienza a descender hasta estar por debajo de la altura del Observatorio Atmosférico Alzomoni (OAA) (horario de verano), permitiéndonos estar prácticamente situados en tropósfera libre (Baumgardner et al. 2009).

1.3 Efecto del aerosol en zonas urbanas

Estos contaminantes afectan la salud pública, dañan la agricultura y alteran el clima. Se han realizado muchos estudios a lo largo de los años para identificar las principales fuentes que causan este problema. Los primeros estudios de contaminantes urbanos se realizaron en grandes ciudades de Estados Unidos y Europa, en donde, de acuerdo con los resultados, se implementaron regulaciones para restringir la emisión de contaminantes (Jacobson 2005). Las "megaciudades" en los países en vía de desarrollo se diferencian de las áreas urbanas de Estados Unidos y Europa, por las regulaciones menos estrictas que permiten la producción de niveles más altos de gases y aerosol (posiblemente más tóxicos) (Jacobson 2005).

Una gran fracción de las megaciudades fuera de Europa y de Estados Unidos se encuentran en latitudes subtropicales y tropicales donde la meteorología y la química son bastante diferentes que en las latitudes medias (Molina et al. 2010; Jacobson 2005). La irradiancia solar es más alta, los vientos son más ligeros y los procesos de eliminación difieren (Cahill et al. 1996). Entre las principales zonas urbanas ubicadas en regiones tropicales (América Latina) que crecen de control y que presentan serios problemas de contaminación atmosférica son Sao Paulo (Brasil), Bogotá (Colombia) y Santiago de Chile (Chile), las cuales presentan problemas de contaminación atmosférica similares a los que ocurren en la CDMX (Cahill et al. 1996; Kretzschmar 1994; Raga et al. 2001).

1.3.1 Calidad del aire en la CDMX

En 1992, la Organización de las Naciones Unidas (ONU) describió la atmósfera de la CDMX como una de las más contaminadas del planeta, una reputación que México ha estado trabajando duro para mejorar. Sin embargo, a pesar de más de una década de medidas estrictas para controlar los contaminantes emitidos, una densa capa de aerosol se forma en la atmósfera de la CDMX durante la mayoría de días, oscureciendo las montañas nevadas circundantes y poniendo en peligro la salud de sus habitantes (Cahill et al. 1996; Kretzschmar 1994; Raga et al. 2001).

Muchos factores han contribuido a esta situación: el crecimiento industrial, un auge de la población (de tres millones en 1950 a unos 20 millones en la actualidad) y la proliferación de vehículos. Más de 3,5 millones de vehículos, el 30% de ellos con más de 20 años, ahora recorren las calles de la ciudad (Raga et al. 2001).

La baja calidad del aire en la CDMX no solo se origina por las emisiones de gases y aerosol provenientes de actividades antrópicas, también se ve favorecida por las condiciones meteorológicas que allí se generan, debido a la presencia de montañas y cerros de alturas elevadas que la convierten en una cuenca (Molina et al. 2010; Whiteman et al. 2000).

La CDMX es una megaciudad tropical, que, a diferencia de muchas, su problema de contaminación se ha estudiado durante más de 4 décadas (Molina et al. 2010; Raga et al. 2001). En los últimos años, se han reportado en la literatura muchos estudios en donde se ha caracterizado el aerosol atmosférico y se ha realizado inventarios de emisiones (Molina et al. 2010). De estos estudios, se puede entender un poco sobre procesos físicos que rigen la formación y evolución de los contaminantes más dañinos para el medio ambiente.

Debido a que las poblaciones en las grandes ciudades continúan aumentando sin control, se estima que, en el futuro, la contaminación producida aumentará sustancialmente hasta convertirse en un problema difícil de resolver. Según estudios de las Naciones Unidas (Molina et al. 2010; Raga et al. 2001), más del 50% de la población mundial reside en áreas urbanas con un aumento esperado del 15-20% en los próximos 30 años. Debido a lo anterior, estudios completos como los que se han llevado a cabo en la CDMX, por ejemplo, la campaña MILAGRO (por su traducción, Iniciativa de megaciudades: observaciones de investigación local y global) en el 2006 (Molina et al. 2010), proporcionan información valiosa que se podrían extrapolar para entender los problemas atmosféricos en otras megaciudades.

1.3.1.1 Principales contaminantes en la CDMX

En la CDMX, el tema de la contaminación está asociada directamente a las emisiones antropogénicas, siendo los SOA y las partículas de hollín las más abundantes (Carabali et al. 2012, 2017; Molina et al. 2010). Como se mencionó anteriormente, las regiones urbanas se ven severamente afectadas debido al incremento poblacional, siendo que los recursos que se utilizan para actividades cotidianas como el desplazamiento y la cocción de alimentos, producen incrementos considerables en la concentración de $PM_{2.5}$ y PM_{10} (Molina et al. 2010). Sin embargo, también existen sustancias de gran interés que debido a sus efectos sobre la salud que también son contabilizadas a través del índice metropolitano de la

calidad del aire (IMECA), para posteriormente determinar si la calidad del aire en el valle de México permite realizar actividades al aire libre con normalidad:

- a) Ozono: Se produce como resultado de las reacciones fotoquímicas entre óxidos de nitrógeno y algunos compuestos orgánicos. Puede causar severas afectaciones a personas con enfermedades cardiovasculares y respiratorias, está directamente relacionado con problemas en la salud reproductiva y muerte prematura (USEPA 2004).
- b) Dióxido de azufre: Se produce a causa de la combustión de combustibles fósiles y es causante de producir dificultades respiratorias (EPA 2015).
- c) Dióxido de nitrógeno: Se deriva de los procesos de combustión y es el precursor principal de la formación del ozono. La acumulación de NO_2 , constituye un riesgo para la salud respiratoria y puede llegar a alterar la capacidad de respuesta en las células en el proceso inflamatorio (USEPA 2004).
- d) Monóxido de carbono: Es el gas más emitido por vehículos, debido a que su formación deriva de combustiones incompletas. Este gas afecta al sistema circulatorio, al combinarse con la hemoglobina, reduce los niveles de oxígeno en la sangre (US Environmental Protection Agency 2016).
- e) Plomo: Es uno de los metales más pesados y distribuidos no uniformemente en el planeta, es por ello que es muy variado el riesgo de exposición. La ingesta prevé un 10% de absorción mientras que la vía respiratoria presenta hasta 40% de absorción. Es capaz de afectar directamente el sistema nervioso central (Cho et al. 2011).

1.3.1.2 Contexto actual de la CDMX

La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), se encuentra en el centro de la República Mexicana con una elevación promedio de 2200 m sobre el nivel del mar. Está rodeada de montañas que exceden los 1000 m de altura excepto en el norte de la ciudad. En el sureste se encuentra el volcán Popocatepetl con una altura de 5465 m. La ubicación subtropical y la alta elevación de la ciudad crean un ambiente de alta radiación (Raga et al. 2001), lo cual sumado a la formación de capas límites estables a bajas alturas durante la noche, favorecen la aparición de eventos con elevadas concentraciones de ozono y de partículas en ciertos períodos del año (Molina et al. 2010; Raga et al. 2001; Whiteman et al. 2000).

Los problemas de contaminación en la CDMX han sido estudiados por más de 40 años. Se han realizado muchas campañas de medición, de las cuales se han generado diversas publicaciones en donde se describen nuevas técnicas para tratar de estimar las concentraciones de gases y partículas. Estudios demuestran que hay variaciones en la concentración de partículas de aerosol y contaminantes gaseosos como SO₂ y CO, los cuales presentan dos picos máximos en horas de alto tránsito vehicular (mañana y mediodía) (Molina et al. 2010; Vega et al. 2011). Ese comportamiento del SO₂ y CO es originado por las actividades humanas y las condiciones micrometeorológicas de la ciudad.

Desde hace 20 años se han venido planeando y ejecutando estrategias de control en la CDMX con el fin de reducir los problemas de contaminación atmosférica. En el año de 1986 se creó la Red de Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA), la cual empezó con mediciones de la concentración de gases. Actualmente, esta red cuenta con 32 estaciones que miden CO, O₃, NO_x, SO₂, PM_{2.5}, PM₁₀, temperatura, humedad relativa y velocidad del viento (Molina et al. 2010; Raga et al. 2001).

Todas las medidas de mitigación que se han venido realizando en la CDMX han permitido la reducción en la concentración de partículas y algunos gases peligrosos para la salud. En la **Tabla 1.1** se resumen las medidas más importantes que se

establecieron desde 1986 hasta antes de la realización de la campaña de mediciones denominada MILAGRO (Molina et al. 2010; Raga et al. 2001).

Tabla 1.1 Algunas medidas que se han tomado para la mitigación de contaminantes atmosféricos (Raga et al. 2001).

Año	Medida tomada
1986	Creación de la RAMA
1987	PEMEX inicia programa para remover plomo de gasolina
1988 -89	ONG de científicos crea el programa "Hoy no circula"
1990	El gobierno de la ciudad reconoce oficialmente que hay un problema de contaminación ambiental. Lanza una serie de fuertes medidas de mitigación.
1991	Salen de circulación camiones antiguos.

La campaña MILAGRO que se llevó a cabo en la ZMVM y dos sitios periféricos durante el mes de marzo del año 2006, se diseñó para hacer mediciones atmosféricas siguiendo la pluma de contaminación urbana originada en la CDMX. Su objetivo fue estudiar la evolución de las propiedades físicas y químicas de gases y partículas de aerosol durante su transporte a escala global (Molina et al. 2010).

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Estudiar la morfología y la composición química de las partículas atmosféricas muestreadas en el OAA.

2.2 Objetivos específicos

- Muestrear partículas atmosféricas antropogénicas y volcánicas con $D_a < 1 \mu\text{m}$.
- Obtener micrografías TEM de partículas atmosféricas con $D_a < 1 \mu\text{m}$.

- Medir la composición elemental de las partículas con los espectros EDX
- Comparar los resultados obtenidos en Alzomoni con mediciones realizadas en la CDMX.

2.3 Hipótesis

A través del uso del TEM, se espera evidenciar las diferencias morfológicas y químicas del material particulado generado tanto en la ZMVM como el originado en los alrededores del OAA. Adicionalmente, considerando la importante producción de partículas antropogénicas provenientes de la CDMX, se espera evidenciar su presencia a 4000 msnm. No obstante, dada la cercanía con el volcán y las características del suelo que rodean el observatorio atmosférico Alzomoni, se infiere que la influencia del material particulado de origen natural, específicamente ceniza volcánica, podría ser más abundante en comparación con las emisiones antropogénicas a estas alturas. Sin embargo, se piensa que las emisiones antropogénicas en el OAA pueden ser significativas, debido a la altura máxima que puede alcanzar la CM durante la temporada seca, transportando partículas desde la superficie (a nivel de la ZMVM) hasta 4000 msnm.

Así mismo, se cree que las partículas de aerosol generadas por las quemas de biomasa serán significativas, debido al alto número de incendios que se presentan durante la primavera, temporada en la que se realizó el muestreo.

Finalmente, se piensa que se puede hacer una clasificación de las partículas de acuerdo a su origen y principales fuentes de emisión estudiando su morfología y composición química usando las técnicas SEM/TEM/EDX.

2.4 Motivación y justificación

La principal motivación para desarrollar esta tesis es la posibilidad de evidenciar el material particulado de origen antropogénico a 4000 msnm.

Al estar contenida en una cuenca formada por sistemas montañosos circundantes que superan los 5500 metros de altura (Fenn 2002) y con una población que rebasa los 21 millones de personas (Solís 2018), la ZMVM tiene un severo problema de contaminación que se ha estudiado desde hace varias décadas (ver **Sección 1.3.1**). Sin embargo, hasta la fecha, no existe un estudio similar en donde se aborde la morfología y la composición elemental de las partículas de aerosol en el OAA.

Es importante mencionar, que la parte experimental de esta tesis se realizó de manera simultánea con los estudios de partículas de nucleación de hielo, los cuales son desarrollados por el grupo de investigación de Interacción Micro y Mesoescala del CCA, quienes financiaron parcialmente este trabajo. Con los estudios generados por este equipo de investigación y los resultados obtenidos en esta tesis, se pretende conocer la influencia del aerosol atmosférico en la generación de nubes sobre la ZMVM. Todo lo anterior permitirá saber si las emisiones antropogénicas pueden modificar los patrones de lluvias en el centro de México.

3. Metodología

3.1. Sitio de muestreo, OAA

La UNAM, en colaboración con el Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA), pusieron en marcha el OAA de la RUOA (Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos), con el objetivo de impulsar la investigación relacionada con las ciencias atmosféricas en el país (ver **Figura 3.1**).



Figura 3.1 Ubicación del Observatorio Atmosférico Altzomoni

El OAA está situado en una posición estratégica, dada su cercanía con el volcán Popocatepetl y el Iztaccíhuatl. Su ubicación permite el monitoreo de las emisiones volcánicas y también la medición de parámetros meteorológicos y diversos contaminantes atmosféricos (CO_2 y CH_4 , O_3) que impactan la calidad del aire regional. Adicionalmente, la ubicación del sitio permite estudiar el transporte de contaminantes atmosféricos, estudiar ciertos tipos de nubes y analizar las características químicas de la lluvia en esa región (Peralta et al. 2016).

El OAA fue construido sobre el cerro Altzomoni, ubicado a ~ 3985 msnm, al sur de la CDMX, a una distancia aproximada de 60 Km (19.1187°N , 98.6552°W) (ruoa.unam.mx). Gracias a esta altura, se pudieron aprovechar estas características geográficas para el muestreo de partículas atmosféricas. Retomando las características y propiedades de la CM descritas en la **Sección 1.2.1**, se pudieron

capturar los contaminantes en dos periodos diferentes: Cuando se expande la CM (11:00-17:00 hrs) y en condiciones fuera de la tropósfera libre (TL) (00:00-05:00 hrs) (Baumgardner et al. 2009).

Cuando se está en presencia de la CM, se pueden medir los contaminantes atmosféricos, que inicialmente son emitidos en la superficie (zonas urbanas circundantes: CDMX, Puebla y Edo de México) y que posteriormente pueden ser transportados a alturas superiores mediante procesos de convección. Cuando se comprime la CM, se puede medir el aerosol que es transportado en la TL. A una altura de ~4000 msnm ocurre el transporte de masas de aire que pueden favorecer el transporte regional de contaminantes (Baumgardner et al. 2009).

3.2 Descripción del clima en el centro de México

Existen interacciones entre los vientos regionales y a gran escala que determinan el tipo de clima característico de la ciudad, el anticiclónico, que se manifiesta por dos corrientes regionales a gran escala (Molina et al. 2010; Whiteman et al. 2000). Mientras los vientos originarios del oeste se caracterizan por ser secos la mayor parte del tiempo y barren la superficie de México durante el invierno y la primavera (Molina et al. 2010; Whiteman et al. 2000). Las corrientes provenientes del noreste son húmedas y producen lluvias desde mayo hasta octubre. De acuerdo con la clasificación del clima de Köppen (1923), el clima del Valle de México es semiárido en la zona norte y central. Mientras que en la zona abarcada desde el sur hasta el oeste, es común encontrar un clima subhúmedo la mayor parte del tiempo (Hernández Cerda et al. 2018; Molina et al. 2010; Whiteman et al. 2000; Fenn 2002).

La temporada seca: abarca desde febrero hasta abril, dependiendo de las condiciones esta se puede extender hasta mayo o julio (Molina et al. 2010; Whiteman et al. 2000; Fenn 2002). Los vientos son turbulentos y están directamente asociados con la primera manifestación de actividad convectiva. La alta actividad de los vientos, favorecen la erosión de los suelos secos, generando fuertes tormentas de polvo (Hernández Cerda et al. 2018).

Temporada húmeda: Son los meses en donde empiezan las lluvias, debido a la llegada de las corrientes húmedas provenientes del este. Las lluvias inician en mayo y terminan en octubre (Molina et al. 2010; Whiteman et al. 2000; Fenn 2002).

Temporada fría: abarca de noviembre a abril y se caracteriza por ser un periodo frío y seco. Todo esto se debe a la llegada de masas de aire polares provenientes de Norteamérica. Estas corrientes de aire polares entran al territorio causando descensos en la temperatura, reducción de las lluvias y ocasionalmente favorecen la formación de nieve en las montañas más altas del sur de la ciudad (Hernández Cerda et al. 2018; Molina et al. 2010; Fenn 2002).

3.3 Muestreo y equipos

3.3.1. Impactador en cascada MOUDI

Para la obtención de las partículas atmosféricas, se usó un impactador de cascada *Micro Orifice Uniform Deposit Impactor* (MOUDI, por sus siglas en inglés) de 8 etapas (**Tabla 3.1**) MSP modelo 100R. Aunque todas las etapas del MOUDI (ver **Figura 3.2**) fueron cubiertas con las láminas de vidrio o cubreobjetos de 22 x 22 mm, solo en las etapas 5 y 6 se colocaron rejillas de microscopía TEM (Gilder de Ted Pella, LF-200-Cu), con el fin de coleccionar partículas con diámetros aerodinámicos $d_{a=}$, 1.0 y 0.56 μm , respectivamente.



Figura 3.2 Fotografía del MOUDI armado

Como lo indica su nombre, las rejillas TEM son pequeñas mallas circulares de cobre con un diámetro de ~ 3.05 mm, un grosor de 35 μm y 200 orificios. Estas rejillas están recubiertas con una película delgada de polímero de carbono. Las rejillas TEM se fijaron directamente sobre láminas rectangulares de vidrio. En el presente estudio, se hizo énfasis en las partículas coleccionadas en la quinta etapa de MOUDI (partículas de diámetro 0.18 μm a 0.56 μm), debido a la importancia que tiene este material en la formación de nubes. Después de cada muestreo, las rejillas de

microscopía se extrajeron del MOUDI y se guardaron para su posterior análisis con el microscopio TEM.

Es importante mencionar que el MOUDI cuenta con dos manómetros integrados que permiten regular el flujo del aire que succiona. El MOUDI es único, ya que a diferencia de los impactadores habituales, es capaz de coleccionar partículas tan pequeñas con un D_{50} de $0.056 \mu\text{m}$ en condiciones de presión de 30 L/min (Marple et al. 1991).

Antes de usar el MOUDI, este fue sometido a un proceso de calibración, en donde se verificó que el flujo del aire que succiona el instrumento fue de 30 L/min . Todo el sistema del MOUDI (con las rejillas TEM) se colocó en el techo del OAA. Para cada muestreo se empleó un tiempo de 5 horas, para garantizar que las rejillas TEM no se saturan de partículas. Los muestreos se realizaron en los periodos descritos anteriormente:

- Con la presencia de la CM (11:00 hrs y hasta las 17:00 hrs)
- Condiciones de TL noche/madrugada (00:00 am hasta las 5:00 hrs).

El funcionamiento del MOUDI es similar al que usan los impactadores habituales, en donde el aire succionado que contiene partículas pasa a través de los diferentes orificios de las etapas. El aire fluye por todo el equipo como si fuera una cascada y su velocidad cambia en las diferentes etapas. Estos cambios de velocidad y de presión, favorecen la selección de partículas con diferentes tamaños de acuerdo con la ley de Stokes (Kulkarni et al. 2011). Entonces, aquellas partículas cuyo diámetro es mayor que el tamaño de corte nominal de la etapa (Tabla 3.1), no puede seguir las líneas de flujo y son colectadas en la superficie de impacto. Las partículas pequeñas en el flujo de aire se desplazan con poca inercia y pueden seguir las líneas de flujo, pasando a etapas superiores (Marple et al. 1991).

ETAPA	TAMAÑO NOMINAL (μm)	NÚMERO DE ORIFICIOS
0	18	1
1	10.0	3
2	5.6	10
3	3.2	10
4	1.8	20
5	1.00	40
6	0.56	80
7	0.32	900
8	0.18	900

Tabla 3.1 Tamaño de corte y número de orificios por etapa en el MOUDI (Marple et al. 1991)

Otra peculiaridad es que, existen algunas etapas que son capaces de girar, mientras que otras permanecen estáticas, esto es lo que permite un depósito uniforme de las partículas (Marple et al. 1991).

Aunque regularmente el MOUDI es utilizado para captar material particulado, también es capaz de acoplarse a técnicas como el aparato de congelación por inmersión con microscopio (por sus siglas en inglés DFT), el cual mide la concentración de los núcleos de glaciación, permitiendo medir temperaturas que alcanzan los $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente (Ladino et al. 2019; Mason et al. 2015).

Como se mencionó previamente, la tarea en concreto del MOUDI es recolectar partículas para los fines que el investigador desee, en este caso se llevaron a cabo proyectos en conjunto con objetivos similares: por parte del Dr. Giovanni Carabali, se pretendía recolectar partículas en rejillas TEM para ser directamente analizadas en este microscopio; por parte del Dr. Luis Ladino se buscaba analizar el desempeño de diversas partículas como núcleos de núcleos de glaciación. Para este último, la placa de impacto del MOUDI fue modificada de modo que permitiera alojar un cubreobjetos de $22 \times 22\text{ mm}$ con el objetivo de recolectar el material particulado para posteriormente realizar los experimentos, esos mismos

cubreobjetos fueron aprovechados para recibir un tratamiento y analizar las partículas previamente utilizadas, esto con el objetivo de realizar un análisis vía cromatografía de iones.

Por otra parte, la rejilla de cobre fue colocada encima de este cubreobjetos (a su vez colocada en la placa de impacto modificada, ver **Figura 3.3**) y fijada por los bordes con cinta adhesiva de carbono, esto debido a que la presión del instrumento puede mover la rejilla y hacer que el impacto del material particulado no sea uniforme, sin mencionar que al ser rejillas muy delgadas y pequeñas pueden sufrir daños.

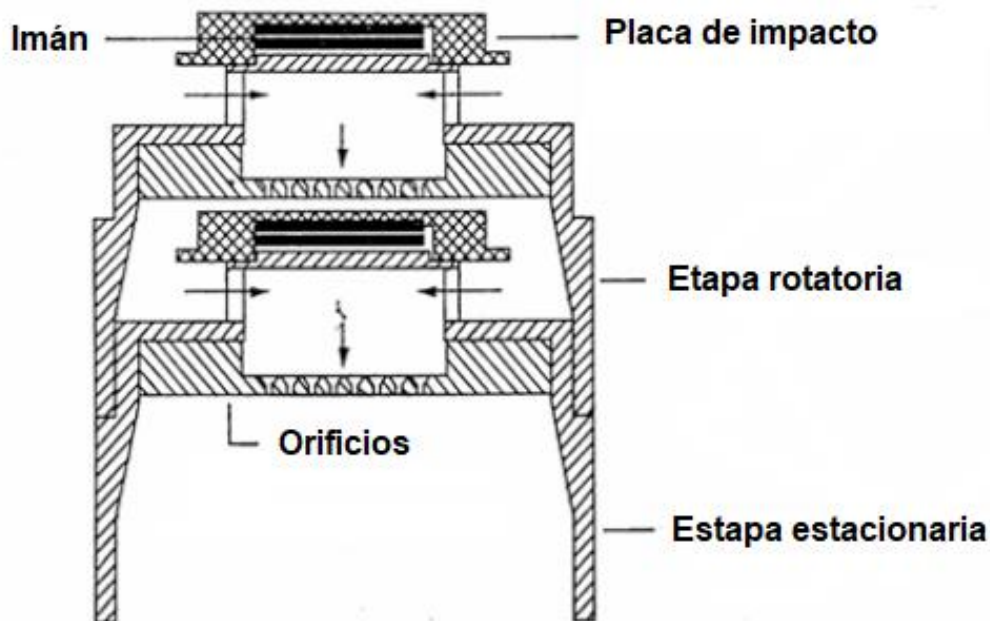


Figura 3.3 Piezas de las etapas del MOUDI (modificada de Marple et al. 1991).

