

## UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

## PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ANÁLISIS DE SUELOS AGRÍCOLAS Y SUS HABILIDADES EN LA FORMACIÓN DE NUBES MIXTAS

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

## **MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Quim. DIANA LISSETH PEREIRA GUEVARA

Dr. LUIS ANTONIO LADINO MORENO CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA

Ciudad de México, julio 2021



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.



## UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

## ANÁLISIS DE SUELOS AGRÍCOLAS Y SUS HABILIDADES EN LA FORMACIÓN DE NUBES MIXTAS

## T E S I S PARA OPTAR POR EL GRADO DE

## **MAESTRO EN CIENCIAS**

## PRESENTA

## Quim. DIANA LISSETH PEREIRA GUEVARA



Ciudad de México, julio 2021

### Jurado Asignado

Presidente	Dra. Josefina de Gyves Marciniak	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Giovanni Alberto Carabali Sandoval	Instituto de Geofísica, UNAM
Vocal	Dr. Arturo Aguirre Gómez	FES-Cuautitlán, UNAM
Vocal	Dra. Teresa Pi Puig	Instituto de Geología, UNAM
Secretario	Dra. Claudia Inés Rivera Cárdenas	CCA, UNAM

Este trabajo se desarrolló en el laboratorio del grupo de Interacción Micro y Mesoescala del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la supervisión del Dr. Luis Antonio Ladino Moreno y el apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través de la beca de maestría (CVU. 1027461) y los proyectos Fronteras de la Ciencia (FC-2164) y Ciencia Básica (CB-285023).

Lcda. Diana Lisseth Pereira Guevara **Sustentante** 

(uis Antenio leidino

Dr. Luis Antonio Ladino Moreno Tutor

### Agradecimientos

Agradezco al Posgrado de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por abrirme las puertas al mundo académico y permitirme estudiar bajo el conocimiento de todos los docentes del programa.

Agradezco a mi supervisor el Dr. Luis Ladino por aceptarme como su estudiante, transmitir su conocimiento y brindarme las mejores oportunidades en mi proceso de aprendizaje. Gracias por el apoyo y paciencia infinita mostrada para el desarrollo de este proyecto.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo económico a través de la beca de maestría (CVU. 1027461) y los proyectos Fronteras de la Ciencia (FC-2164) y Ciencia Básica (CB-285023), donde la responsable del primero es la Dra. Graciela Raga, a quién también agradezco por su apoyo.

A la Dra. Irma Gavilanes y el Lcdo. Luis Gonzales de la Facultad de Química (UNAM), la Dra. Consuelo Letechipia y el Ing. David Menchaca de la Universidad Autónoma de Zacatecas, el Mtro. Daniel Rosas de la Universidad Autónoma de Yucatán, la Dra. Erika Quintana del Instituto Politécnico Nacional, y el Dr. Harry Álvarez, el Mtro. Carlos Macias, y el Dr. Carlos Ochoa del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA, UNAM) por su invaluable ayuda en la colección de muestras.

Agradezco a la Dra. Violeta Mujica por su gran apoyo en el análisis del contenido de carbono orgánico. Gracias a la Dra. Teresa Pi Puig del Instituto de Geofísica (UNAM) por sus consejos y gran apoyo en el análisis mineralógico. A la Dra. Irma Rosas, la Mtra. Leticia Martinez, y la Mtra. Eva Salinas del CCA por su ayuda en los análisis de microorganismos. A la Dra. Telma Castro, Directora del CCA, por facilitar los ingresos al laboratorio que permitieron finalizar mi trabajo de tesis. Agradezco

también a las instalaciones, departamento de compras, y personal del CCA por brindar las facilidades para el desarrollo de este proyecto.