3.4 Análisis morfológico de aerosol

La piedra angular de la presente tesis es justamente el análisis morfológico, y es a través del uso de la microscopía electrónica que esto se consigue. Mientras que el microscopio de barrido nos permite ver la topografía de la partícula con una resolución de hasta 100 micras, el microscopio de transmisión es capaz de alcanzar

tamaños de hasta 10 nanómetros y arrojar información de la forma de cada partícula. El fundamento de estos microscopios es similar al de uno óptico, pero difieren en el haz de electrones (TEM y SEM) y en las lentes, que en el caso de los microscopios electrónicos son electromagnéticas.

El proceso completo para obtener una imagen y su espectro tarda alrededor de 50 minutos debido al acondicionamiento del equipo, ubicación de la partícula en la rejilla y posterior optimización de la imagen. Por motivos de infraestructura y limitaciones de tiempo, solo se obtuvieron ~ 50 espectros EDX para partículas individuales (aquellas que presentaban morfologías complejas). A pesar de que dicha técnica está acoplada a ambos microscopios, la mayoría de los espectros se obtuvieron en el SEM, que fue el equipo más moderno.

3.4.1 Rejillas TEM

Las partículas atmosféricas colectadas, poseen diámetros muy pequeños que van de 0.18 μm a 0.56 μm . Son tamaños muy pequeños y por lo tanto no es fácil observarlas a simple vista y tampoco se puede manipularlas o hacerles un tratamiento para su posterior análisis. Debido a esto fue necesario usar las rejillas de microscopía TEM (**Figura 3.4**). Éstas poseen diámetros entre los 2.3 mm y 3.05 mm, que las hace adecuadas para ser colocadas en el portamuestras de un microscopio TEM.

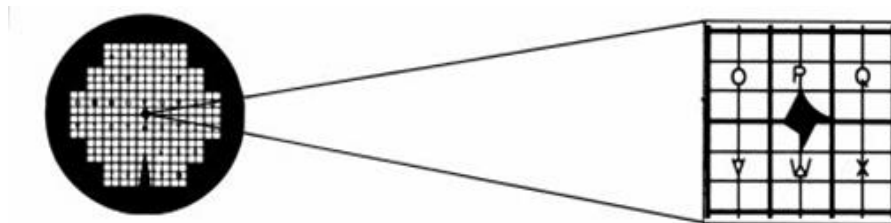


Figura 3.4 Vista de las rejillas de cobre para el uso del TEM (R'Mili et al. 2013)

Las rejillas están recubiertas con una membrana polimérica de colodión (nitrato de celulosa). El objetivo de esta membrana es servir como soporte para que las partículas se depositen sobre ella durante el muestreo. El colodión es recomendado

para este tipo de análisis porque es conductor y transparente al haz del microscopio electrónico (Carabali et al. 2012, 2016).

3.4.2 Microscopio electrónico de Transmisión (TEM)

El TEM es un instrumento que permite obtener una imagen aumentada de la muestra, mediante el efecto de los electrones primarios que la atraviesan (**Tabla 3.2**). El TEM se utiliza para analizar objetos ultradelgados por lo general menores de 200 nm. La resolución de la imagen depende de la muestra y del espesor de las lentes ópticas y suele ser del orden de 1-2 nm (Egerton 2016).

Tabla 3.2 Efectos generados por un haz de electrones en microscopía electrónica y la información que brinda (modificada de González y Noguez 2006).

Señal	Resolución Espacial	Información
Electrones Secundarios	10 nm	Topografía
Electrones retrodispersados	100 nm	Topografía, composición química, estado cristalino
Electrones Auger	10 nm	Topografía, composición química
Radiación característica de Rayos-X	1 μ m	Composición química
Catodoluminiscencia	100 nm	Luminiscencia visible o infrarroja

Si una muestra es muy delgada y la energía de los electrones incidente es suficientemente alta, la mayoría de los electrones pasarán a través de la muestra con alguna pérdida de energía. Los electrones que logran atravesar la muestra forman la imagen del objeto, la cual se puede visualizar en una pantalla fluorescente o puede quedar registrada en una placa fotográfica. La imagen obtenida de esta manera se denomina micrografía electrónica convencional y es básicamente el

resultado de la dispersión, la absorción y la difracción de los electrones (Carabali et al. 2012, 2016; Pósfai et al. 2004).

Como se mencionó en la **Sección 3.1**, el muestreo se realizó de forma que las partículas se impactaron directamente en las rejillas TEM, diseñadas específicamente para este equipo. Debido a esto, no fue necesario un tratamiento previo de las muestras (Egerton 2016).

El **JEOL 2010 FE-TEM (Figura 3.5)** se encuentra localizado en las instalaciones del Instituto de Física (IF). Las mediciones fueron posibles gracias a una colaboración directa entre el IF con el CCA y el Instituto de Geofísica (IGF).



Figura 3.5 Microscopio electrónico de barrido modelo SEM 5600LV (extraída de fisica.unam.mx).

En el caso del TEM, los electrones que se utilizan para observar la muestra son los electrones transmitidos, los cuales se generan al atravesar el objeto de interés; finalmente los electrones impactan en una pantalla fluorescente en donde se observa la proyección de la muestra sin necesidad de mostrarla en un monitor de ordenador; sin embargo, es necesario conectar el TEM a una computadora para sustraer las micrografías de interés.

Para facilitar la comprensión de la estructura de un TEM puede considerarse que está formado por un sistema de iluminación y un sistema de formación de imagen (ver **Figura 3.6**).

Sistema de iluminación

a) Cañón o fuente de electrones

A diferencia del microscopio óptico, que utiliza como fuente de iluminación la luz (visible), el microscopio electrónico utiliza un haz de electrones energético (rayos-X), cuya emisión se produce por calentamiento de un filamento de tungsteno. Los electrones son acelerados por una diferencia de potencial aplicada entre el cátodo y el ánodo (Egerton 2016).

b) Lentes condensadores

El microscopio electrónico posee dos lentes condensadores; el primero se utiliza para disminuir el tamaño del haz de electrones proveniente del cañón, lo que aumenta la resolución y evita el bombardeo innecesario que puede dañar la muestra. El segundo condensador, se utiliza para variar el ángulo de irradiación (Egerton 2016).

c) Cámara de la muestra

La cámara de muestra es el sitio donde se coloca el material que se va a observar, además cuenta con un sistema móvil, que facilita la ubicación de una región específica del espécimen (Egerton 2016).

Sistema de formación de imagen

a) Lente objetivo

Al igual que en el microscopio óptico, es el más importante del sistema ya que se encarga de formar la imagen y por tanto determina la resolución y el contraste de la misma (Egerton 2016).

b) Lente intermedio

Su función es aumentar la imagen formada por el lente objetivo. Este lente permite observar la información que está en el plano imagen o la que está en el

plano focal posterior del lente objetivo, dependiendo del enfoque de la misma (Egerton 2016).

c) Lente proyector

Los microscopios electrónicos poseen varios lentes proyectores, que permiten un aumento final de la imagen (Egerton 2016).

d) Sistema de observación y registro de la imagen

La imagen se observa sobre una placa fluorescente, que transforma en luz la energía de los electrones que chocan con ella. En general, las pantallas son de color verde o amarillo, debido a la mayor sensibilidad del ojo humano hacia estos colores. Finalmente, la imagen es capturada con una cámara CCD de alta resolución (Egerton 2016).

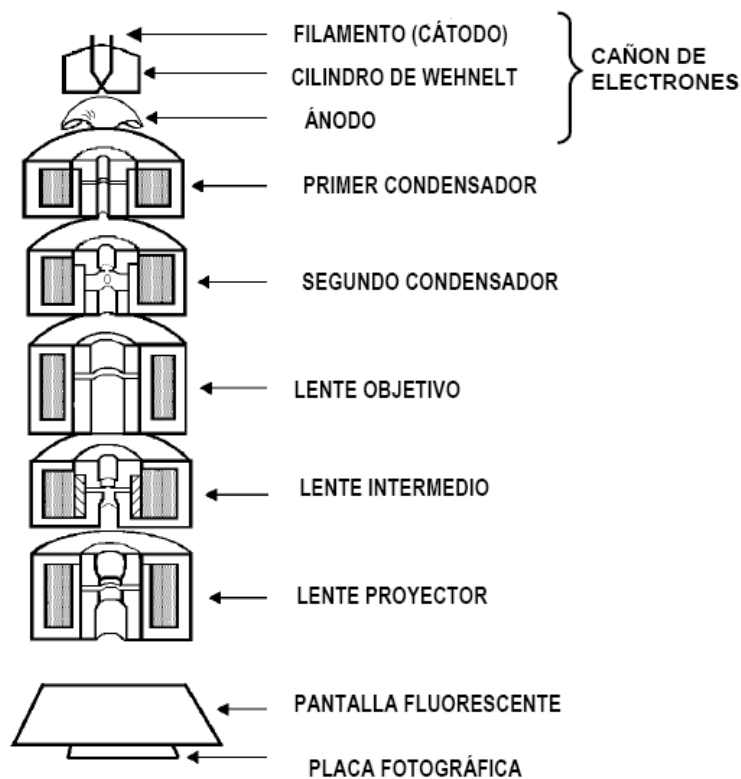


Figura 3.6 Estructura del TEM (modificado de Egerton 2016).

3.4.3 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Las aplicaciones del SEM están enfocadas a la observación de objetos que están en la escala de micrómetros, con la posibilidad de visualizar objetos entre 3-4 nm (Egerton 2016). El SEM también nos brinda información de la morfología de las muestras a estudiar, pero en esta ocasión lo hace a través de un barrido en la superficie de cada partícula, es decir, permite ver la topografía de las partículas de aerosol de forma individual. Este equipo cuenta con un detector EDX moderno, que permitió tomar espectros con un tiempo de 10 minutos, mucho más rápido que en el TEM en donde cada análisis tomaba alrededor de 20 o 30 minutos por partícula. El **SEM 5600LV** (ver **Figura 3.7**) se encuentra localizado en las instalaciones del IF, donde fue posible medir gracias a la colaboración académica entre los institutos de investigación participantes en este proyecto.

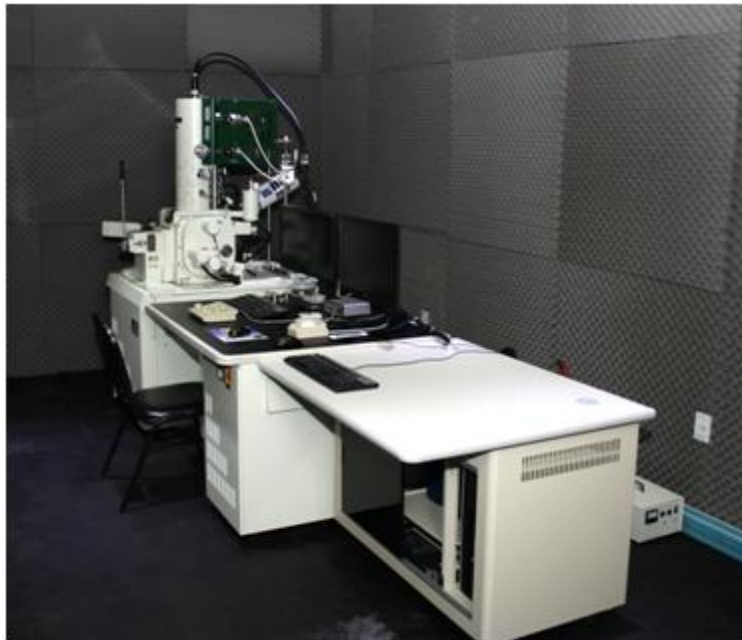


Figura 3.7 Microscopio electrónico de barrido modelo SEM 5600LV (extraída de física.unam.mx).

Su funcionamiento es análogo al del TEM, en donde se genera el haz de electrones, calentando un filamento de tungsteno. El haz (rayos-X) pasa a través de las lentes condensadoras, que lo coliman reduciendo su diámetro (spot size). El SEM se diferencia del TEM, en el barrido que puede realizar el haz sobre la superficie de la

muestra. Adicionalmente, la imagen de la muestra en el SEM es generada debido a la detección de electrones secundarios (ver **Tabla 3.2**) (Egerton 2016). No hay que olvidar que tanto el SEM como el TEM, parten del mismo principio del microscopio óptico, y el trabajo de estos instrumentos es amplificar imágenes pequeñas dependiendo la necesidad del investigador (ver **Figura 3.8**).

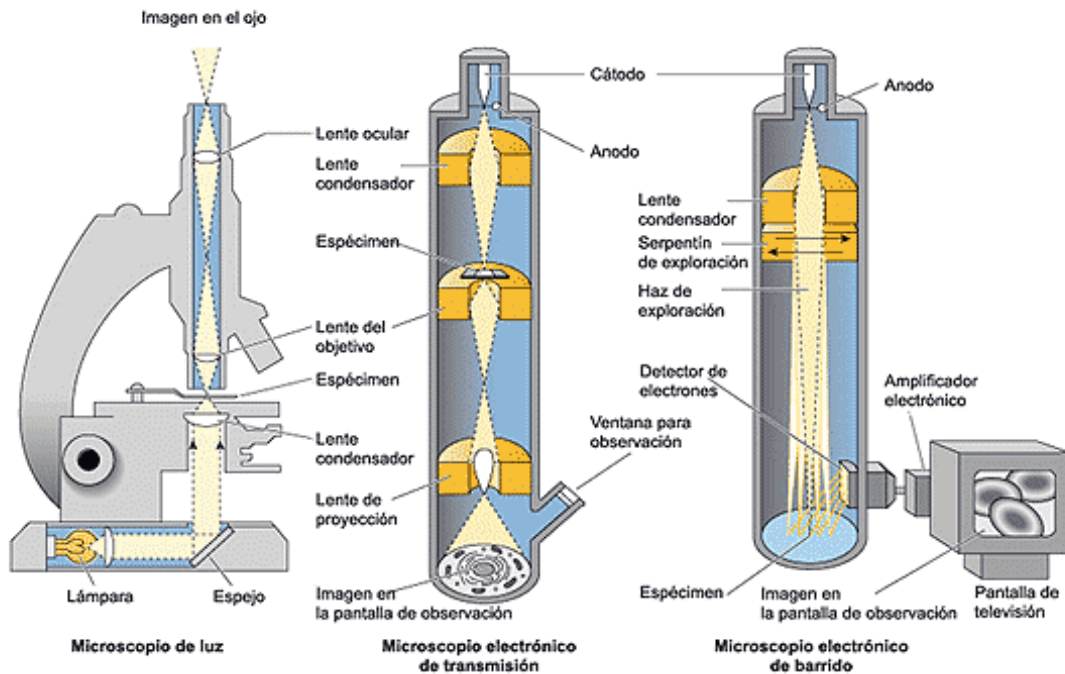


Figura 3.8. Diferencias entre el MO, MET y MEB (imagen extraída de Sahagún, J 1997).

Estos electrones secundarios, se producen cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, proporcionando la suficiente energía a uno o varios de los electrones interiores para saltar fuera de la muestra (Egerton 2016). Estos electrones son de muy baja energía (por debajo de 5eV), por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie para poder escapar (Egerton 2016).

3.5 Análisis Químico del aerosol

El análisis químico del aerosol se realizó con dos técnicas: la cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) y EDX. Mientras el EDX nos brinda la composición elemental de las partículas, el HPLC es un valioso complemento que nos permite rastrear iones que son de interés para entender la abundancia de ciertas emisiones antropogénicas y naturales en la CDMX.

3.5.1. Cromatografía líquida de iones de alta resolución (HPLC)

La técnica HPLC (ver **Figura 3.9**) se utiliza frecuentemente en la química analítica, debido a la amplia variedad de analitos que pueden detectarse, tanto orgánicos como iónicos. Esta técnica es clasificada dependiendo la fase estacionaria usada en el equipo: cromatografía líquido-líquido (de partición), cromatografía líquido-sólido (de adsorción), de exclusión molecular, cromatografía de afinidad y cromatografía de intercambio iónico (Skoog et al. 1992).



Figura 3.9 Fotografía del HPLC de las instalaciones del CCA (extraída de Cano, G 2018).

La cromatografía permite la separación de diversos analitos que pueden estar presentes en una misma mezcla, y la identificación de cada especie, sea material orgánico o inorgánico, está determinada por los tiempos de retención que el equipo detecta.

El tiempo de retención es el tiempo que tarda la fase móvil (que contiene al soluto) en atravesar la fase estacionaria de la columna cromatográfica. Por su parte la fase estacionaria básicamente es un sólido poroso que frena el paso de los analitos (ver **Figura 3.10**) dependiendo la afinidad química que tengan (Skoog et al. 1992).

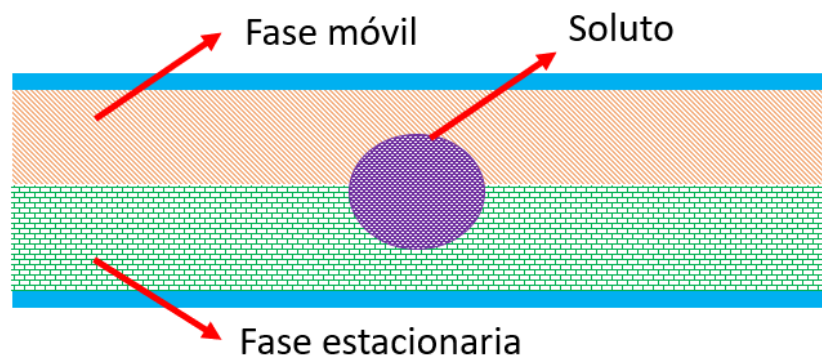


Figura 3.10 Esquema de distribución de un soluto entre dos fases

El presente estudio utiliza la cromatografía de intercambio iónico, que permite separar iones y moléculas polares gracias a su carga. Este tipo de cromatografía es ampliamente utilizada para la purificación de proteínas, control de calidad en diversos productos alimenticios o de consumo masivo y también en análisis de aguas (Dong 2006; Skoog et al. 1992).

Para analizar iones se utiliza una columna separadora y una columna supresora de la siguiente manera: La muestra, después de ser inyectada, pasa por una columna encargada de separar aniones y cationes (columna separadora); posteriormente se suministra el eluyente correspondiente para aniones o cationes, y se hace pasar a través de la columna supresora, la cual está formada por polímeros de intercambio iónico. Finalmente, el soluto ya distribuido en el eluyente pasa a través del detector (Dong 2006; Skoog et al. 1992).

Como se ha mencionado, las columnas cromatográficas deben ser específicas tanto

para el análisis de aniones, como para el de cationes por separado, esto incluye la selección del eluyente, el cual es escogido en función de la composición de la columna (Dong 2006).

La función de la columna supresora es reducir la conductividad del eluyente, debido a que los detectores conductimétricos integrados en el HPLC no son capaces de discernir entre las señales, dada la elevada conductividad de estos eluyentes y la baja concentración de los analitos. Los eluyentes (dependiendo el caso) estarán constituidos por una base o un ácido (Dong 2006; Skoog et al. 1992).

Cuando se analizan cationes, se utilizan columnas supresoras aniónicas, que están compuestas por sustancias básicas y eluyentes ricos en ácidos fuertes. Si se escogiera $\text{HCl}_{(\text{ac})}$ como eluyente, este reemplazaría sus cloruros por los hidróxidos de la fase estacionaria de la columna, dejando en el medio H_3O^+ libre para reaccionar con los OH^- intercambiados (**Figura 3.11**)

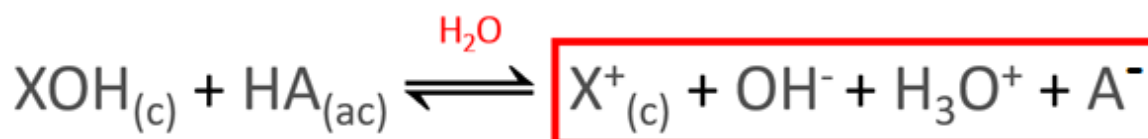


Figura 3.11. Esquema de solvatación de especies iónicas provenientes de la fase móvil y la fase estacionaria. El subíndice (c) indica que dicha especie proviene de la columna, y el subíndice (ac) indica que la especie está en medio acuoso

La reacción resultante produce la formación de agua, reduce las interferencias de otras especies, dejando libres a los cationes del soluto para ser analizados por el equipo (**Figura 3.12**).

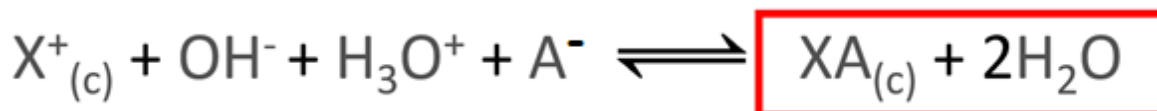


Figura 3.12 Esquema de reacción entre las especies solvatadas. Sustitución de la especie aniónica en el polímero de la columna cromatográfica y obtención de agua.

Por su parte, el fundamento del análisis de aniones es análogo al de cationes, pero con las condiciones contrarias, es decir, se necesitan columnas cromatográficas catiónicas ácidas y eluyentes básicos. Sin embargo, existe una diferencia, y es que los eluyentes pueden ser utilizados si y sólo si, al ser aniónicos rondan valores de pH superiores a 8, y entre 5 y 8 si son neutros (Skoog et al. 1992).

En la **Tabla 3.3** se describe a detalle las especificaciones para cada estudio, así como las especies que son posibles detectar para esta técnica.

Tabla 3.3 Descripción de las características de los reactivos y columnas cromatográficas para la determinación de aniones y cationes.

Detección	Aniones	Cationes
Columna	Tipo: PRP-X110S Intercambio aniónico Dimensiones: 100x4.6 mm Tamaño de partícula: 7 µm	Tipo: PRP-X200 Cationes Monovalentes Dimensiones: 150x4.1 mm
Fase Móvil	Solución 60% / 40% Acetonitrilo / Agua	Solución 70% / 30% Agua/Metanol, 4mM Ácido Nítrico
Analitos	Nitrito (NO ₂ ⁻) Nitrato (NO ₃ ⁻) Sulfato (SO ₄ ²⁻)	Sodio (Na ⁺) Potasio (K ⁺) Amonio (NH ₄ ⁺)

3.5.1.1 Tratamiento de muestras

Las partículas de aerosol muestreadas para este estudio estaban en fase sólida (ver **Sección 3.3.1**), por ello fue necesario solubilizar los componentes para que pudiesen ser detectados por el equipo.

En colaboración con el grupo de Investigación de Interacción Micro y Mesoescala del CCA, se solicitaron los cubreobjetos en los cuales fueron impactadas las partículas provenientes de los muestreos durante la temporada seca (ver **Sección 3.3.1**).

El análisis de las muestras se llevó a cabo en el Laboratorio Compartido de Cromatografía del CCA, en donde se proveyeron las instalaciones y el asesoramiento necesario para el uso del HPLC con el fin de realizar este estudio.

Durante del análisis se observó que, debido al límite de detección del equipo, se requería solubilizar el material recolectado en 8 cubreobjetos, mismos que fueron colocados en 10 mililitros de agua. A continuación, se detalla el procedimiento.

- Los cubreobjetos fueron fraccionados en múltiples piezas para poder introducirlos dentro del contenedor, donde se resguardaron para su posterior análisis. Esto sirvió también para poder sumergir cada pieza en la disolución que se pretendía preparar, teniendo toda el área de contacto cubierta por el disolvente.
- Se adicionaron 10 mL de agua desionizada por muestra.
- Cada una de las muestras fue expuesta a un periodo de sonicación de 1 hora, con el objetivo de tratar de disolver la mayor cantidad de compuestos presentes en la superficie de los cubreobjetos.
- Transcurrido ese tiempo, y ya con el eluyente correspondiente, se iniciaron las corridas a razón de tres inyecciones por muestra en el caso de cationes, y dos inyecciones en el caso de aniones.

Consideraciones:

- El análisis de aniones y cationes se realizó por separado dada la naturaleza del equipo, que requería el cambio de las columnas para ambos sustratos. Debido a lo anterior, el análisis de los iones se realizó en días separados, forzando a mantener las muestras en refrigeración hasta su correspondiente análisis.
- El número de inyecciones en el caso de análisis de cationes fue mayor dado que se quería hacer repetible el experimento. Posteriormente, al analizar aniones, se decidió hacerlo por duplicado una vez corroborada la repetibilidad, ahorrando así recursos y tiempo.

3.5.2. Analizador de energía dispersa de rayos-X (EDX)

Es una técnica semicuantitativa utilizada para el análisis elemental o caracterización química de una muestra, la **Figura 3.13** muestra un detector EDX físico. Al igual que en todas las técnicas de espectroscopia, se basa en el estudio de una muestra mediante la interacción de la radiación electromagnética con la materia, en donde se analizan los rayos-X emitidos, en respuesta al impacto que recibe de la radiación electromagnética.



Figura 3.13 Imagen del detector EDX acoplado al microscopio electrónico de transmisión.

Con esta técnica se puede hacer una buena caracterización química elemental, porque utiliza el principio fundamental, de la emisión de rayos X característicos de cada elemento, debido a su estructura atómica única (Carabali et al. 2012; Skoog et al. 1992).

Para estimular la emisión de los rayos X característicos en una muestra, un haz de alta energía de partículas cargadas (protones, electrones, o un haz de rayos X), se debe hacer incidir en el centro de la muestra. Los átomos dentro de la muestra contienen electrones no excitados, ubicados en niveles de energía permitidos.

Cuando incide la radiación, un electrón en el nivel de energía K, es expulsado generando un espacio vacío, que se llena rápidamente por un electrón procedente de un nivel L de mayor energía.

La diferencia de energía en este cambio de niveles es emitida en forma de rayos-X, los cuales son detectados con un detector de rayos-X dispersos (**Figura 3.14**) (Carabali et al. 2012; Skoog et al. 1992).

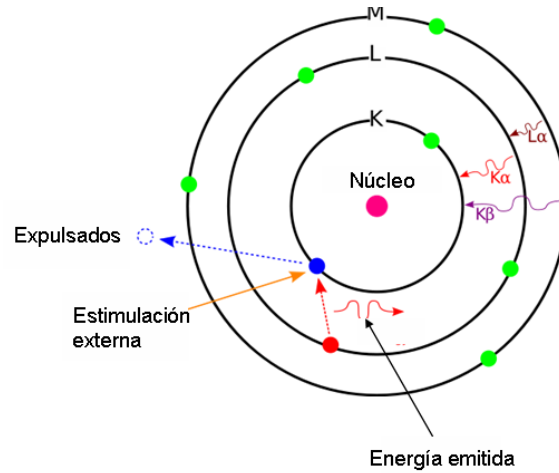


Figura 3.14 Representación de la energía emitida por los electrones en los niveles de energía K, L y M de un átomo (Egerton 2016).

4. Resultados

Como se ha mencionado en este trabajo, la CM se comprime y expande como todo sistema gaseoso, pero su altura dependerá en gran medida de las condiciones meteorológicas que se presenten durante el día (**Sección 3.1**).

En la **Figura 4.1** se muestra la altura de la CM estimada de tres diferentes maneras: mediante radiosondeos, con cálculos teóricos y mediciones realizadas con un sistema LIDAR (Laser Imaging Detection and Ranging). En la **Figura 4.1 (a)** se observa el comportamiento durante un día de la CM en la ZMVM. Allí se observa un rápido aumento de la profundidad entre 11: 00 y las 13:30 horas (hora local estándar), con una tasa de crecimiento promedio superior a 600 m por hora. Después de 13:30 horas, la tasa de crecimiento se reduce abruptamente. La **Figura 4.1 (b)** corresponde a las mediciones realizadas con un LIDAR, en donde se observa que la CM presenta una altura ligeramente menor (~ 100 m) de la reportada en los radiosondeos (García-Franco et al. 2018; Whiteman et al. 2000). Sin embargo, ambos estudios coinciden en que la altura máxima alcanzada por la CM está alrededor de los 3000 m sobre el nivel del suelo.

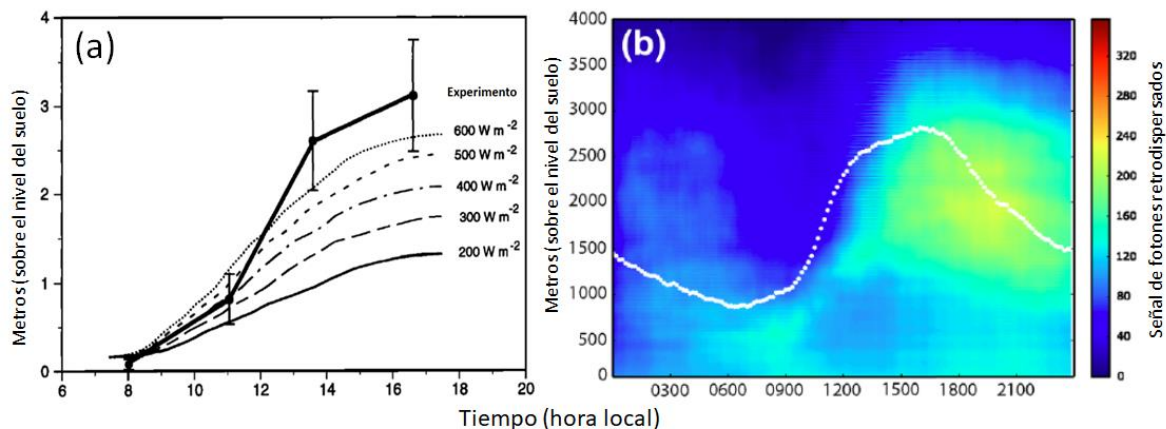


Figura 4.1. Alturas de la CM en la CDMX: (a) medida experimental realizada con radiosondeos y estimaciones teóricas con un modelo de flujo de calor (tomado y modificado de Whiteman et al. 2000). En el panel (b) se muestran los valores promedio de la altura medidos con un LIDAR (tomado y modificado de García-Franco et al. 2018).

De acuerdo con lo anterior, una de las principales hipótesis que se plantea en esta tesis, es la presencia de partículas de aerosol antropogénico en elevadas alturas (~4000 msnm), que inicialmente fueron emitidas en la superficie de la ZMVM. A estas alturas, en donde puede ocurrir un transporte de masas de aire a largo alcance, también se podría evidenciar la presencia de aerosol acarreado desde otras regiones.

4.1 Micrografías TEM de partículas

En esta sección se presentarán micrografías TEM del aerosol atmosférico muestreado en el OAA. Aunque las partículas presentan diferentes formas, en algunos horarios de muestreo se observó una mayor frecuencia de partículas redondas. En este trabajo, se clasificaron las partículas atmosféricas en 5 diferentes grupos de acuerdo con su morfología y composiciones elementales (**Tabla 4.1**): hollín, partículas ricas en S, polvos minerales, partículas secundarias complejas, y un grupo especial denominado “esferas de alquitrán” (en inglés conocidas como Tar ball” o TL)(Hand et al. 2005; Pósfai and Buseck 2010).

Cuando se denomina a una partícula "rico en determinado elemento", significa que las partículas analizadas se componen principalmente de este elemento, el cual, presenta la señal más intensa (después del pico de carbono) en el espectro de energía dispersa de rayos-X. Es importante mencionar que en la mayoría de las partículas la señal más intensa pertenece al carbono, que es un elemento o material muy frecuente en la atmósfera (Buseck and Pósfai 1999). Adicionalmente, en esta sección también se clasificaron las partículas en dos grupos de acuerdo con el periodo de muestreo: partículas muestreadas en la TL y aquellas inmersas (afectadas) por la CM.

Tabla 4.1. Tipo de partículas atmosféricas individuales observadas en Altzomoni

Tipo de partículas	Principal componente elemental	Característica física	Fuentes
Hollín	Principalmente Carbón	Cadenas individuales	Quema de carbón
Orgánicas	Material orgánico (carbón y oxígeno)	Partículas redondas. Monómero orgánico mezclado internamente con otras partículas. Estable al fuerte haz de electrones	Emisiones biogénicas por las plantas y las quemadas de biomasa
Ricas en S	Contienen altas cantidades de S	Se descomponen fácilmente con el haz de electrones del microscopio	Antropogénicas (vehiculares e industriales). Emisiones volcánicas.
Polvos minerales	Minerales de la corteza terrestre, principalmente Ca, Fe y Mg	Partículas secas e higroscópicas, agregados individuales complejos e irregulares	Resuspensión del suelo. Partículas de ceniza volcánica.
Secundarias Complejas	Partículas con carbono, ricas en K y S.	Algunas higroscópicas con formas complejas. Se dañan fácilmente con el haz de electrones dejando una estela.	Industriales. También se forman en la atmósfera por medio de coagulación y otras reacciones.
TB	Partículas compuestas solamente de C y O. algunas con menores cantidades de K	Esféricas	Quemas de biomasa y de combustibles fósiles.

4.2 Tipo de partículas de aerosol en Altzomoni

Los tipos de partículas de la **Tabla 4.1** se obtuvieron del análisis realizado a 120 partículas, el cual se basó en la morfología y composición químico-elemental como criterios principales. Aunque diferentes elementos como N, Fe, Au, Cl y Na también se midieron en el análisis EDX, estos se observaron en un número bajo de partículas. En la clasificación de partículas, también se tuvieron en cuenta los picos

más altos en el espectro EDX. El análisis estadístico de estos espectros mostró que el 90% de las partículas contienen C y O, el 50% de las partículas contienen Si y el 30% presentan S. Los metales Fe y Al también se detectaron, aunque en un número bajo de partículas y con un porcentaje de composición muy bajo. Ambos se observaron encapsulados por material carbonoso y recubrimientos de silicato o mezclados con otros minerales como Ca y Na.

4.2.1 Partículas de hollín

La **Figura 4.2** presenta partículas de hollín muestreadas en el OAA durante la primavera, que es la temporada en México cuando ocurren más incendios forestales alrededor del área de muestreo y las regiones vecinas. Esas partículas de hollín muestreadas en la OAA podrían haberse producido durante los eventos de quema de biomasa (Carabali et al. 2016; Yokelson et al. 2007, 2009). Sin embargo, también es posible que estas partículas sean transportadas por el proceso convectivo de la CM que favorece el transporte vertical del aerosol desde la superficie (tropósfera inferior) hacia regiones más altas de la tropósfera (~ 2000 m, TL).

La montaña Alzomoni se encuentra en el sur de la CDMX y está rodeada por otras áreas urbanas (ciudades de Puebla y Toluca), donde se emite una gran carga de partículas generadas por la quema de combustibles fósiles. Las **Figuras 4.2 a y b** muestran imágenes TEM de partículas individuales muestreadas durante condiciones de TL (12:00 - 5:00 horas). Esas imágenes exhiben la morfología del hollín que consiste en agregados o cadenas de nanopartículas carbonosas con diámetros <50 nm. Los espectros EDX para este tipo de partículas (**Figura 4.3**) consisten principalmente en dos picos; la señal más intensa es la de carbono amorfo (~ 0.28 Kev) y la otra para oxígeno (~ 053 Kev). La **Figura 4.2 a** muestra un conjunto de partículas individuales compactas con un diámetro de Feret (DF, distancia entre los planos paralelos más equidistantes) de 1.3 μm , mientras que la **Figura 4.2 b** muestra una partícula de hollín con DF de 0.7 μm unida a otro aerosol más grande y compacto. Las **Figuras 4.2 c y d** muestran imágenes SEM de partículas de hollín parcialmente mezcladas con material inorgánico estas partículas también fueron

muestreadas durante condiciones de TL (12:00 - 5:00 horas). La mayoría del hollín observado en Alzomoni, a menudo se mezcla con Ca, Si, Al y partículas ricas en S. El análisis visual muestra que esas partículas inorgánicas podrían incrustarse en las ramas del hollín aglomerado. La morfología (redonda) y el tamaño de las partículas inorgánicas ($<1\ \mu\text{m}$) permiten diferenciarlas fácilmente de las cadenas de hollín.

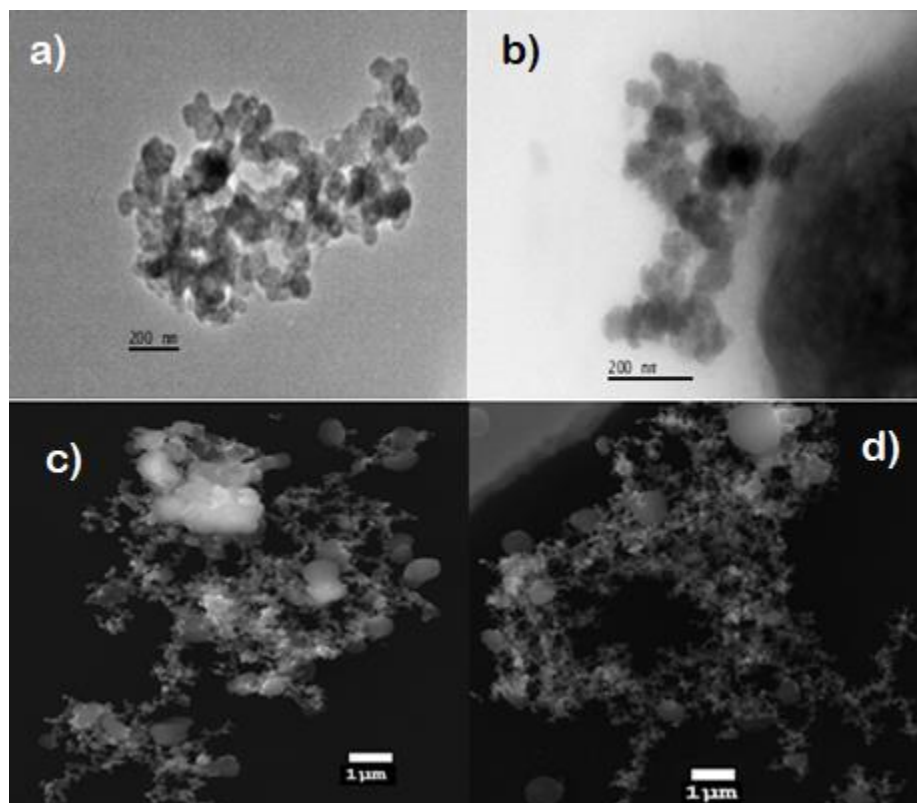


Figura 4.2. a) y b) imágenes TEM de partículas individuales de hollín muestreadas durante condiciones de TL (12:00 - 5:00 horas), c) y d) muestran imágenes SEM de partículas de hollín parcialmente mezcladas con material inorgánico.

La **Figura 4.3** corresponde a los espectros EDX de las partículas mostradas en la **Figura 4.2 a y b**. En ambos espectros, la señal más intensa es la de carbono acompañado por un segundo pico intenso de oxígeno. El pico de C en estos espectros es 8 veces mayor que la señal de O, lo cual evidencia la presencia de un carbono amorfo. El espectro de la partícula de la **Figura 3.2 a** presenta una señal

de baja intensidad de azufre, lo cual indicaría que la partícula proviene de la quema de biomasa, aunque también podría ser el resultado de la reacción con partículas o SO_2 gaseoso provenientes de fuentes antropogénicas o de gases naturales que en la zona son emitidos por el volcán Popocatepetl. El espectro en la **Figura 4.3 b**, muestra la presencia de Si, S y Cl, evidenciando una partícula con una composición más compleja. La señal de Cu en el espectro no hace parte de la composición de la partícula, este corresponde al material con el que están construidas las rejillas TEM. Aunque el haz de electrones del microscopio se enfocó solo en la partícula de hollín, es probable que el haz de electrones haya excitado algunos electrones de elementos localizados en la partícula más grande pegada a la cadena del hollín.

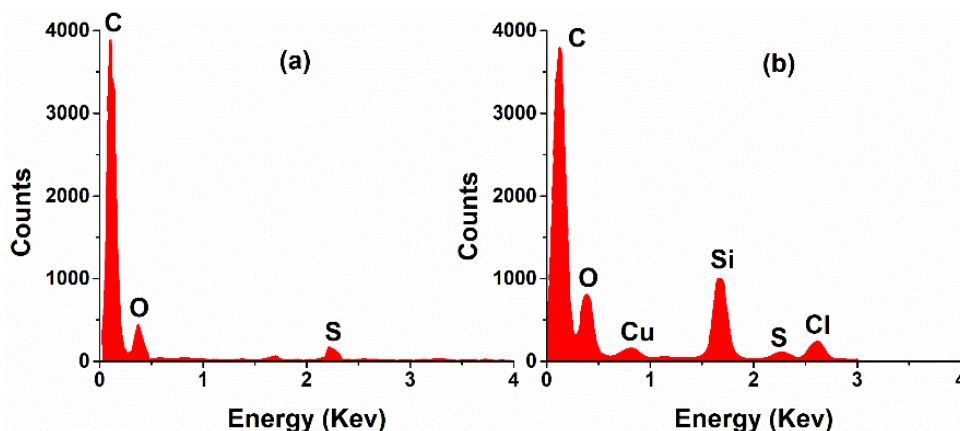


Figura 4.3. a) y b) Espectros de energía dispersa de rayos-X (EDX) de partículas atmosféricas. Los espectros EDX corresponden a las partículas atmosféricas mostradas en la **Figura 4.2 a y b**, respectivamente.

En la **Figura 4.4** se muestran imágenes SEM y mapas elementales EDX de una partícula de hollín mezclada con varios elementos (mezcla interna). El mapeo elemental SEM/EDX se empleó para estudiar la distribución espacial de los elementos en la partícula mostrada anteriormente en la **Figura 4.2 a**. En el mapa elemental se identificaron varias especies que pueden estar asociadas a la mezcla del hollín con aerosol rico en S, pero principalmente con partículas de polvo provenientes del suelo.

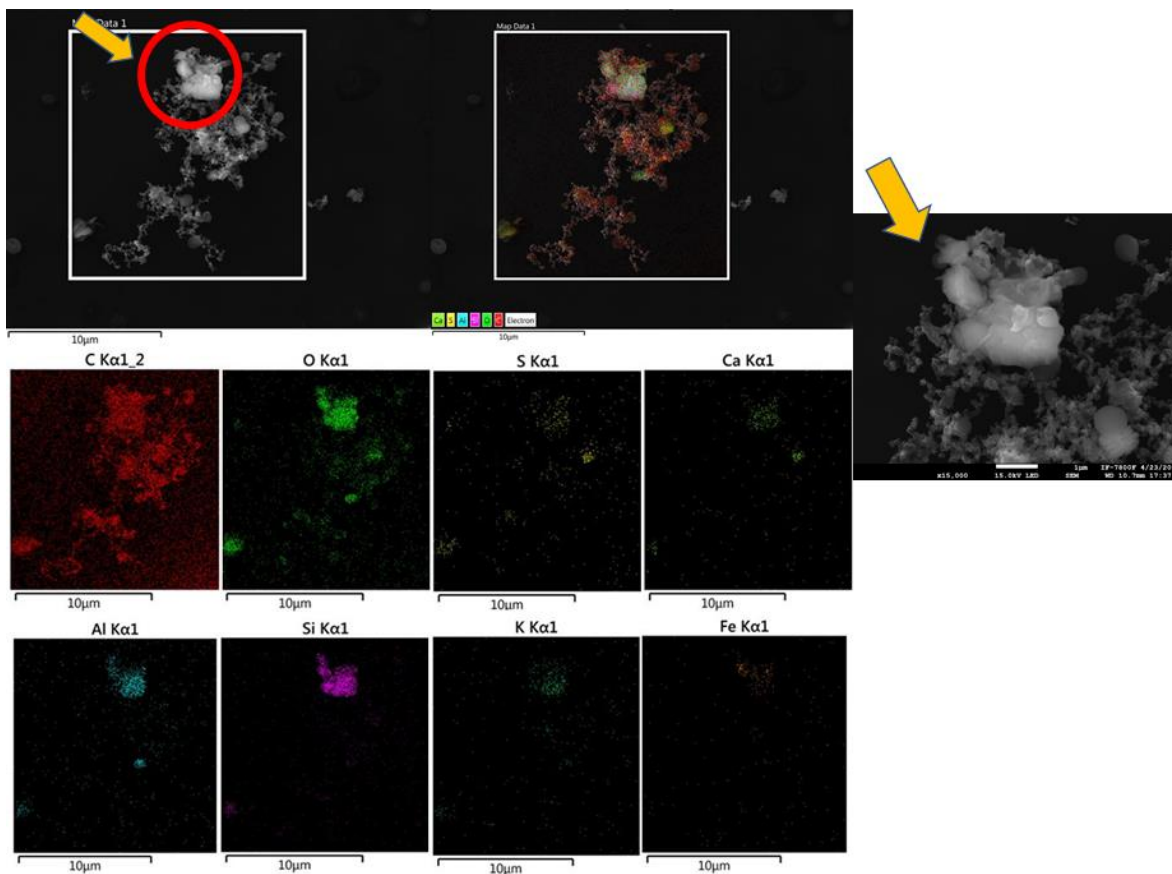


Figura 4.4. Imágenes SEM y mapas elementales EDX de una partícula de hollín mezclada con varios elementos (mezcla interna). Se muestran mapas elementales del C, O, S, Ca, Al, Si, K y Fe.

El mapa elemental muestra una alta cantidad de Al y Si, y cantidades significativas de Ca y Fe que demuestran la interacción del hollín con partículas de polvos provenientes del suelo. Los elementos Al y Si están asociados a la presencia de aluminosilicatos, que son comunes en la zona debido a las continuas emisiones de ceniza volcánica del Popocatepetl. También se observan cantidades significativas de K, el cual es un marcador químico relacionado con la quema de biomasa.

Por otro lado, el mapa elemental muestra una distribución casi homogénea de los elementos, indicando que la formación de la partícula es dominada por los procesos de coagulación atmosférica (Seinfeld and Pandis 2006).

Es importante resaltar, que aún bajo las condiciones de alto vacío en el interior del microscopio, la distribución de los elementos se conserva homogénea. Todo lo anterior demuestra que esta partícula ha sufrido envejecimiento, adoptando un estado de mezcla fisicoquímica diverso, que también se podría asociar a un transporte de larga escala.

4.2.2 Partículas ricas en S

El azufre (S) es uno de los elementos más observados en la composición química de las partículas medidas en la montaña Alzomoni, se estimó que el 30% de las partículas medidas contienen este elemento. El azufre presente en las partículas puede provenir de 3 fuentes: emisiones del volcán Popocatepetl (Campion et al. 2018), emisiones antropogénicas en pueblos y áreas urbanas cercanas al sitio de muestreo y durante los eventos de quema de biomasa (Yokelson et al. 2007). Las emisiones volcánicas son las más importantes debido a la proximidad del sitio OAA al volcán. Una de las manifestaciones más importantes del Popocatepetl es la emisión continua de nubes o columnas de cenizas, formadas por partículas submilimétricas, vapor de agua y otros gases como el dióxido de azufre (SO₂). Cabe mencionar que este volcán es conocido como una de las fuentes de SO₂ más grandes del mundo (Campion et al. 2018; Grutter et al. 2008; Stremme et al. 2011).

La **Figura 4.5** muestra imágenes TEM de partículas ricas en S muestreadas en el sitio OAA durante la primavera. Las partículas ricas en S presentan diferentes morfologías con diámetros <800 nm, en donde predominan las partículas redondas que tienden a ser casi esféricas. En este estudio, la mayoría de las partículas ricas en S estaban compuestas principalmente de C, O, N y, a veces, con pequeñas cantidades de K. Las partículas ricas en S son sensibles al haz porque durante el análisis TEM/EDX la mayoría de ellas presentaron un proceso de descomposición o evaporación que generó algunos cambios en su forma.

La presencia de K y hollín mezclado con S en algunas partículas sugiere que estas pudieron haberse originado durante los eventos de quema de biomasa, lo que es consistente con los incendios forestales reportados en diferentes regiones de México. Sin embargo, otras partículas podrían ser el resultado de una formación secundaria en la atmósfera.