Además, agradezco a la Dra. Sandra Hidalgo por sus consejos y apoyo en el proceso de postulación al posgrado. A Fernanda Córdoba, Javier Juárez, y Laura Pérez por su amistad sincera, apoyo y compartir momentos de alegría durante mi estancia en México. Gracias a Isamar López, Camila Rodríguez, Diego Cabrera, Montserrat Silva, Adolfo Pérez, Daniel Pretelin, Orlando Aurquia, y Aimeé Melchun por la amistad y apoyo moral brindado durante el desarrollo de este trabajo.

Finalmente, agradezco a Dios, mi familia, mis amigos, y compañeros de clases quienes contribuyeron con su apoyo emocional en mi desarrollo como estudiante de posgrado y la culminación de este trabajo. Dedico esta tesis a mis padres Gladys y Ángel por brindarme su paciencia, apoyo y amor infinito, por guiarme e inspirarme a crecer siempre.

A mis hermanos Lincol y David por acompañarme, protegerme, motivarme y traer alegría en cada etapa de mi vida.

A mi novio JuanCa, por sostener mi mano en mis días más oscuros y brindarme su amor incondicional.

## Código de Ética

Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a, las obras de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales.

### Índice de Contenidos

Índice de figuras		
Índice de tablas		
Índice de abrevia	ciones	
Resumen		
Summary		
1. INTRODUC	CIÓN	1
1.1. Atmósfe	era	1
1.1.1. Nu	bes	1
1.1.1.1.	Nubes de fase mixta	4
1.1.2. Pa	rtículas de aerosol	5
1.1.2.1.	Distribución de partículas por su tamaño y mecanismos de formación	5
1.1.2.2.	Fuentes del aerosol atmosférico	6
1.1.2.3.	Importancia de las partículas de aerosol	8
1.1.3. Nú	icleos de glaciación	9
1.1.3.1.	Mecanismos de formación de hielo	9
1.1.3.2.	Características de los núcleos de glaciación	13
1.1.3.3.	Tipos de núcleos de glaciación	15
1.2. Geósfe	ra	18
1.2.1. Su	elo	18
1.2.1.1.	Componente mineral	19
1.2.1.2.	Componente orgánico	20
1.2.2. Pe	rfil vertical del suelo	21
1.2.3. Po	lvos de suelos	22
1.2.3.1.	Polvos agrícolas	23
1.2.3.2.	Emisión, transporte y depósito de los polvos provenientes de suelos	23
1.3. Motivac	ión y Justificación	25
1.4. Hipótes	is	27
1.5. Objetivo	DS	27
1.5.1. Ge	neral	27
1.5.2. Es	pecíficos	27
2. METODOLC	DGÍA	28
2.1. Descrip	ción de los sitios de análisis	28
2.1.1. Mi	lpa Alta, Ciudad de México, México	29
2.1.1.1.	Cultivo de Nopal	30
2.1.2. To	tolapan, Morelos, México	30

2.1.2.1.	. Cultivo de Maíz	31
2.1.3.	Morelos, Zacatecas, México	31
2.1.3.1.	. Cultivo de Frijol	
2.1.3.2.	. Cultivo de Chile	33
2.1.3.3.	. Cultivo de Trigo	33
2.1.3.4.	. Cultivo de Cebolla	34
2.1.4.	Hunucmá, Yucatán, México	34
2.2. Cam	paña de muestreo, Zacatecas	35
2.2.1.	Muestras de polvos agrícolas	
2.2.1.1.	. MOUDI	
2.2.1.2.	. Contador de Partículas	
2.2.1.3.	. Monitor de aerosol	40
2.2.1.4.	. LasAir	40
2.2.2.	Muestras de Suelos	41
2.2.2.1.	. Generación del aerosol	43
2.3. Análi	isis de las habilidades nucleadoras de hielo	44
2.3.1.	Descripción del equipo	45
2.3.1.1.	. Termostato	45
2.3.1.2.	. Sistema óptico	45
2.3.1.3.	. Celda fría	46
2.3.1.4.	. Sistema de alimentación de aire	47
2.3.2.	Experimentos de congelación	47
2.3.3.	Análisis estadístico	49
2.4. Análi	isis Mineralógico	50
2.4.1.	Descripción del equipo	50
2.5. Dete	rminación del contenido orgánico	50
2.5.1.	MiniVol	51
2.5.2.	Descripción de la Técnica	51
2.6. Análi	isis de microorganismos	52
2.6.1.	Identificación de bacterias	53
2.6.2.	Identificación de hongos	53
3. RESULTA	ADOS	54
3.1. Conc	centración de partículas	54
3.1.1.	Concentración numérica	54
3.1.2.	Distribución de tamaño de partículas	55
3.1.1.	Concentración másica	57
3.2. Habi	lidades nucleadoras de hielo	59