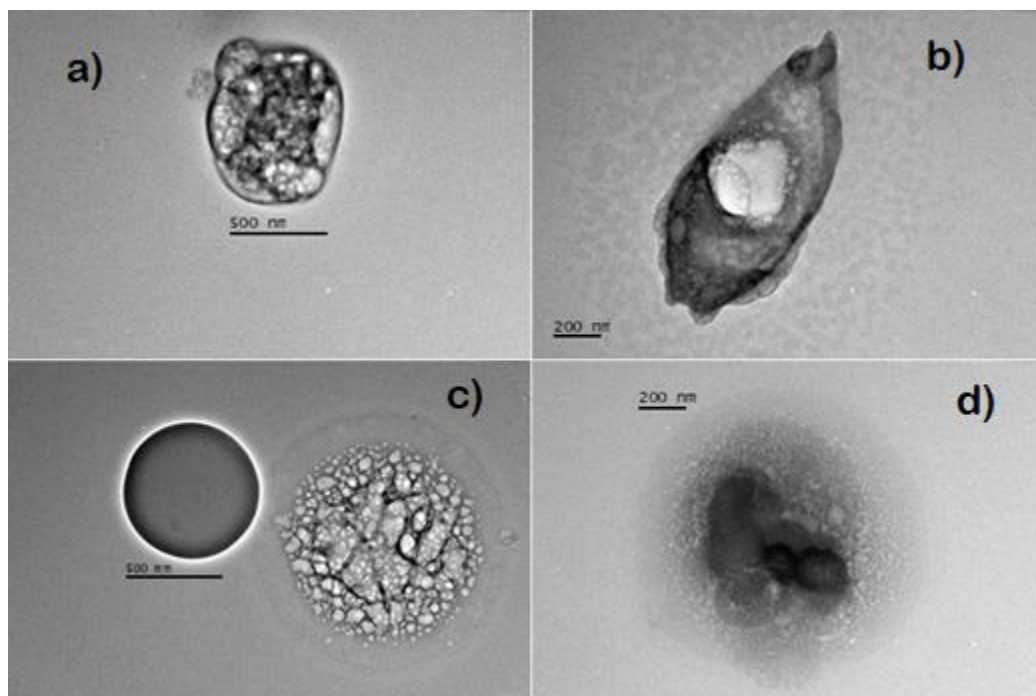


Figura 4.5. Imágenes TEM de partículas individuales.

Los espectros EDX en la **Figura 4.6** corresponden a las partículas mostradas en la **Figura 4.5** a y b. Nótese que, en ambos espectros, nuevamente la señal más intensa es la de C, que en este caso es ~ 2 mayor que el pico de O. Los dos espectros EDX presentan una señal intensa de K y S relacionadas a los procesos de quema de biomasa. En este estudio todas las partículas que mostraron la presencia de S fueron muy sensibles al haz y durante el análisis se observó un proceso de descomposición o evaporación, que modificaba la forma de las partículas y afectaba ligeramente el vacío del microscopio.

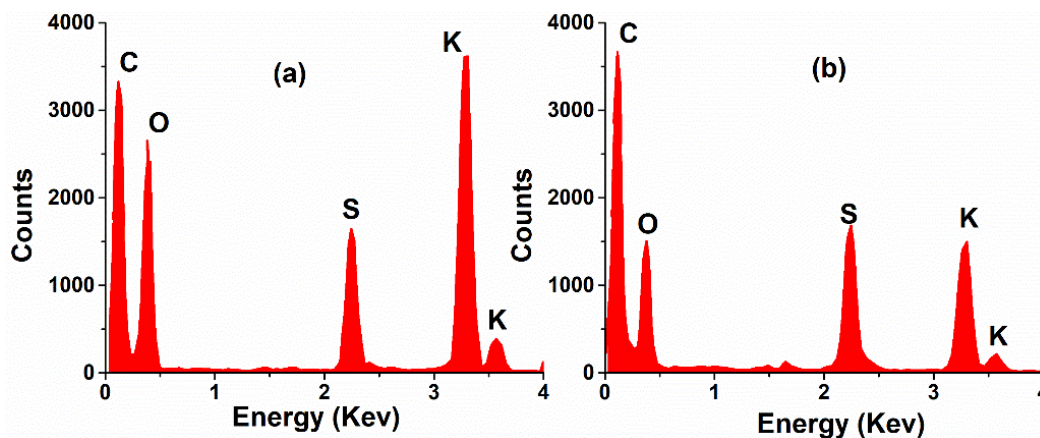


Figura 4.6. a) y b) Espectros EDX de partículas atmosféricas. Los espectros EDX corresponden a las partículas atmosféricas mostradas en la **Figura 4.5 a y b**, respectivamente.

4.2.3 Partículas orgánicas o bolas de alquitrán

La **Figura 4.7** muestra partículas orgánicas que predominaron en todos los muestreos en el sitio OAA. Casi el 90% del total de partículas muestreadas durante la temporada de primavera fueron carbonos orgánicos (CO) o TB. El último nombre TB describe un tipo de partículas atmosféricas casi esféricas que contienen material carbonoso amorfo producido a partir de la combustión latente durante los eventos de quema de biomasa (Pósfai et al. 2004). En este estudio, estas partículas se caracterizan por tener formas redondas o casi esféricas con diámetros $<1 \mu\text{m}$. Estas partículas están compuestas principalmente por los elementos C y O, aunque algunas partículas contienen pequeñas cantidades de S y K. Estas partículas en la montaña Alzomoni pueden tener dos orígenes: emisiones antropogénicas en áreas urbanas cercanas y también emisiones debidas a la quema de biomasa.

Las imágenes TEM y los espectros EDX en la **Figura 4.7** confirmaron la aparición de TB en Alzomoni durante las estaciones de primavera. Se cree que la principal fuente de TB en Alzomoni son los incendios forestales cerca del área de muestreo, pero muchas partículas pueden ser el producto del transporte a gran escala de emisiones de incendios forestales en regiones aledañas (p. ej. incendios en Yucatán) (Yokelson et al. 2007, 2009).

Sin embargo, estas partículas que son consideradas emisiones primarias también podrían tener un origen natural. Las emisiones biogénicas, principalmente terpenos y otros compuestos orgánico-volátiles, podrían ser emitidos por bosques ubicados en zonas de altitudes bajas (~2500 msnm), próximas a Altzomoni.

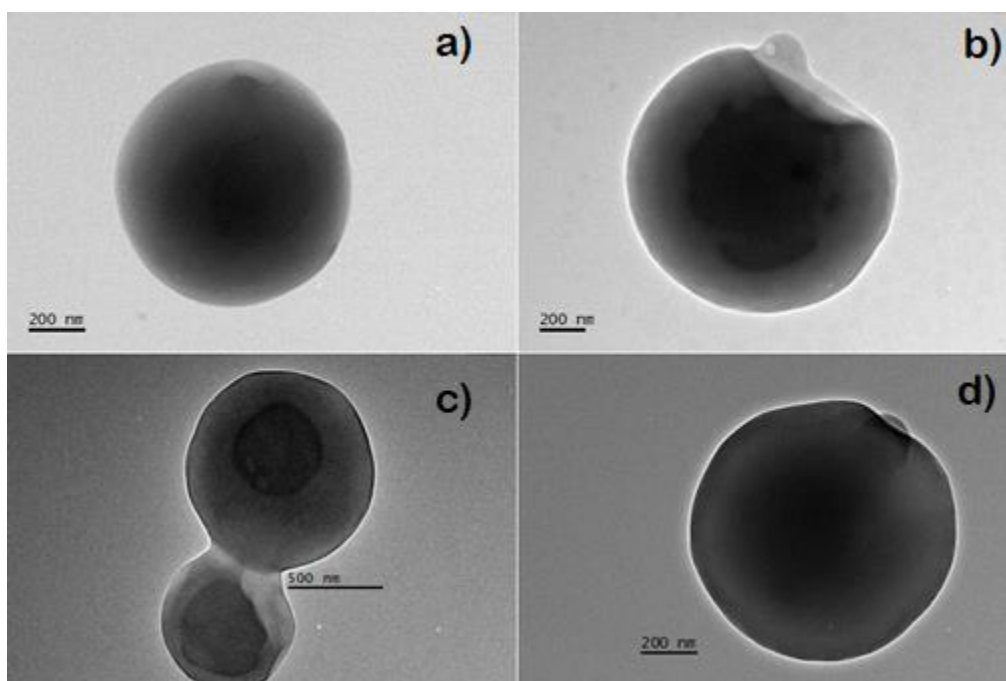


Figura 4.7. Imágenes TEM de TB.

Los espectros EDX en la **Figura 4.8** corresponde a las partículas mostradas en la **Figura 4.7 a y b**, respectivamente. En ambos espectros, el carbono domina la composición química y la señal es ~ 8 veces mayor que el pico del O. La diferencia de alturas entre los picos de O y C es casi similar a la observada en los espectros EDX del hollín. La única forma de diferenciar estas partículas es por su morfología. Para el hollín observamos que están compuestos de cadenas formando agregados, mientras que las partículas TL son redondas y en algunas ocasiones se unen o coagulan como lo muestra la **Figura 4.7 c**.

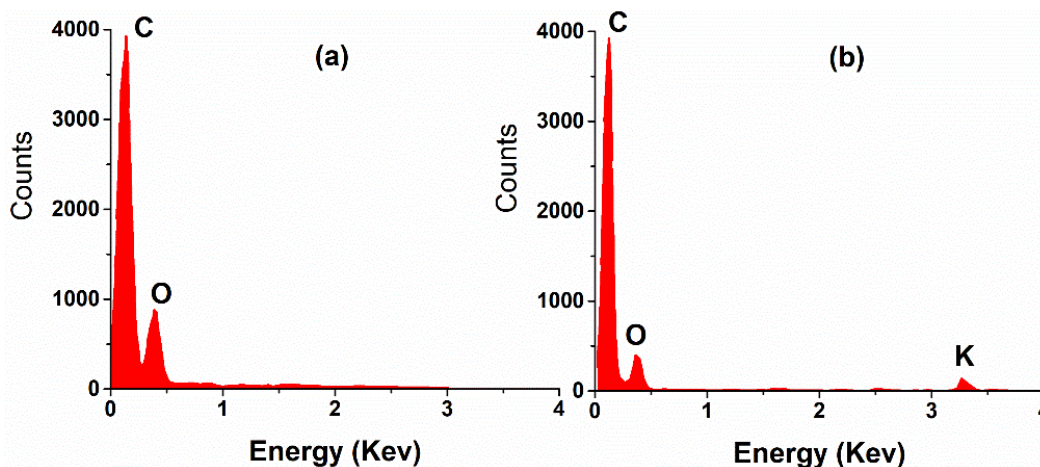


Figura 4.8. a) y b) Espectros EDX de TB. Los espectros EDX corresponden a las partículas atmosféricas mostradas en la **Figura 4.7 a y c**, respectivamente.

4.2.4 Partículas de polvo mineral

El aerosol de polvo mineral en Altzomoni proviene principalmente de la resuspensión de los suelos y probablemente de las rocas erosionadas por el viento. Estas partículas con tamaños <700 nm muestran formas irregulares y se mezclan con otros materiales inorgánicos. Algunas partículas de polvo mineral se mezclan o se recubren con azufre, nitrógeno, oxígeno y cloro en menores cantidades. El Si se detecta en la mayoría de las partículas minerales en Altzomoni, un elemento que predomina en la composición química elemental de muchas partículas. Además, las partículas minerales se mezclan con pequeñas cantidades (concentraciones traza) de aluminosilicatos y polvo rico en hierro. La presencia de Na y Ca mezclados con Si y Al pudiera mostrar la presencia de feldespatos cuya fuente principal, es el material resultante de los procesos de erosión de las rocas en el área o podría ser el resultado de las emisiones volcánicas del Popocatepetl. La ceniza volcánica emitida por el Popocatepetl es uno de los principales componentes de los suelos que rodean la montaña Altzomoni. La ceniza volcánica se origina durante la actividad explosiva del Popocatepetl, en donde los flujos magmáticos interactúan con varios gases volcánicos (Witter et al. 2005). Una vez en la atmósfera, el magma se solidifica en fragmentos de roca volcánica, minerales y vidrio volcánico, de diferentes tamaños. Posteriormente, el viento transporta las partículas de ceniza

más pequeñas a miles de kilómetros del volcán. Aunque durante los días de muestreo no hubo influencia directa de las plumas o penachos volcánicos, los suelos cerca del OAA están cubiertos con emisiones antiguas de cenizas volcánicas. Otras partículas minerales observadas con menor frecuencia fueron más compactas con formas irregulares y tamaños bien distribuidos, conteniendo bajas cantidades (trazas) de Mg, Ca y Fe.

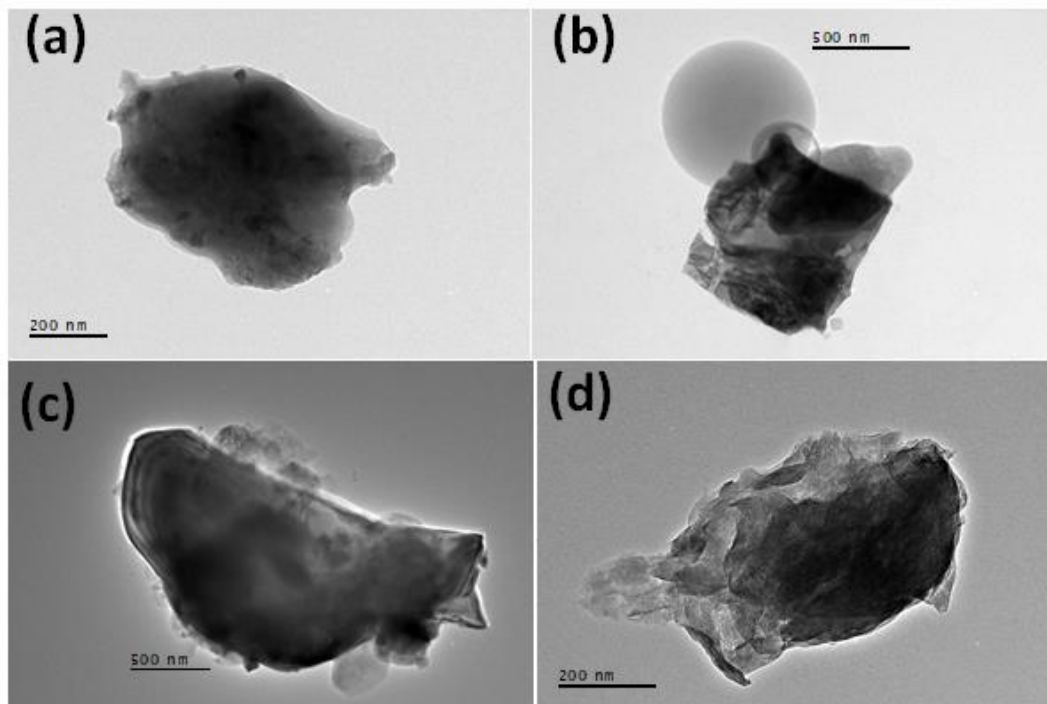


Figura 4.9. Imágenes TEM de partículas de polvo mineral.

Los espectros EDX en la **Figura 4.10** corresponde a las partículas mostradas en la **Figura 4.9 a y b**, respectivamente. En ambos espectros, la señal más intensa es la del oxígeno que se asocia a la formación de aluminosilicatos u otros óxidos metálicos. En el espectro de la **Figura 4.9 a**, las señales del Si, Fe y Al también presentan una alta intensidad y se observa la presencia de K y S, lo que indica que es una partícula con una composición química muy mezclada. En el espectro de la **Figura 4.9 b** también se observa la presencia de Fe, Al y Mg con picos de baja intensidad. Esta partícula también está muy mezclada, pues se detecta S, Cl y K.

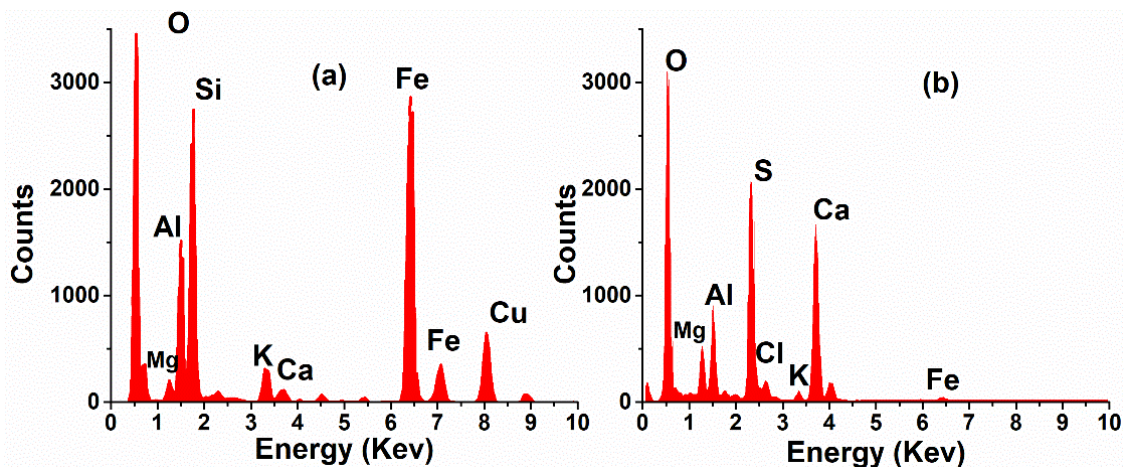


Figura 4.10. a) y b) Espectros de energía dispersa de rayos-X (EDX) de partículas de polvo mineral. Los espectros EDX corresponden a las partículas atmosféricas mostradas en la **Figura 4.9 a y c**, respectivamente.

4.2.5 Partículas secundarias complejas

También se midió un número significativo de partículas de aerosol secundario en Altzomoni. Estas partículas se caracterizan por tener morfologías complejas con tamaños entre 0.5 y 1.6 μm . Estas partículas presentan una composición química elemental muy variada dominada por la presencia de S.

En el análisis predominaron dos tipos de partículas secundarias: partículas ricas en K y S. La **Figura 4.11** muestra cuatro ejemplos de partículas secundarias, donde tres de ellas (**a**, **b** y **c**) presentaron azufre (en la **Figura 4.12** sólo se muestran los espectros de **a** y **b**), mientras que las partículas de la **Figura 4.11 d** presentaron K. Las principales fuentes de estas partículas pueden ser las emisiones antropogénicas en las zonas urbanas y el aerosol generado por la quema de biomasa.

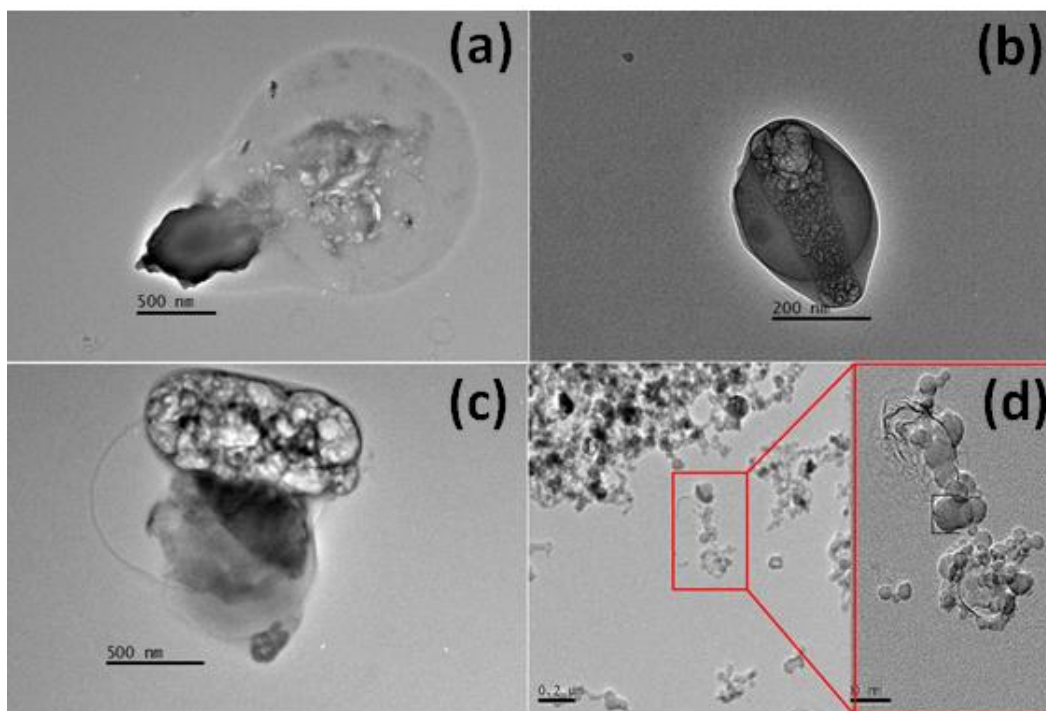


Figura 4.11. Imágenes TEM de partículas de partículas secundarias complejas.

Se observa que las partículas se dañan fácilmente con el fuerte haz de electrones, lo que nuevamente evidencia la descomposición de compuestos volátiles. Algo importante observado en este estudio es el estado de “mezcla del aerosol”, que se puede describir en términos de la composición química de un conjunto de diversas partículas o de una partícula individual.

La mayoría de las partículas analizadas en este estudio se mezclan internamente, lo que evidencia la presencia de partículas viejas transportadas desde las áreas urbanas más cercanas. Sin embargo, también se observaron conjuntos de partículas mezcladas externamente, durante las horas o días, en donde no hay influencia de la CM. La **Figura 4.11d** es un ejemplo de una mezcla externa con un agregado de hollín rodeado de otras partículas con diferentes composiciones (principalmente azufre). El recuadro de la **Figura 4.11 d** es aumento de una partícula de hollín recubierta con S y K.

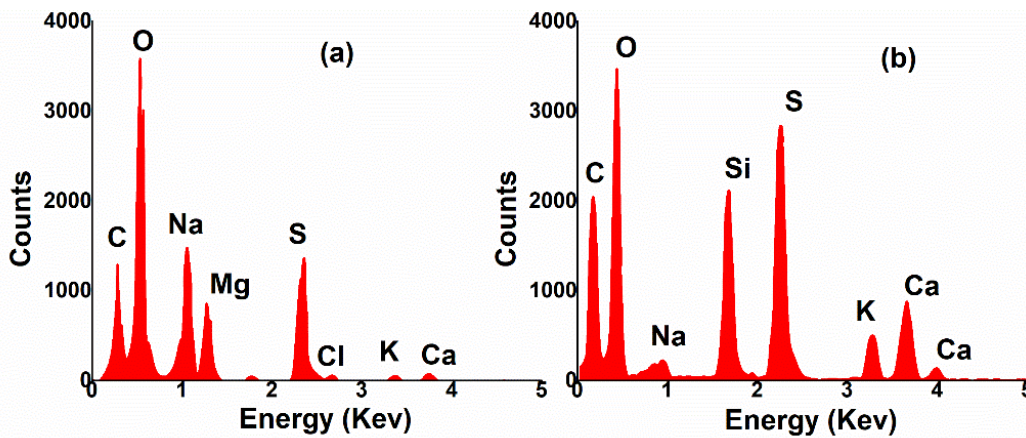


Figura 4.12. a) y b) Espectros EDX de las de partículas de partículas secundarias complejas mostradas en la **Figura 4.11 a y b**, respectivamente.

4.3 Composición y morfología del aerosol dentro de la CM.

La **Figura 4.13** muestra imágenes TEM de partículas muestreadas en Altzomoni cuando la CM sobrepasaba la altura de la montaña Altzomoni. Todas las partículas tienen diferentes formas y diámetros $<1 \mu\text{m}$. Se observó la presencia de TB y hollín (**Figura 4.13 a y b**), ambas originadas por eventos de quema de biomasa en poblaciones cercanas. La ubicación y elevación de Altzomoni ($\sim 4,000 \text{ msnm}$) puede favorecer la presencia de partículas transportadas desde otras áreas. Sin embargo, es importante resaltar que la mayoría de las TB observadas en este estudio son redondeadas y están compuestas exclusivamente de C y O, lo que indica que son partículas primarias frescas generadas localmente. La morfología compleja y la composición química mixta de algunas partículas también sugieren la presencia de partículas envejecidas procedentes de otras áreas. Tal es el caso de las partículas en las **Figuras 4.13 d y e**, en donde las partículas con tamaños menores de 300 nm están cubiertas con un material que en algunos casos era sensible al haz del microscopio.

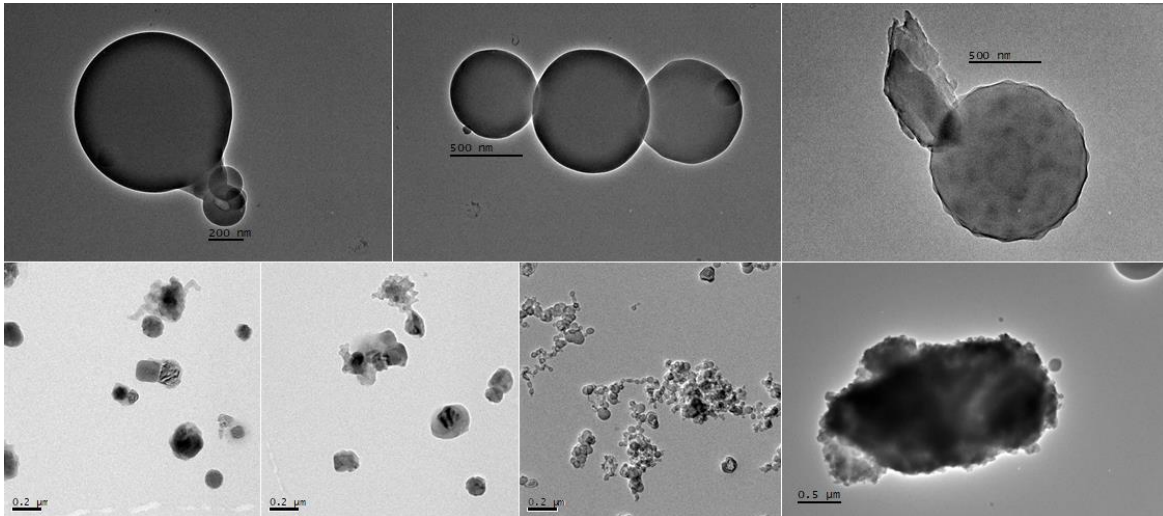


Figura 4.13 Imágenes TEM de diferentes partículas atmosféricas muestreadas en el sitio Alzomoni durante el periodo de expansión de la CM (11:00 – 17:00 horas).

4.4 Composición y morfología de partículas de aerosol en la TL

En la **Figura 4.14** se muestran imágenes TEM de partículas muestreadas durante la noche y la madrugada, un horario sin influencia de CM. Aunque se observan diversos tipos de partículas, predominan las partículas que contienen azufre, el hollín y TB. Aunque todas estas partículas pueden provenir de las quemas de biomasa, aquellas ricas en azufre también podrían ser el resultado de las emisiones del volcán Popocatépetl. La mayoría de partículas observadas en la TL, presentan morfologías complejas y están mezcladas internamente, evidenciando un proceso de envejecimiento que indicaría el transporte de larga escala. Durante la temporada de primavera en México, se producen varios incendios en campos de cultivo, pero principalmente en grandes reservas forestales, como las ubicadas en la península de Yucatán, que pueden transportarse regionalmente (Yokelson et al. 2007, 2009).

Las imágenes TEM y la composición elemental de las partículas en la TL, evidenciaron que el S es un elemento que contribuye significativamente en la composición química del aerosol submicrométrico, especialmente durante la temporada de quemas de biomasa (primavera).

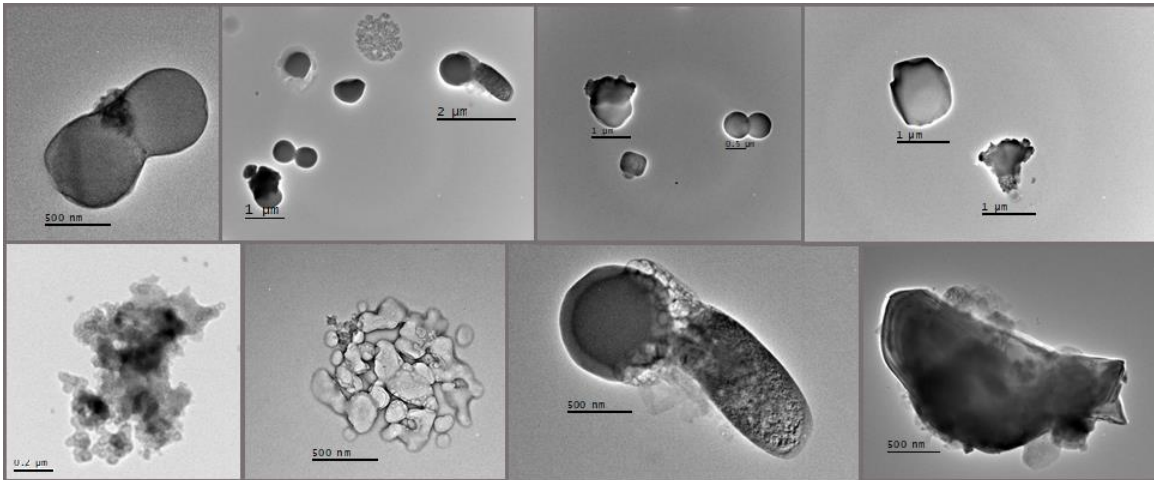


Figura 4.14. Imágenes TEM de diferentes partículas atmosféricas muestreadas en la TL (12:00 – 06:00 y 06:00 – 11:00 horas).

4.5 Composición elemental de las partículas en la CM y la TL

Se realizó una caracterización elemental de las partículas de aerosol aplicando un análisis estadístico basado en las diferentes señales de 32 espectros EDX. Las partículas fueron clasificadas en 6 grupos de acuerdo con la presencia ciertos elementos característicos. Adicionalmente, se ponderó el porcentaje atómico (altura de la señal) de los siguientes elementos: C, N, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe y Zn. Los 6 grupos que describen la composición elemental de las partículas en Altzomoni son los siguientes:

- Grupo 1: Partículas con C. Se caracteriza por una contribución dominante de carbón. El segundo elemento más abundante es O, seguido de S.
- Grupo 2: Partículas ricas en S. Aquí se agruparon a aquellas partículas que presentaban altos porcentajes de azufre, acompañado por una señal muy intensa de C y en muchos casos por una señal de baja intensidad de K
- Grupo 3: Polvo. En este grupo se consideraron las partículas que tenían una contribución significativa de los siguientes elementos metálicos: Al, Na, Mg, Ca, Fe y K.
- Grupo 4: Partículas ricas en K. se observaron como aglomerados de carbono, caracterizadas por una contribución dominante de C, acompañado de la señal K de baja intensidad y en muchos casos un pico de S.

- Grupo 5: partículas ricas en Na, Caracterizado por una contribución dominante de carbón con una contribución significativa de sodio, que en la mayoría de los casos aparece acompañado de una señal de S y un porcentaje mínimo de Cl.
- Grupo 6: otros. Se agruparon partículas con contribuciones mínimas (porcentajes atómicos <5%) de otros elementos como: Br, Cl, P y Zn.

En la **Figura 4.15** se presentan las gráficas de pastel de la composición elemental de las partículas muestreadas en dos diferentes periodos: a) la TL (12:00–06:00 hrs y 06:00 – 11:00 hrs) y b) durante la expansión de la CM (11:00–17:00 hrs). La composición porcentual de las partículas en ambos periodos no presenta diferencias significativas, salvo en algunos elementos como el C, S y los minerales (: Al, Na, Mg, Ca, Fe y K). Las partículas muestreadas durante el periodo de expansión de la CM, presentaron un mayor porcentaje de C (47%) que aquellas partículas muestreadas durante el periodo de TL (40%). Algo importante a destacar son las cantidades significativas de S que se midieron para las partículas en ambos periodos TL (25%) y CM (19%). Como ya se mencionó con anterioridad, el azufre que contienen las partículas puede provenir de fuentes antropogénicas (emisiones vehiculares y quema de biomasa), pero también puede provenir de las emisiones volcánicas del Popocatepetl. El alto porcentaje de S durante el periodo TL, podría evidencia que este podría venir de una fuente natural. Vale la pena recordar que este análisis se basa principalmente en las partículas de aerosol muestreadas durante la temporada seca, que es una temporada caracterizada por los múltiples eventos de quema de biomasa. Las partículas recolectadas en ambos periodos tanto en TL cómo CM, mostraron porcentajes iguales de K, elemento que es un trazador que identifica las emisiones producidas por la quema de biomasa. El aerosol recolectado en Alzomoni también está conformado de una cantidad significativa de polvo; 20% para las partículas recolectadas en TL y 15% para aquellas muestreadas durante la expansión de CM. Ese mayor porcentaje en TL se puede deber a la resuspensión de suelos, pues en algunos días se observaron vientos fuertes que pudieron incorporar el polvo rico en ceniza volcánica en el aire.

Cabe recordar que el sitio Altzomoni está ubicado a ~12 km del Popocatépetl, el cual emite frecuentemente plumas de ceniza volcánica que recubren los suelos de la zona. Finalmente, las partículas ricas en Na, presentan porcentajes muy bajos. En la gran mayoría de casos, este elemento se podría considerar parte del grupo de partículas de polvo, pero algunos espectros EDX estuvieron acompañados de señales de Cl con baja intensidad, lo que pudiera evidenciar la presencia de sal.

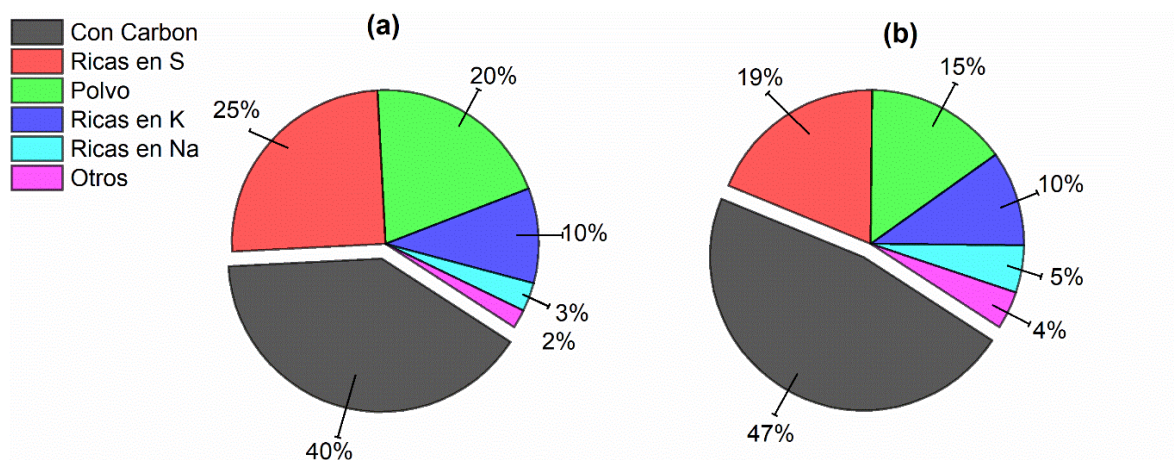


Figura 4.15. Gráficas de pastel de la composición elemental de las partículas muestreadas en dos diferentes periodos: a) la TL (12:00–06:00 hrs y 06:00–11:00 hrs) y b) durante la expansión de la CM.

4.6. Análisis de cationes

En la **Figura 4.16** se muestra la concentración de cationes durante las condiciones de TL (**Figura 4.16 a**) y durante las horas en donde se expande la CM (**Figura 4.17 b**). En términos generales se observa que las concentraciones de los cationes tienden a ser más grandes en las partículas recolectadas en presencia de la CM, excepto para los cationes K^+ y Na^+ que presentan sus mayores concentraciones en la TL durante los días 14 y 17 de abril (2019). Las concentraciones de estos aniones fueron medidas usando la técnica HPLC (para ver el tratamiento de la muestra ver **Sección 3.5.1.1**).

Entre las especies medidas se encuentra el NH_4^+ , el cual es un catión que se acumula principalmente en las partículas finas. Este es un ion secundario que se forma a partir de la reacción de amoníaco (NH_3) en fase gaseosa con ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3). La presencia del catión NH_4^+ en las partículas de Altzomoni, se podrían evidenciar algún contenido de sales de amonio (p. Ej., Sulfato de amonio y nitrato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y NH_4NO_3) que son a menudo componentes principales del aerosol de modo fino, especialmente durante episodios de alta contaminación del aire en zonas urbanas. Sin embargo, las fuentes del NH_3 (que posteriormente genera el ion NH_4^+) son más diversas y no pueden asociarse solamente a contaminación urbana (emisiones vehiculares). La zona en donde está ubicado el OAA, es una región rural en donde las principales fuentes de emisión de NH_3 , pueden ser el estiércol del ganado y los fertilizantes.

Por otro lado, el valor máximo de la concentración del K^+ medido en la TL (del día 14/04/19) fueron ~6 veces mayor que la concentración del mismo iones medida durante el periodo de CM. Este elemento tiene múltiples fuentes de emisión (p. Ej., Humo de madera, polvo del suelo, sal marina, fuego de carbón, industria y cocción de carne), pero sin duda las concentraciones altas de potasio soluble (K^+) en la atmósfera se pueden atribuir a la quema de biomasa. En la **Figura 4.16** también se observa que las concentraciones de Na^+ son significativamente altas tanto dentro como fuera de CM. Para establecer el origen de este elemento sería necesario realizar análisis adicionales, como por ejemplo medir las concentraciones del anión Cl^- y elaborar correlaciones para descartar o establecer la presencia de partículas de sal marina (NaCl). Como ya se ha mencionado, la zona alrededor de la montaña Altzomoni es rural en donde predominan actividades agrícolas. Debido a lo anterior, también se podría decir que las concentraciones de Na^+ pueden ser el resultado del uso de cierto tipo de fertilizantes en los campos de cosecha.

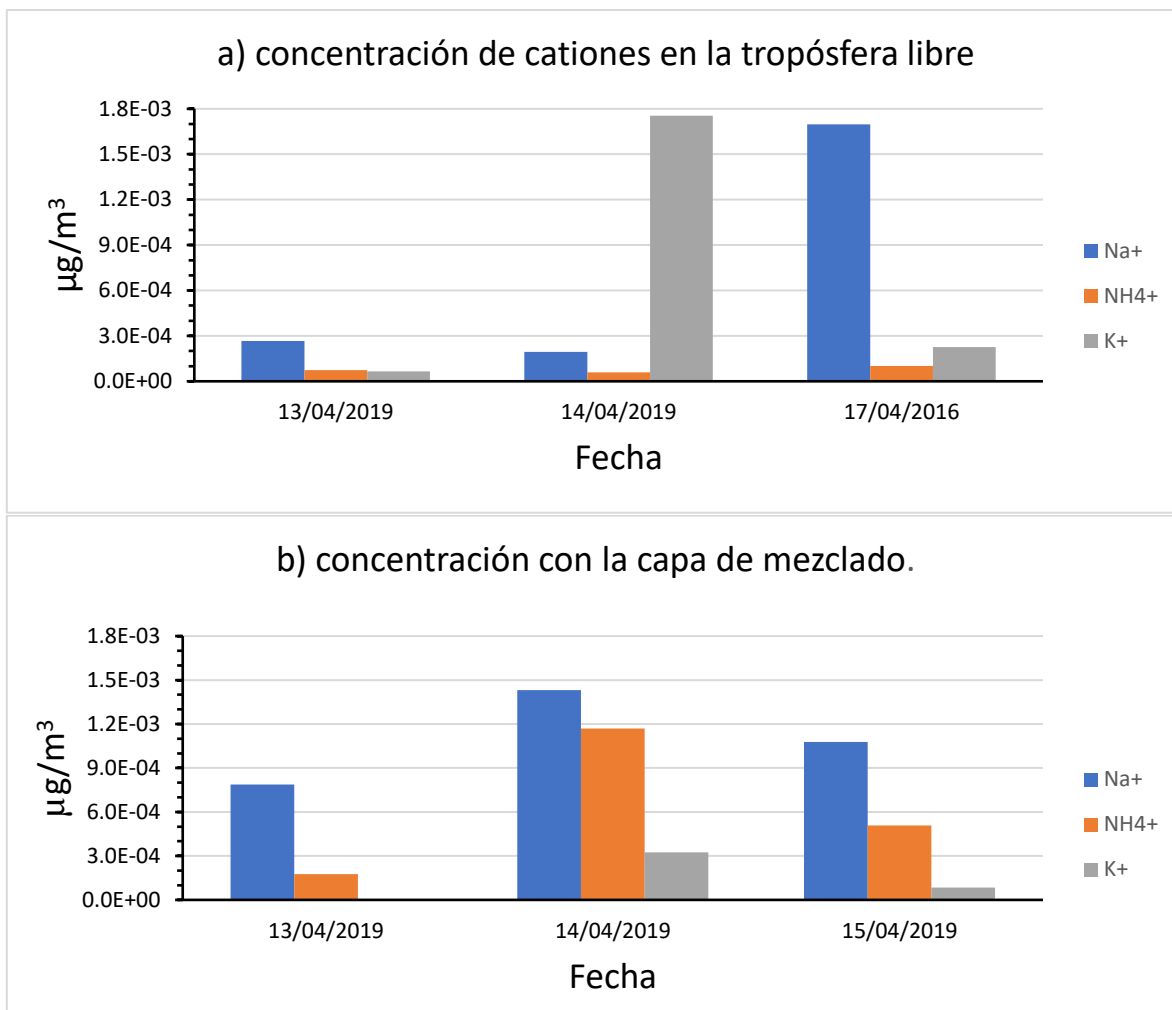


Figura 4.16. Gráfica de concentración de cationes en: a) condiciones de tropósfera libre (12:00 – 06:00 y 06:00 – 11:00 horas) y b) durante la expansión de la CM (11:00 – 17:00 horas).

4.7 Análisis de aniones

En la **Figura 4.17** se presentan los resultados de la concentración de aniones en condiciones de TL (12:00 – 06:00 y 06:00 – 11:00 horas) (**Figura 4.17 a**) y en horas de expansión de la CM (11:00 – 17:00 horas) (**Figura 4.17 b**). La medición de estas especies se realizó usando la técnica de cromatografía de iones. En este trabajo solo se presentan las concentraciones de los aniones NO_3^- , NO_2^- y SO_4^- , porque en el laboratorio solo se contaba con los 3 estándares correspondiente a cada anión.

Las concentraciones de los aniones reportadas en esta tesis son un orden de magnitud menor que las concentraciones medidas en la CDMX (Molina et al. 2010; Vega et al. 2011). De igual manera que los cationes (**Figura 4.16**), se observó que las concentraciones de los aniones tienden a ser mayor para las partículas colectadas en presencia de la CM. Todos los aniones tienen como principal fuente las emisiones antropogénicas (gases provenientes de zonas urbanas, combustión de combustibles fósiles) excepto el anión SO_4^- que también puede tener como origen las emisiones volcánicas.

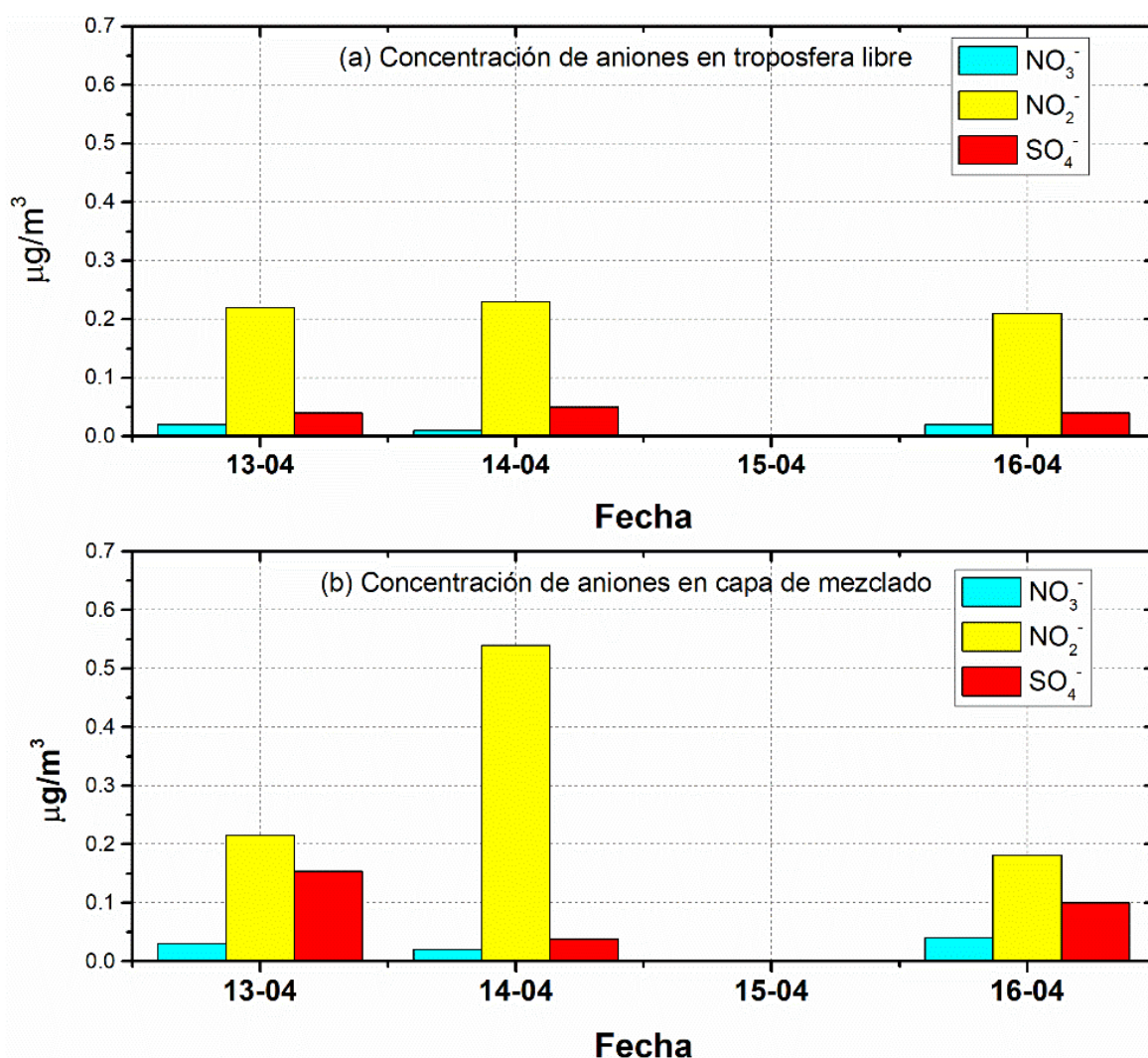


Figura 4.17. Gráfica de concentración de aniones en: a) condiciones de tropósfera libre (12:00 – 06:00 y 06:00 – 11:00 horas) y b) durante la expansión de la CM (11:00 – 17:00 horas).

4.8 Resultados de micrografías SEM

En este punto se debe recordar al lector que, una gran parte de los espectros EDX se obtuvieron vía el uso del SEM debido a la practicidad que implicaba utilizar este equipo (ver **Sección 3.4.3**).

4.8.1 Imágenes SEM de cenizas volcánicas

En la **Figura 4.18** se muestran imágenes SEM y los espectros EDX de cenizas volcánicas compuesta principalmente de aluminosilicatos, es decir, partículas ricas en Al y Si con contribuciones menores de K, Ca y Fe. Estas partículas pueden identificarse fácilmente porque son compactas y sus espectros EDX muestran altas contribuciones de Si y Al con señales intensas. Estas partículas son muy abundantes en la fracción más gruesa de la distribución de tamaños de las partículas de aerosol atmosférico. La **Figura 4.18 a**, muestra una imagen SEM y el espectro EDX típico de una partícula rica en Al y Si. Otros elementos detectados en partículas de aluminosilicatos, incluyen el K, Ca y Fe; así como menores cantidades de Na, Mg, Ti, Zn, Mn y Ni. Debido a la composición química y la morfología de estas partículas, podemos asumir que su origen radica en la corteza terrestre.

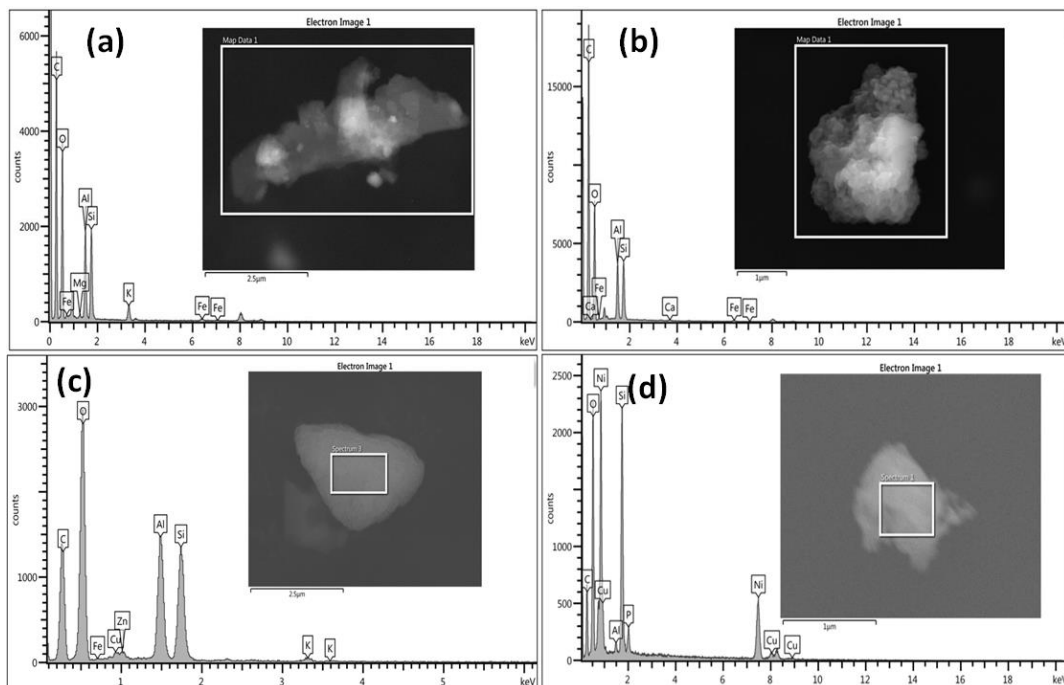


Figura 4.18 Imágenes SEM de partículas minerales ricas en Al y Si

Es importante aclarar que, aunque algunos espectros EDX de partículas mostradas a lo largo de esta sección presentaron señales de baja intensidad de Níquel (Ni), este no se puede asociar directamente a la composición del aerosol. El Ni es un elemento que podría pertenecer a la composición elemental del porta muestras del SEM.

Por otro lado, la **Figura 4.19** muestra la imagen de una partícula compuesta principalmente de Si con un tamaño menor de 3 μm . Aunque la señal de mayor intensidad es de C, este puede ser el resultado de algún proceso temprano de envejecimiento. La forma de esta partícula nos indica que esta es una ceniza volcánica probablemente resultado de una emisión que coincidió con el periodo de muestreo. Como es sabido, la ceniza volcánica se genera por la fragmentación del magma fundido.

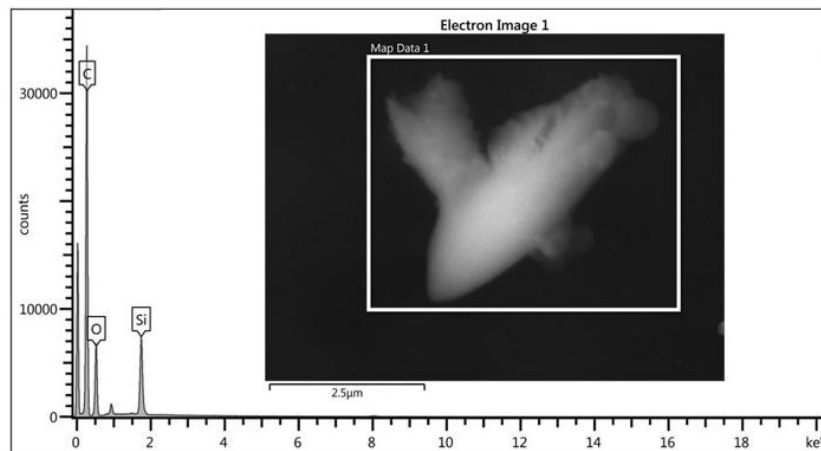


Figura 4.19. imagen SEM y espectro EDX de una partícula atmosférica identificada como ceniza volcánica

Un hallazgo observado en los aluminosilicatos mostrados en las **Figuras 4.18 a y b**, es el alto grado de mezcla que presentan. Los mapeos elementales realizados con la técnica EDX (**Figuras 4.20 y 4.21**) muestran que la distribución de los diferentes elementos en las partículas es casi heterogénea. Esto podría confirmar que estas partículas provienen del suelo (resuspensión de polvos), aunque también podrían ser partículas de ceniza volcánica proveniente de alguna emisión del Popocatepetl.

La presencia de los elementos C y K también distribuidos heterogéneamente, muestran que la partícula podría estar recubierta por material orgánico originado por la quema de quema de biomasa. Sin embargo, la ausencia de S y N demuestran que la partícula no presenta altos grados de envejecimiento.

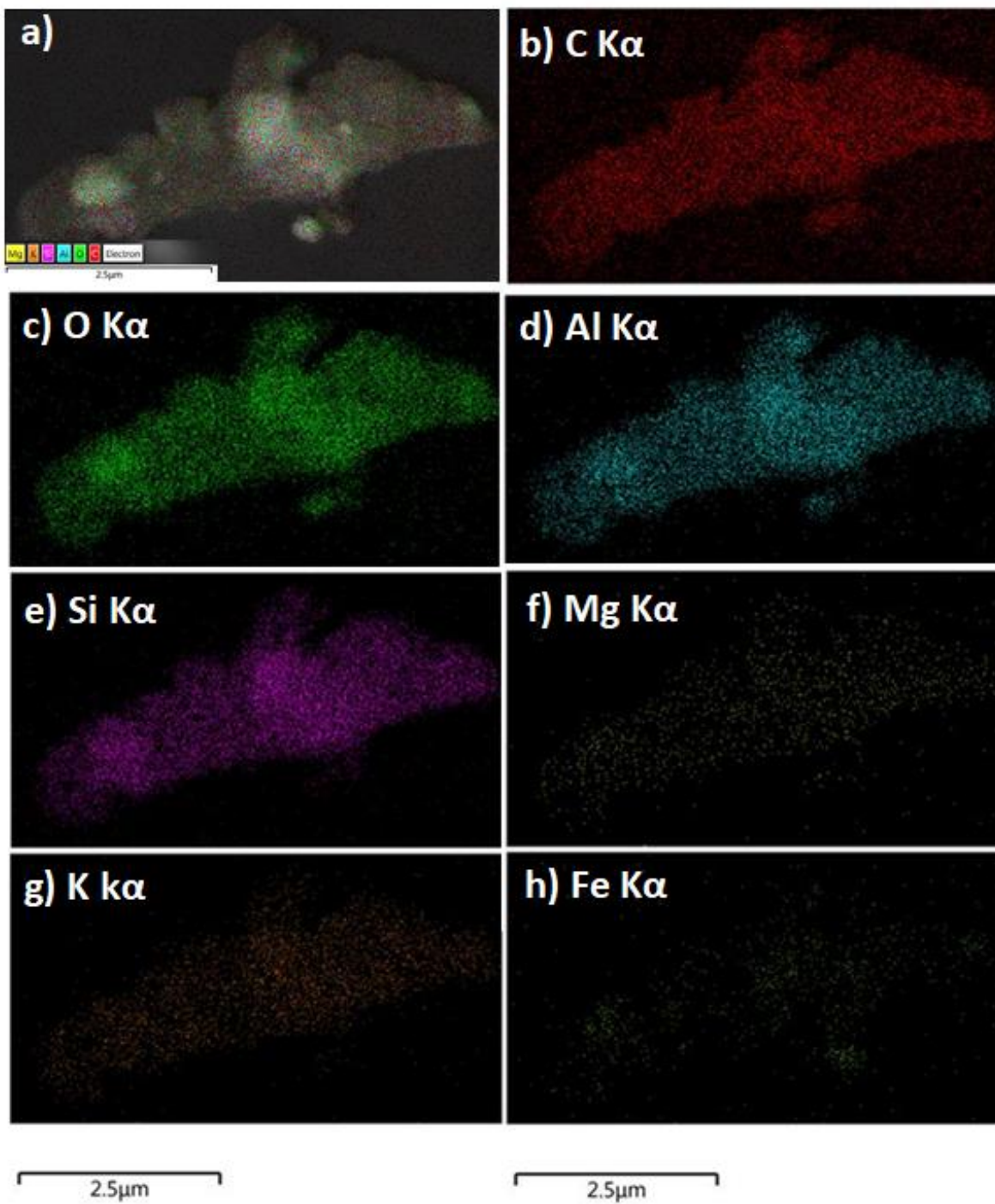


Figura 4.20. Mapeo de la composición elemental de una partícula atmosféricas ricas en Al y Si

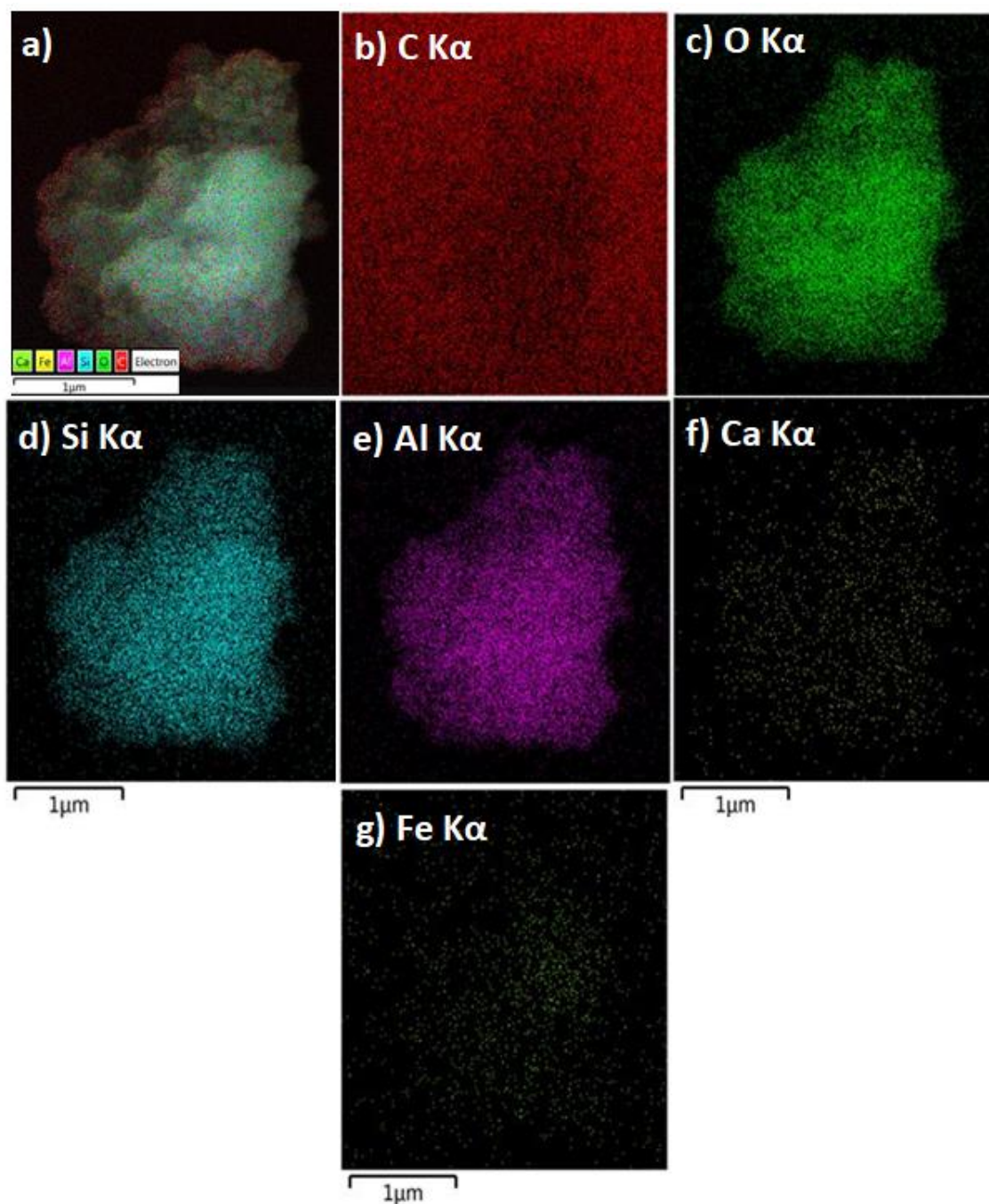


Figura 4.21. Mapeo de la composición elemental de una partícula atmosférica ricas en Al y Si.

4.8.2 Imágenes SEM de partículas ricas en Calcio

Una imagen SEM típica y un espectro EDX relativa de estas partículas se muestran en la **Figura 4.22**.

Estas partículas se caracterizan por su forma irregular y por la presencia de Ca, P, C y O. La señal de carbono en el espectro puede relacionarse a la presencia de carbonato de calcio (CaCO_3). Sin embargo, el espectro EDX muestra una señal de S de baja intensidad que también sugiere la presencia CaSO_4

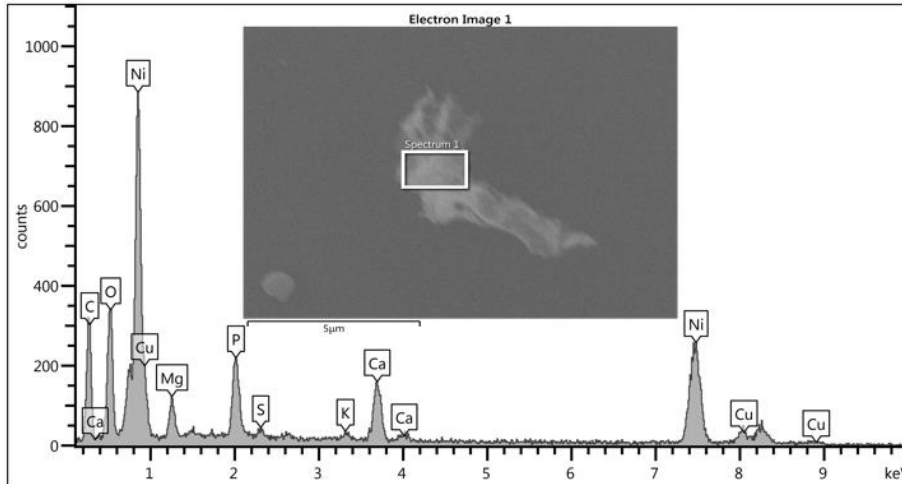


Figura 4.22 Mapeo de la composición elemental de una partícula atmosférica ricas en Ca y Si.

4.8.3 Imágenes SEM de TB

En la **sección 4.2.3** se presentaron imágenes TEM de las partículas denominadas TB. En esta sección se presentarán imágenes SEM y sus espectros EDX que nuevamente confirman la presencia de estas partículas en la atmósfera de Altzomoni. Las imágenes que se mostrarán en esta sección corresponden a partículas semi redondas con tamaños ligeramente mayores a 1 μm, mientras que las partículas en la **Figura 4.7**, presentaron tamaños < 1 μm. Esta es una diferencia importante, pues el tamaño de las partículas determina las propiedades físicas del aerosol y tiempos de residencia en la atmósfera. Las partículas TB a menudo se observan a partir de la quema de biomasa y han llamado la atención debido a su alta eficiencia en la absorción de la radiación solar.

En diversos estudios han encontrado que las TB son diferentes del hollín, pero muy similares a las partículas compuestas de carbono orgánico (Pósfai et al. 2004; Pósfai and Buseck 2010). La débil señal de O se debe a que los TB presentan capas oxigenadas debido a los procesos de envejecimiento atmosférico.

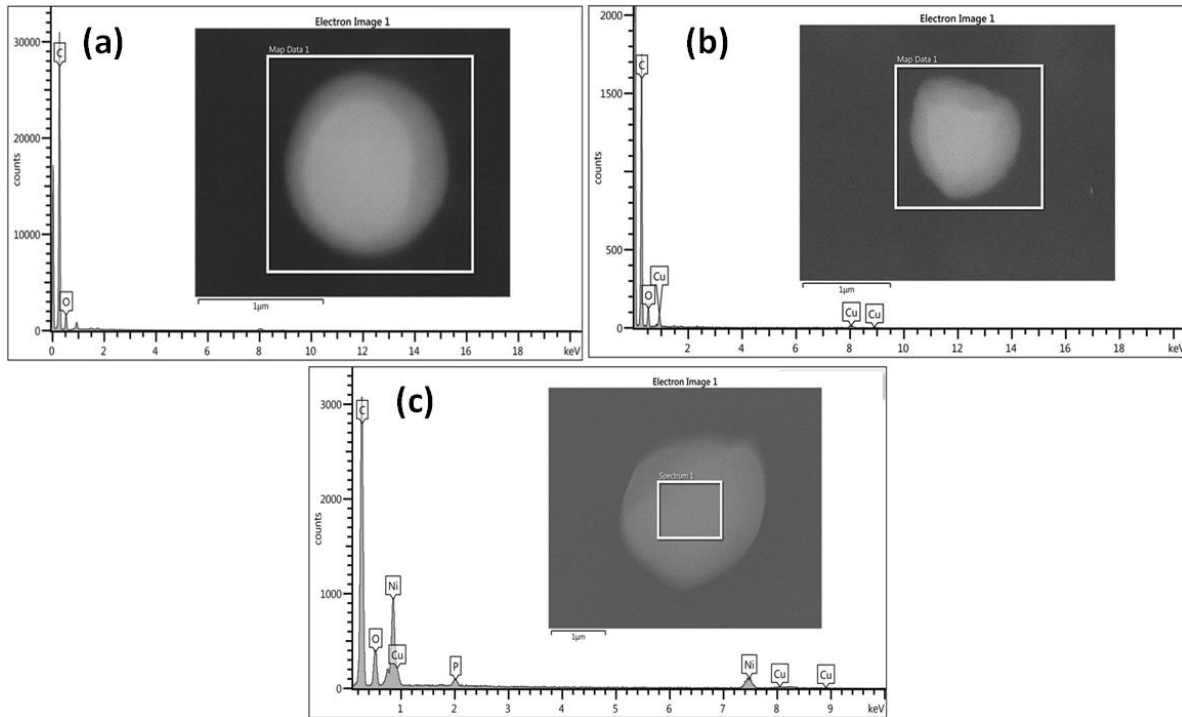


Figura 4.23. Imágenes SEM y espectros EDX de TB.

En la **Figura 4.24** se muestra el mapeo EDX de los TB mostrados en la **Figura 4.23 a y b**. Estas partículas pueden coexistir con muchos otros tipos de partículas (por ejemplo, sales inorgánicas, hollín y otros materiales carbonáceos), como se observa en el espectro EDX de la **Figura 4.23 c**, en donde aparece una señal de fósforo. Según Pósfai et al., (2004), estas partículas experimentan un rápido procesamiento atmosférico una vez que son liberadas de los incendios, pues se oxidan con rapidez y pueden reaccionar con otras especies atmosféricas.

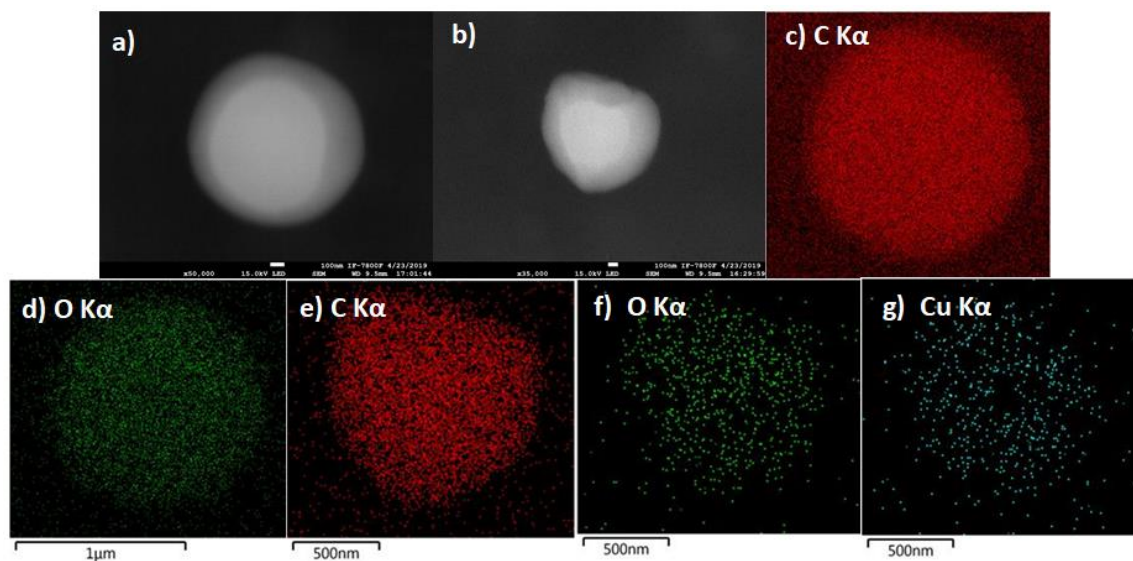


Figura 4.24. Mapeo de la composición elemental EDX de las partículas TL

4.8.4 Imágenes SEM de partículas metálicas

En la **Figura 4.25** se muestra la imagen SEM y el espectro EDX acompañado del mapeo de la composición elemental de una partícula atmosférica metálica con un tamaño $\sim 5\mu\text{m}$ compuesta principalmente de Zn y Cu. En esta ocasión, se observa por primera vez la contribución del zinc y un importante pico de cobre, ambos con una intensa distribución a lo largo del mapeo. Por su parte, el oxígeno se ve difuso y distribuido en toda la imagen. En este caso la señal intensa de C corresponde a la superficie de la rejilla de microscopía, la cual está recubierta por un material polimérico (denominado colodión). Todo el mapeo de carbono se encuentra en la parte externa, alrededor de la partícula y claramente se nota la ausencia de C sobre el aerosol. El oxígeno también está presente en el mapeo, e indica que algunos elementos se encuentran formando óxidos. En este caso las contribuciones de cobre y Zinc son máximas.

La partícula en la **Figura 4.26** también corresponde a una partícula metálica compuesta principalmente de plata, la cual muestra un pico muy intenso. Es la primera aparición de la plata en este estudio. Esta partícula con un tamaño menor de $3\mu\text{m}$, tiene una forma irregular.

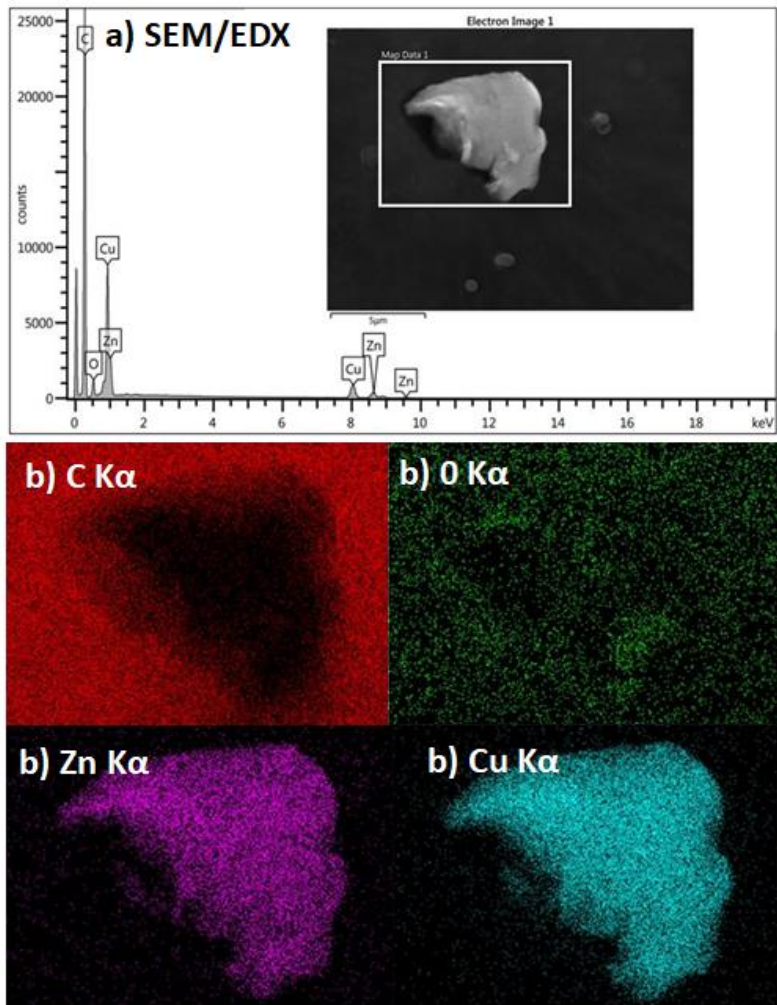


Figura 4.25. a) SEM/EDX y Mapeo de la composición elemental EDX de una partícula metálica compuesta principalmente de Zn y Cu.

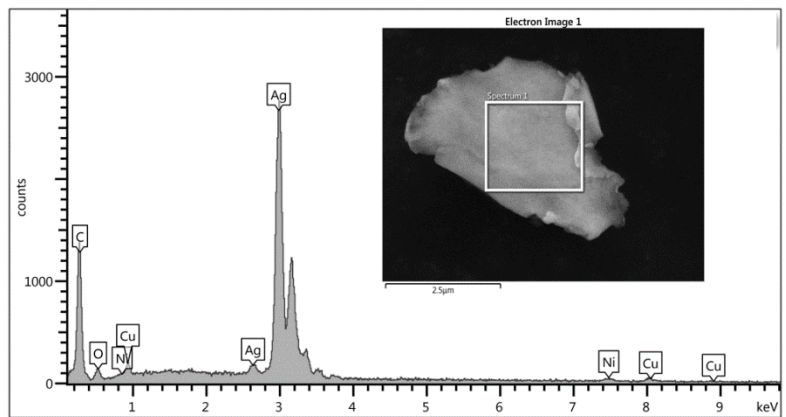


Figura 4.26. Imágenes SEM y espectro EDX de partículas atmosféricas metálicas.

4.9 Trayectorias de las masas de aire

Para identificar las trayectorias de las masas de aire que llegan al sitio de muestreo, se utilizó el modelo NOAA-HYSPLIT (National Oceanic and Atmospheric Administration por sus siglas NOAA y Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory por sus siglas HYSPLIT). Este modelo permite calcular las trayectorias de las parcelas de aire, determinado el posible origen de las masas de aire que pueden acarrear aerosol y gases desde diferentes regiones (Stein et al. 2015).

El HYSPLIT es uno de los modelos de transporte y dispersión atmosférica más utilizados en la comunidad de ciencias atmosféricas (Stein et al. 2015). En la **Figura 4.27** se muestran las simulaciones de las retrotrayectorias usando el modelo HYSPLIT de masas de aire a diferentes alturas (100, 500 y 1000 sobre el nivel del suelo) para los diferentes días del muestreo (13 – 17 de abril del 2019).

En todas las figuras se observa que las masas de aire provienen desde la región suroeste del OAA, atravesando la atmósfera alrededor del volcán Popocatepetl. Esas masas de aire también atraviesan parte del estado de Morelos, en donde se ubican las ciudades de Cuautla y Cuernavaca. Lo anterior indica que las mediciones no sólo pudieron ser afectadas por las emisiones volcánicas, sino también debido a la presencia de partículas de aerosol y gases provenientes desde esos centros urbanos. Durante la primavera hubo muchas quemadas en el estado de Morelos, y es probable que algunas partículas de hollín generadas por la quema de biomasa provengan desde esa región.

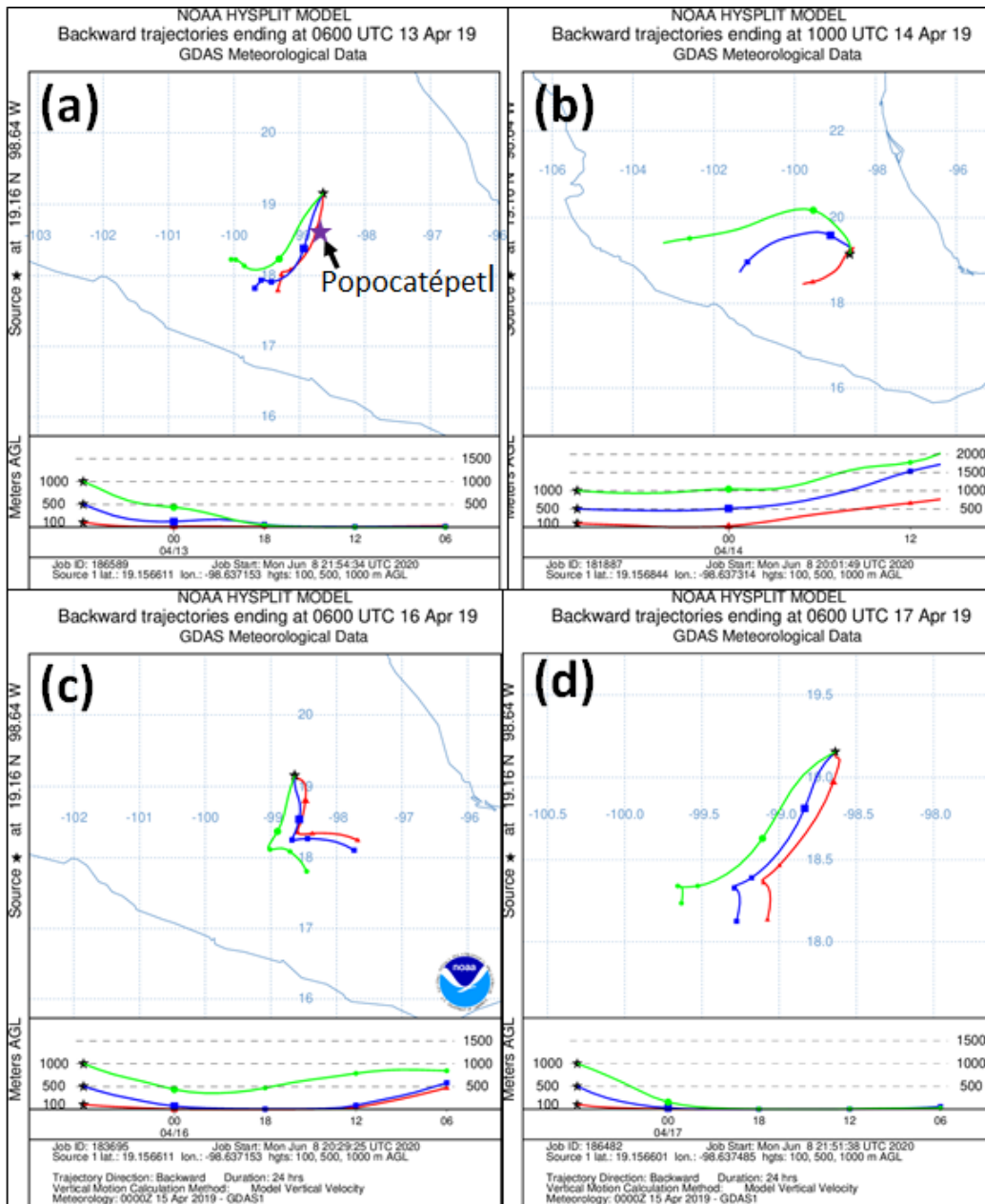


Figura 4.27. Simulación de retro-trayectorias usando el modelo NOAA HYSPLIT de masas de aire a diferentes alturas (100, 500 y 1000 sobre el nivel del suelo) para los días del muestreo a) 13, b) 14, c) 16 y d) 17 de abril del 2019.

4.10 Morfología y composición química de partículas en la CDMX

En esta sección se mostrarán partículas muestreadas en la CDMX, en el campus universitario de la UNAM. Los instrumentos de muestreo se ubicaron en la azotea del edificio principal del CCA. En esta sección ya no se hablará de la TL, pues en la

CDMX, siempre estaremos inmersos dentro de la CM. Los muestreos se realizaron en 2 horarios: durante la tarde en donde la CM está expandida y en la madrugada cuando la CM se comprime al máximo. La principal diferencia observada en la composición y morfología de las partículas en ambos horarios, dependen fuertemente de los patrones de tráfico vehicular. En las horas de la tarde (12:00 – 17:00 horas) hay un tránsito constante de vehículos, mientras que en la madrugada (00: 00 – 05:00 horas) se reduce significativamente el paso de vehículos y de personas. Entonces, la mayoría de las partículas de aerosol mostradas en esta sección consiste en emisiones antropogénicas.

4.10.1 Muestreo vespertino (CM expandida)

En la **Figura 4.28** se muestran imágenes TEM de partículas atmosféricas colectadas en la CDMX dentro del campus de la UNAM en el horario de la tarde (12:00 – 17:00 horas). Las imágenes revelan la morfología de las partículas y confirman que se encuentran en la atmósfera en formas complejas. En esta imagen hay varias partículas con diferentes formas (unas más irregulares que otras), pero es importante destacar la estructura de las partículas en las **Figuras 4.28 a y b**. Estas partículas son las TL descritas anteriormente. Es importante mencionar que en la mayoría de las imágenes TEM las muestras de la CDMX se observaron este tipo de partículas. Otro tipo de partículas que se observaron con alta frecuencia, fueron los aglomerados de hollín, que en este caso se observaron formando grandes agregados con tamaños mayores a 2 μm . En muchos casos ese fue el tamaño normal de la partícula, pero en otros observamos que el aglomerado se pudo formar dentro de la placa de impactación del MOUDI debido a los prolongados tiempos de muestreo. Dentro del MOUDI las partículas pudieron chocarse y adjuntarse una encima de otra, formando un agregado de mayor tamaño. Es importante mencionar que para todos los muestreos de esta tesis se usaron los mismos tiempos (4 – 5 horas), pero la concentración del aerosol en la CDMX pudo favorecer la aglomeración de las partículas.

En la **Figura 4.28 c** se muestra el hollín que está formado de diminutas esférulas de tamaño nanométrico que se unen formando agregados o cadenas (Seinfeld and Pandis 2006). Es muy probable que esta partícula (**Figura 4.28 c**), sea el producto de una emisión vehicular. Si se compara este agregado de hollín con aquel mostrado en la **Figura 4.2** (partícula en Altzomoni que pudo ser emitida durante las quemadas de biomasa) se observará una clara diferencia en el tamaño de las esférulas. Esa diferencia se debe a los procesos de combustión en donde se origina cada partícula. La quema de biomasa es un proceso de combustión abierto en donde se quema material vegetal, mientras que las emisiones vehiculares son producto de un proceso de combustión cerrado en donde ocurren a altas temperaturas.

En la **Figura 4.28 e y f**, se observan partículas que tienen una composición inorgánica. La mayoría de estas partículas mostraron S y N en la composición elemental analizada con el EDX. La presencia de estos elementos indica que es un aerosol secundario que proviene de emisiones vehiculares.

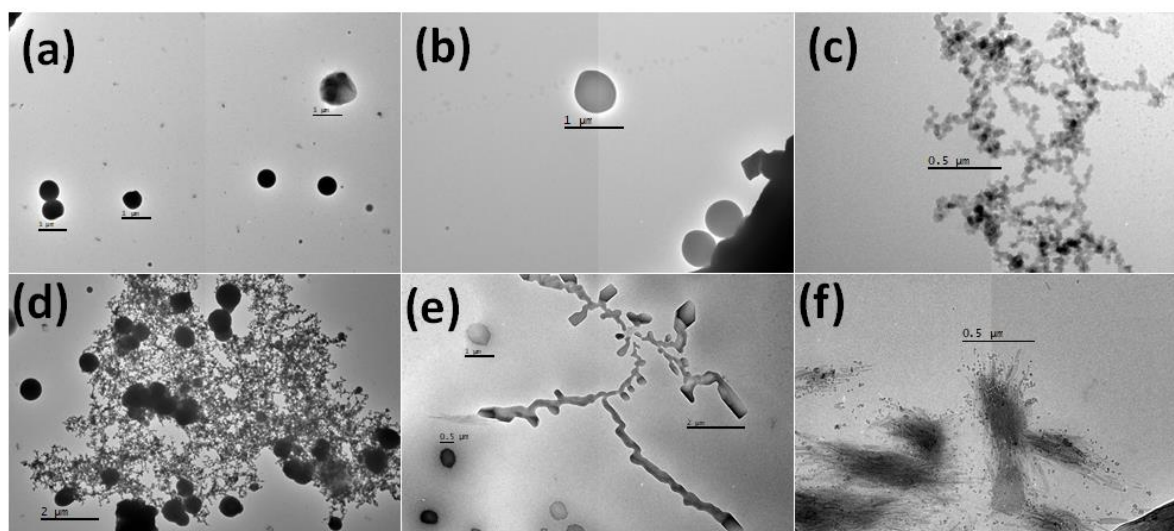


Figura 4.28 Imágenes TEM de partículas atmosféricas muestreadas en la Ciudad de México dentro del campus de la UNAM en el horario de la tarde (12:00 – 17:00 horas).

En la **Figura 4.29** se muestran imágenes TEM y SEM con sus respectivos espectros EDX que muestran la composición elemental de partículas de hollín muestreadas en la CDMX. La partícula en la **Figura 4.29 a**, corresponde a un agregado de hollín con una morfología muy compleja y una composición elemental muy variada en donde la señal más intensa del espectro corresponde al C. La partícula también muestra Si, Fe, Al y K, que evidencia su interacción con otras provenientes del suelo. El sulfato, (señalado con la flecha roja en **Figura 4.29 a** es un elemento común en casi todos los EDX de las muestras en la CDMX, presenta una baja señal y evidencia cierto grado de envejecimiento.

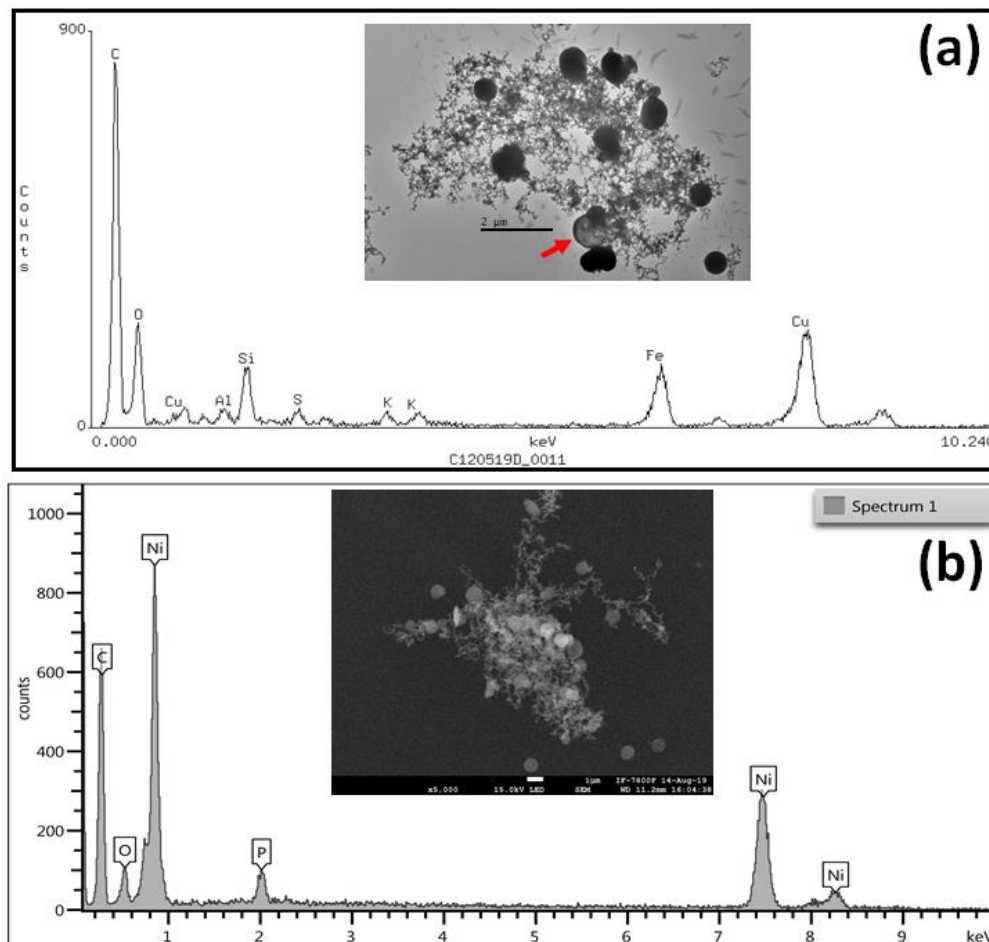


Figura 4.29. Imágenes TEM y SEM con sus respectivos espectros EDX que muestran la composición elemental de partículas de hollín muestreadas en la CDMX.

4.10.2 Muestreo matutino (CM comprimida)

Las rejillas TEM correspondientes a los muestreos durante la madrugada, presentaron un bajo número de partículas. Aunque se observó el hollín, este no apareció con tanta frecuencia y eran aglomerados con tamaños menores. La mayoría de las partículas fueron compactas con morfologías simples como se muestran en la **Figura 4.30**. La partícula en la **Figura 4.30 a** es redonda, pero se observa que sufrió un proceso de degradación con el haz, lo cual evidencia su composición inorgánica, probablemente dominada por la presencia de S y N.

Por otro lado, el aerosol en la **Figura 4.30 b** exhibe una morfología típica de una partícula procedente del suelo. El espectro EDX (**Figura 4.31 a**) de esta partícula muestra que contiene poco carbono y que está enriquecida con Si, pues es la señal más intensa. También contiene Al y Fe, elementos que demuestran su procedencia del suelo.

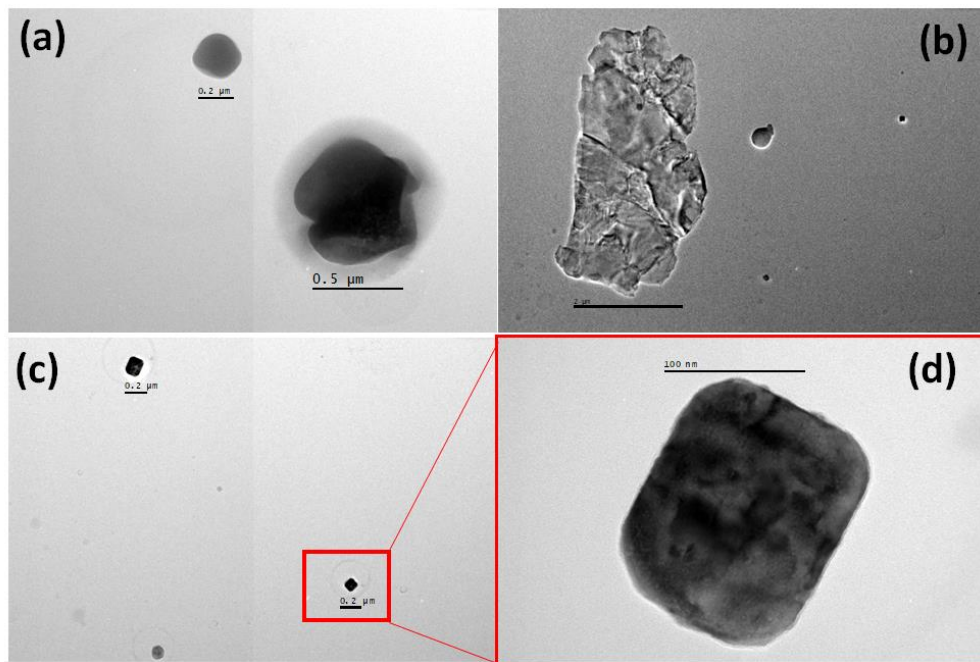


Figura 4.30. Imágenes TEM de partículas atmosféricas muestreadas en la CDMX dentro del campus de la UNAM durante la madrugada (00:00 – 05:00 horas).

Las partículas mostradas en la **Figura 4.30 a** son ciertamente peculiares debido a la bien definida morfología. Consisten en pequeños rectángulos con tamaños < 200 nm, con un espectro EDX (**Figura 4.31 b**) dominado por el Na y Cl, elementos que presentan las señales más intensas.

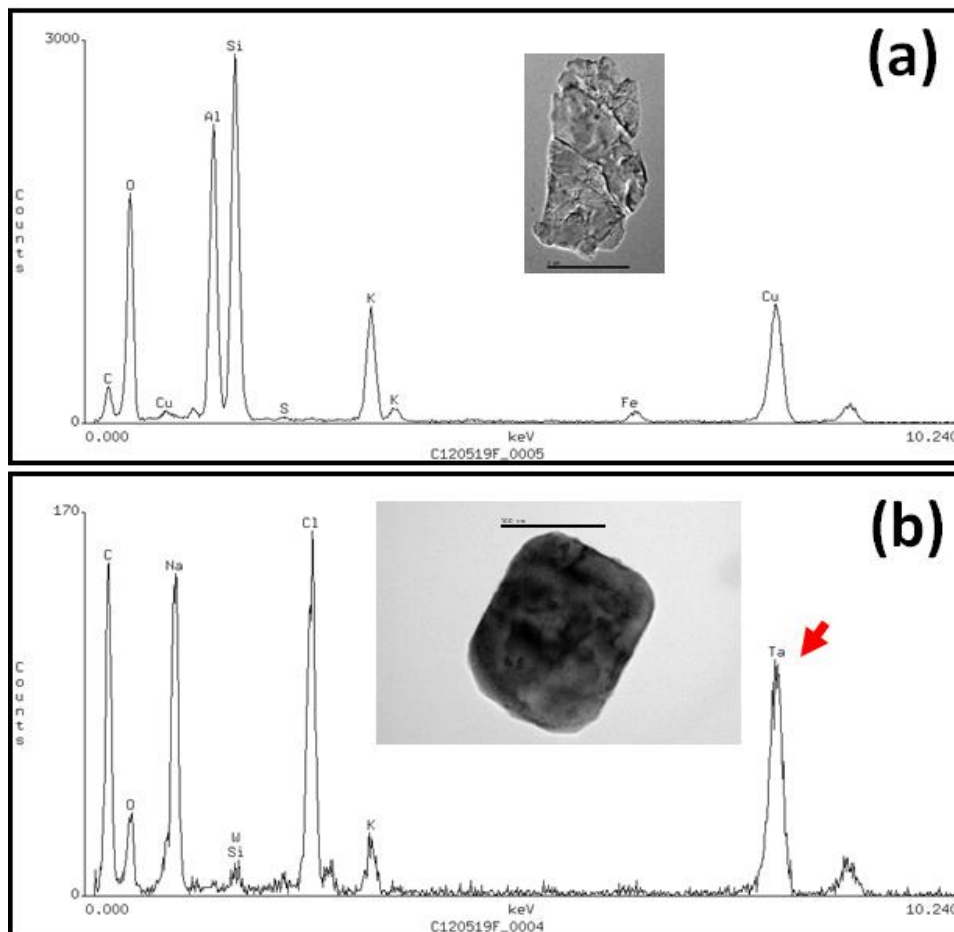


Figura 4.31 Imágenes TEM con sus respectivos espectros EDX de partículas muestreadas en la CDMX durante la madrugada (00:00 – 05:00 horas). De acuerdo con la composición elemental las partículas son: a) polvo (aluminosilicatos) y b) diminuto cristal de NaCl (sal)

Algo muy importante a destacar en esta partícula es la señal de Tantalio (Ta) que se observa en la región de 8 Kev del espectro EDX. Se desconoce el origen de este

elemento y en la literatura no existe información de partículas en la CDMX conteniendo este metal. Es probable que sea un error de lectura, debido a que no es posible observar la señal $K\alpha$ que debe aparecer alrededor de los 2 Kev.

Al ser un equipo que podría considerarse como viejo, el detector EDX del microscopio TEM del Instituto de Física (espectrómetro discontinuado), no permite realizar un mejor análisis, pues los espectros son de baja resolución y los espectrogramas son generados de manera impresa (no son digitales), como consecuencia, algunos documentos tuvieron que ser escaneados para esta tesis.

Para finalizar, es importante mencionar que las partículas muestreadas en ambos horarios presentan claras diferencias morfológicas. Además de los patrones de tráfico en la ciudad, estos resultados dependen fuertemente de las condiciones meteorológicas que se presentaron en cada periodo. Uno de los factores más importante en las diferencias morfológicas, pueden ser los procesos fotoquímicos que durante el día controlan la formación y oxidación de las partículas.

5. Conclusiones

En esta tesis se muestrearon partículas atmosféricas antropogénicas y naturales, con diámetros aerodinámicos de aproximadamente 1 μm , las cuales fueron capturadas usando un MOUDI.

Usando un TEM y un SEM, ambos acoplados a un EDX, se pudo estudiar la morfología y la composición elemental de las partículas atmosféricas presentes en las cercanías del OAA.

Con los diferentes espectros EDX de la composición elemental del aerosol atmosférico, se realizó un análisis estadístico que evidencia la alta presencia de hollín y mucho material orgánico. Se encontró que el 90% de las partículas contienen C y O, el 50% de las partículas contienen Si y el 30% presentan S. Aunque estos fueron los elementos observados con mayor frecuencia, también se detectaron bajos porcentajes de Fe y Al, que indican la composición química compleja que tienen estas partículas.

A partir del análisis morfológico y químico-elemental de 120 partículas y de 50 espectros EDX, se pudo construir una clasificación de las principales partículas observadas en el cerro Alzomoni. Los principales tipos o grupos de partículas encontrados fueron: hollín, partículas ricas en S, polvos minerales, partículas secundarias complejas y el grupo de las TL.

Las micrografías de SEM y TEM evidencian que la mayoría de las partículas presentes durante la primavera, fueron las partículas de hollín con morfologías muy complejas. Los espectros EDX, mostraron que estas partículas están compuestas principalmente de carbono. Sin embargo, en muchas partículas, también se observaron pequeñas cantidades de K y de S, que evidencian cierto grado de envejecimiento de este tipo de partículas.

Es importante resaltar, que en todas las rejillas TEM analizadas en el microscopio, se observaron un tipo especial de partículas que aparecían con alta frecuencia. Estas partículas con tamaños nanométricos presentaron formas esféricas con espectros EDX dominados por una señal intensa de carbono. A partir del análisis químico – morfológico y después de una revisión exhaustiva en la bibliografía, se encontró que estas partículas son TB. Estas partículas, que se producen por la quema de biomasa o combustibles fósiles, presentan señales de C dominantes y en algunos casos cantidades pequeñas de K y S.

Las TB observadas en este estudio, pueden tener dos orígenes: las emisiones antropogénicas en áreas urbanas como la CDMX y las emisiones debidas a la quema de biomasa, eventos que son muy frecuentes en México y principalmente en zonas rurales. A partir de la morfología (partículas esféricas) y pequeñas cantidades de K, que es un trazador de la quema de biomasa, se puede establecer que la principal fuente de TB en el cerro Alzomoni son los incendios forestales.

Otro tipo de partículas observadas mayoritariamente en Alzomoni, fueron las de polvo mineral. Estas partículas tienen como principal fuente los suelos de la zona. De acuerdo con la composición elemental, se piensa que este polvo es producto de la resuspensión de los suelos y probablemente de las rocas erosionadas por el viento. Estos polvos con tamaños menores a 700 nm, fueron compactos con formas muy irregulares. En muchos casos, algunas partículas de polvo mineral estaban mezcladas, recubiertas con N, O, y S.

El Si y el Al detectados en muchas partículas de Alzomoni, pueden tener como origen dos fuentes principales: las emisiones frescas de ceniza volcánica del Popocatepetl o los polvos provenientes de los suelos en los alrededores del sitio de muestreo. Aunque es difícil distinguir entre estas dos fuentes, creemos que una emisión reciente del volcán se caracteriza por señales intensas de Al y Si, acompañadas de bajos porcentajes de S. Mientras que una partícula procedente del suelo consiste en un aerosol formado por emisiones antiguas de cenizas

volcánicas, en donde las señales de Al y Si tienen baja intensidad. Adicionalmente, estas partículas en el suelo interactúan con otros componentes, mezclándose con minerales como el Ca, Na y Fe en algunos casos.

En este trabajo también se realizó un análisis de la composición química del aerosol usando la técnica de cromatografía líquida de iones (HPLC). En términos generales se observa que las concentraciones de los cationes y aniones son mayores para las partículas colectadas en presencia de la CM. Una de las especies medidas es el NH_4^+ (ion secundario) producido por las actividades agrícolas (estiércol del ganado y los fertilizantes). Sin embargo, esta especie también evidencia la presencia de sales de amonio, generadas durante los eventos de alta contaminación del aire en zonas urbanas. Por otro lado, la presencia del catión K^+ , muestra las emisiones de partículas generadas por la quema de biomasa. De las mediciones de aniones, es importante destacar la presencia SO_4^- en Alzomoni. Aunque es un anión que abunda en la zona, debido a las emisiones naturales del volcán Popocatepetl, también puede tener como origen las emisiones antropogénicas de gases provenientes de zonas urbanas, debido a la combustión de combustibles fósiles.

6. Recomendaciones

Si bien considero que el presente estudio fue llevado a cabo sin inconvenientes, creo muy necesaria la revisión de los siguientes puntos en orden de brindar continuidad a futuros estudios y aportar practicidad en aspectos técnicos y de logística.

En las instalaciones del OAA, a pesar de ser perfectamente funcionales y cómodas, se necesita invertir tiempo y recursos en mejorar el espacio dedicado al trabajo de tratamiento de muestras. Si bien es complicado contar con todas las comodidades, creo que se puede invertir un tiempo no muy prolongado en mejorar este espacio para así evitar, en la medida de lo posible, contaminaciones cruzadas.

De ser posible contar con los recursos, el tiempo y personas con interés de colaborar, considero que se debería dar seguimiento a la captación de material particulado en cada una de las temporadas del año, de esta manera fortalecer el estudio y dar seguimiento al comportamiento de las emisiones anuales y las diferencias (por ejemplo) que puedan existir entre los fenómenos de “el Niño” y “la Niña”.

Pienso que, para profundizar en el análisis de las emisiones antropogénicas, específicamente en la CDMX, es necesario expandir o buscar colaboraciones que permitan instalar uno o varios MOUDI en diversas instalaciones estratégicas a lo largo de la urbe para poder obtener información a detalle del material captado en cada alcaldía.

Finalmente, y recalcando la necesidad de avanzar en la obtención de resultados donde se requieran micrográficas, sugiero buscar más colaboradores interesados en este tipo de proyectos y acceso a equipos de microscopía para acceder a un mayor tiempo de análisis en estos instrumentos, ya que en ocasiones el tiempo de análisis simplemente no es suficiente para recolectar datos y generar una estadística más robusta.

7. ANEXO

a) Resumen de la presentación en: Reunión anual 2019. Unión Geofísica Mexicana. Puerto Vallarta.

Título:

**STUDY OF ATMOSPHERIC AEROSOLS IN MEXICO CITY USING
TEM/SEM/EDS TECHNIQUES**

¹José Villanueva Macías (Ponente)

Universidad Nacional Autónoma de México

g.jose.villanueva@gmail.com

²Giovanni Alberto Carabali Sandoval

Instituto de Geofísica/Centro de Ciencias de la Atmósfera

carabali@igeofisica.unam.mx

En este trabajo se muestrearon partículas atmosféricas en el Observatorio Atmosférico Altzomoni (OAA) ubicado a 4100 msnm. El sitio OAA brinda una oportunidad única de estudiar contaminantes atmosféricos antropogénicos generados en la CDMX y aquellos transportados regionalmente. Adicionalmente en este sitio se puede hacer una caracterización de partículas de origen natural emitidas por el volcán Popocatepetl. El principal objetivo de este trabajo es analizar la capacidad de estas partículas para actuar como núcleos de condensación de hielo.

Las partículas se muestrearon en un impactador de cascada (MOUDI, por sus siglas en inglés) y su morfología fue analizada a través del uso de microscopios electrónicos de transmisión (TEM) y de barrido (SEM), con los cuales se tomaron imágenes de alta resolución. Por otra parte, la composición química fue analizada

con ayuda de la espectroscopia de dispersión de rayos-X (EDX, por sus siglas en inglés), acoplado a ambos microscopios. Adicionalmente se están realizando estudios de la composición química usando la técnica de fluorescencia de rayos-X (XRF).

Los resultados preliminares de las micrografías TEM y SEM revelaron la morfología y el tamaño de las partículas. El análisis preliminar de los espectros de EDS mostraron que el aerosol estaba compuesto principalmente de material orgánico y material inorgánico: Al, S y K.

En un futuro deseo realizar estudios de posgrado, realizando mediciones de partículas atmosféricas en el sincrotrón Elettra ubicado en Trieste, Italia. El objetivo es obtener imágenes con mayor resolución y estudiar la composición química con espectros de absorción de rayos-X.

b) Artículo

Título:

Carabali G., **Villanueva-Macías J.**, Ramírez Romero, M. C., Ladino-Moreno L., Álvarez-Ospina H (2020). **Morphological classification and chemical composition of individual particles at Alzomoni Atmospheric Observatory** (en preparación).

8. Referencias

- Adachi, K., & Buseck, P. R. (2008). Internally mixed soot, sulfates, and organic matter in aerosol particles from Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(21). <https://doi.org/10.5194/acp-8-6469-2008>
- Andersson, S. M., Martinsson, B. G., Vernier, J. P., Friberg, J., Brenninkmeijer, C. A. M., Hermann, M., et al. (2015). Significant radiative impact of volcanic aerosol in the lowermost stratosphere. *Nature Communications*, 6. <https://doi.org/10.1038/ncomms8692>
- Baumgardner, D., Grutter, M., Allan, J., Ochoa, C., Rappenglueck, B., Russell, L. M., & Arnott, P. (2009). Physical and chemical properties of the regional mixed layer of Mexico's Megapolis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(15), 5711–5727. <https://doi.org/10.5194/acp-9-5711-2009>
- Boucher, O. (2015). Atmospheric Aerosols Properties and Climate Impacts, 9–25. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-9649-1>
- Boucher, O., Randall, D., Artaxo, P., & Bretherton, C. S. (2013). Chapter 7 : Clouds and Aerosols. *Biomass*, (June). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.016>
- Buseck, P. R., & Pósfai, M. (1999). Airborne minerals and related aerosol particles: Effects on climate and the environment. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(7). <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3372>
- Cahill, T. A., Morales, R., & Miranda, J. (1996). Comparative aerosol studies of Pacific Rim cities - Santiago, Chile (1987); Mexico City, Mexico (1987-1990); and Los Angeles, U.S.A. (1973 and 1987). *Atmospheric Environment*, 30(5). [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00352-1](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00352-1)
- Campion, R., Delgado-Granados, H., Legrand, D., Taquet, N., Boulesteix, T., Pedraza-Espitúa, S., & Lecocq, T. (2018). Breathing and coughing: The extraordinarily high degassing of popocatépetl volcano investigated with an So2

- camera. *Frontiers in Earth Science*, 6. <https://doi.org/10.3389/feart.2018.00163>
- Carabali, G., Castro, T., De La Cruz, W., Peralta, O., Varela, A., Amelines, O., et al. (2016). Morphological and chemical characterization of soot emitted during flaming combustion stage of native-wood species used for cooking process in western Mexico. *Journal of Aerosol Science*, 95, 1–14. <https://doi.org/10.1016/J.JAEROSCI.2016.01.008>
- Carabali, G., Estévez, H. R., Valdés-Barrón, M., Bonifaz-Alfonzo, R., Riveros-Rosas, D., Velasco-Herrera, V. M., & Vázquez-Gálvez, F. A. (2017). Aerosol climatology over the Mexico City basin: Characterization of optical properties. *Atmospheric Research*, 194. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.04.035>
- Carabali, G., Mamani-Paco, R., Castro, T., Peralta, O., Herrera, E., & Trujillo, B. (2012). Optical properties, morphology and elemental composition of atmospheric particles at T1 supersite on MILAGRO campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(5). <https://doi.org/10.5194/acp-12-2747-2012>
- Chi, J. W., Li, W. J., Zhang, D. Z., Zhang, J. C., Lin, Y. T., Shen, X. J., et al. (2015). Sea salt aerosols as a reactive surface for inorganic and organic acidic gases in the Arctic troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(19). <https://doi.org/10.5194/acp-15-11341-2015>
- Cho, S. H., Richmond-Bryant, J., Thornburg, J., Portzer, J., Vanderpool, R., Cavender, K., & Rice, J. (2011). A literature review of concentrations and size distributions of ambient airborne Pb-containing particulate matter. *Atmospheric Environment*, 45(28). <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.05.009>
- Cooper, R., McCarthy, J., & Metz, B. (2002). Climate Change 2001: The Scientific Basis. *Foreign Affairs*, 81(1). <https://doi.org/10.2307/20033020>
- Dong, M. W. (2006). *Modern HPLC for Practicing Scientists. Modern HPLC for Practicing Scientists*. <https://doi.org/10.1002/0471973106>
- Egerton, R. F. (2016). *Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM, second edition. Physical Principles of Electron*

Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM, Second Edition.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-39877-8>

EPA. (2015). *Updated Guidance for Area Designations for the 2010 Primary Sulfur Dioxide (SO₂) National Ambient Air Quality Standards (NAAQS).* U.S Environmental Protection Agency.

Fenn, M. E. (2002). *Urban air pollution and forest resources at risk in the Meico City air Basin.*

García-Franco, J. L., Stremme, W., Bezanilla, A., Ruiz-Angulo, A., & Grutter, M. (2018). Variability of the Mixed-Layer Height Over Mexico City. *Boundary-Layer Meteorology*, 167(3). <https://doi.org/10.1007/s10546-018-0334-x>

Geng, H., Kang, S., Jung, H. J., Choël, M., Kim, H., & Ro, C. U. (2010). Characterization of individual submicrometer aerosol particles collected in Incheon, Korea, by quantitative transmission electron microscopy energy-dispersive X-ray spectrometry. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 115(15). <https://doi.org/10.1029/2009JD013486>

González, G., & Noguez, E. (2006). *Principios de microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X característicos.* Depto. Ing. Metalúrgica de la UNAM.

Grutter, M., Basaldud, R., Rivera, C., Harig, R., Junkerman, W., Caetano, E., & Delgado-Granados, H. (2008). SO₂ emissions from Popocatepetl volcano: Emission rates and plume imaging using optical remote sensing techniques. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(22). <https://doi.org/10.5194/acp-8-6655-2008>

Hand, J. L., Malm, W. C., Laskin, A., Day, D., Lee, T., Wang, C., et al. (2005). Optical, physical, and chemical properties of tar balls observed during the Yosemite Aerosol Characterization Study. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 110(21). <https://doi.org/10.1029/2004JD005728>

Hernández Cerda, M. E., De Jesús Ordoñez Díaz, M., & Giménez de Azcárate, J. (2018). Comparative analysis of two bioclimatic classification systems applied

in Mexico | Análisis comparativo de dos sistemas de clasificación bioclimática aplicados en México. *Investigaciones Geograficas*, 95. <https://doi.org/10.14350/rig.57451>

Horwell, C. J., & Baxter, P. J. (2006). The respiratory health hazards of volcanic ash: A review for volcanic risk mitigation. *Bulletin of Volcanology*. <https://doi.org/10.1007/s00445-006-0052-y>

Jones, M. T., & Gislason, S. R. (2008). Rapid releases of metal salts and nutrients following the deposition of volcanic ash into aqueous environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(15). <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.030>

Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., & Tsigaridis, K. (2018). Aerosols in atmospheric chemistry and biogeochemical cycles of nutrients. *Environmental Research Letters*. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aabccb>

Köppen, W. (1900). *Die klimate der Erde*.

Kretzschmar, J. G. (1994). Particulate matter levels and trends in Mexico City, Sao Paulo, Buenos Aires and Rio de Janeiro. *Atmospheric Environment*, 28(19). [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00149-F](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00149-F)

Kulkarni, P., Baron, P. A., & Willeke, K. (2011). *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications: Third Edition*. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications: Third Edition*. <https://doi.org/10.1002/9781118001684>

Kulmala, M., Dal Maso, M., Mäkelä, J. M., Pirjola, L., Väkevä, M., Aalto, P., et al. (2001). On the formation, growth and composition of nucleation mode particles. *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology*, 53(4). <https://doi.org/10.3402/tellusb.v53i4.16622>

Ladino, L., Raga, G., Alvarez-Ospina, H., Andino-Enríquez, M., Rosas, I., Martínez, L., et al. (2019). Ice-nucleating particles in a coastal tropical site. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(9). <https://doi.org/10.5194/acp-19-6147-2019>

- Li, W. J., Zhang, D. Z., Shao, L. Y., Zhou, S. Z., & Wang, W. X. (2011). Individual particle analysis of aerosols collected under haze and non-haze conditions at a high-elevation mountain site in the North China plain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(22). <https://doi.org/10.5194/acp-11-11733-2011>
- Mahowald, N., Albani, S., Kok, J. F., Engelstaeder, S., Scanza, R., Ward, D. S., & Flanner, M. G. (2014). The size distribution of desert dust aerosols and its impact on the Earth system. *Aeolian Research*. <https://doi.org/10.1016/j.aeolia.2013.09.002>
- Marín León, F. (2018). Variación de la altura de la tropopausa con la altitud ¿Por qué se produce? *tiempo.com*. <https://www.tiempo.com/ram/395862/variacion-la-altura-la-tropopausa-la-latitud-se-produce/>
- Marple, V. A., Rubow, K. L., & Behm, S. M. (1991). A microorifice uniform deposit impactor (moudi): Description, calibration, and use. *Aerosol Science and Technology*, 14(4), 434–436. <https://doi.org/10.1080/02786829108959504>
- Mason, R. H., Chou, C., McCluskey, C. S., Levin, E. J. T., Schiller, C. L., Hill, T. C. J., et al. (2015). The micro-orifice uniform deposit impactor-droplet freezing technique (MOUDI-DFT) for measuring concentrations of ice nucleating particles as a function of size: Improvements and initial validation. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(6). <https://doi.org/10.5194/amt-8-2449-2015>
- Molina, L. T., Madronich, S., Gaffney, J. S., Apel, E., De Foy, B., Fast, J., et al. (2010). An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation. *Atmospheric Chemistry and Physics*. <https://doi.org/10.5194/acp-10-8697-2010>
- NatureHidden. (2019). ¿Cuáles son las capas de la atmósfera y sus funciones? <https://www.youtube.com/watch?v=l8rlX0cSUU8>
- North, G. R., Zhang, F., & Pyle, J. (2014). *Encyclopedia of Atmospheric Sciences: Second Edition*. *Encyclopedia of Atmospheric Sciences: Second Edition*.
- Nousiainen, T. (2009). Optical modeling of mineral dust particles: A review. *Journal*

of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.03.002>

Sahagún, J. L. O. (1997). *Métodos de microscopía electrónica de barrido en biología*. Ed. Universidad de Cantabria.

Palacios P, L., & Baró, R. (2014). Estudio del efecto directo de los aerosoles atmosféricos sobre Europa. *Congreso Nacional del Medio Ambiente*, 31. conama2014.org

Peralta, O., Adams, D., Castro, T., Grutter, M., & Varela, A. (2016). Mexico's University Network of Atmospheric Observatories. *Eos*.
<https://doi.org/10.1029/2016EO045273>

Pósfai, M., & Buseck, P. R. (2010). Nature and Climate Effects of Individual Tropospheric Aerosol Particles. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 38(1). <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.031208.100032>

Pósfai, M., Gelencsér, A., Simonics, R., Arató, K., Li, J., Hobbs, P. V., & Buseck, P. R. (2004). Atmospheric tar balls: Particles from biomass and biofuel burning. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, 109(6).
<https://doi.org/10.1029/2003jd004169>

R'Mili, B., Le Bihan, O. L. C., Dutouquet, C., Aguerre-Charriol, O., & Frejafon, E. (2013). Particle sampling by TEM grid filtration. *Aerosol Science and Technology*, 47(7). <https://doi.org/10.1080/02786826.2013.789478>

Raga, G. B., Baumgardner, D., Castro, T., Martínez-Arroyo, A., & Navarro-González, R. (2001). Mexico City air quality: A qualitative review of gas and aerosol measurements (1960-2000). *Atmospheric Environment*, 35(23).
[https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00157-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00157-1)

Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*, ed John Wiley & Sons, New York. *Atmos Chem Phys*. <https://doi.org/10.1063/1.882420>

Skinner, B. J., & Murck, B. W. (2011). *Blue Planet An Introduction to Earth System*

Science, 3rd Edition. Wiley.

Skoog, D. A., West, D. M., & Hollar, J. F. (1992). *Fundamentals of Analytical Chemistry. Sixth edition. Journal of Chemical Education* (Vol. 69). <https://doi.org/10.1021/ed069pA305.1>

Solís, A. (2018). CDMX, la quinta ciudad más habitada en el mundo: ONU. *Forbes Mexico*.<https://www.forbes.com.mx/noticias-cdmx-quinta-urbe-mas-contaminada-mundo-greenpeace/>

Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., & Ngan, F. (2015). NOAA's Hysplit atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bulletin of the American Meteorological Society*. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>

Stremme, W., Ortega, I., Siebe, C., & Grutter, M. (2011). Gas composition of Popocatepetl Volcano between 2007 and 2008: FTIR spectroscopic measurements of an explosive event and during quiescent degassing. *Earth and Planetary Science Letters*, 301(3–4). <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.11.032>

US Environmental Protection Agency. (2016). Carbon Monoxide's Impact on Indoor Air Quality. *United State of America*.

USEPA. (2004). Air Quality Criteria for Particulate Matter. *Air Quality Criteria for Particulate Matter, I*(October).

Vega, E., Ruiz, H., Escalona, S., Cervantes, A., Lopez-Veneroni, D., Gonzalez-Avalos, E., & Sanchez-Reyna, G. (2011). Chemical composition of fine particles in Mexico City during 2003-2004. *Atmospheric Pollution Research*, 2(4). <https://doi.org/10.5094/APR.2011.054>

Whiteman, C. D., Zhong, S., Bian, X., Fast, J. D., & Doran, J. C. (2000). Boundary layer evolution and regional-scale diurnal circulations over the Mexico Basin and Mexican plateau. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 105(D8). <https://doi.org/10.1029/2000JD900039>

- Witter, J. B., Kress, V. C., & Newhall, C. G. (2005). Volcán Popocatépetl, Mexico. Petrology, magma mixing, and immediate sources of volatiles for the 1994 - Present eruption. *Journal of Petrology*, 46(11). <https://doi.org/10.1093/petrology/egi058>
- Xu, L., Liu, L., Zhang, J., Zhang, Y., Ren, Y., Wang, X., & Li, W. (2017). Morphology, composition, and mixing state of individual aerosol particles in Northeast China during wintertime. *Atmosphere*, 8(3). <https://doi.org/10.3390/atmos8030047>
- Yokelson, R. J., Crouse, J. D., DeCarlo, P. F., Karl, T., Urbanski, S., Atlas, E., et al. (2009). Emissions from biomass burning in the Yucatan. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(15), 5785–5812. <https://doi.org/10.5194/acp-9-5785-2009>
- Yokelson, R. J., Urbanski, S. P., Atlas, E. L., Toohey, D. W., Alvarado, E. C., Crouse, J. D., et al. (2007). Emissions from forest fires near Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.*, 7(21), 5569–5584. <https://doi.org/10.5194/acp-7-5569-2007>
- Jacobson. (2005). *Atmospheric pollution: History, science, & regulation*. Cambridge University Press.