	3.2.1	1. Eficiencia de los polvos agrícolas como INPs (laboratorio vs. campo)	59
	3.2.2	2. Concentración de INPs	63
	3.2.3	3. Eficiencia de INPs en función del tamaño de partícula	65
3	3.	Composición mineralógica	68
3	4.	Contenido orgánico	71
4.	CON	NCLUSIONES	76
5.	PERS	SPECTIVAS	79
6.	PRO	DDUCTOS	80
7.	REFE	ERENCIAS	82
8.	ANE	EXOS	
A	. Sitios	os de muestreo	
В	. Análi	lisis detallado de las concentraciones de INPs	IV
С	. Conc	ncentraciones de PM <sub>2.5</sub>	VII
D	. Análi	lisis mineralógico	VIII
Е	. Conc	centraciones de carbono orgánico	XII
F	. Conc	centraciones de microorganismos	XIII
G	. Varia	iación de la T $_0$ y T $_{50}$ con la remoción de la materia orgánica	XV
Н	. Tray	yectorias de las masas de aire	XVI

## Índice de Figuras

Figura 1.1. Clasificación de las nubes en función de la altura de su base	.2
Figura 1.2. Fracción de precipitación causada por nubes con diferentes fases en el periodo 2006	6-
2011. (a) Fase sólida, (b) Fase líquida (c) Fase mixta (líquido y sólido)	.3
Figura 1.3. Diagramas de los tres escenarios de formación de nubes de fase mixta: (a) ascens	30
uniforme, (b) oscilaciones armónicas, y (c) fluctuaciones turbulenta	.5
Figura 1.4. Dinámica de las partículas de aerosol en la atmósfera.	.6
Figura 1.5. Fuentes de partículas de aerosol atmosférico provenientes de la superficie terresti	re
(volcanes, suelos, incendios, vegetación, actividades industriales), océanos, entre otros	.7
Figura 1.6. Efectos de forzamiento radiativo de las partículas de aerosol	.8
Figura 1.7. Mecanismos de formación primaria de cristales de hielo en la atmósfera1	1
Figura 1.8. Esquema de la nucleación por contacto: (a) nucleación por contacto de "afuera hac	ia
adentro" y (b) nucleación por contacto "de adentro hacia afuera"1	2
Figura 1.9. Concentraciones y fuentes de INPs tomadas de diferentes mediciones1	5
Figura 1.10. Proporciones ideales de los componentes del suelo1	8
Figura 1.11. Horizontes principales del perfil de suelo2	22
Figura 1.12. Movimiento de las partículas de suelo2	24
Figura 1.13. Ciclo del polvo mineral en el sistema terrestre2	25
Figura 1.14. Mapa de las zonas agrícolas de México2	26
Figura 2.1. Ubicación de los sitios de muestreo2	28
Figura 2.2. Cultivo Nopal	30
Figura 2.3. Cultivo de maíz	31
Figura 2.4. Planta de frijol	33
Figura 2.5. Cultivo de chile	33
Figura 2.6. Cultivo de trigo	34
Figura 2.7. Cultivo de cebolla	34
Figura 2.8. Punto de Muestreo en Zacatecas, 2020	35
Figura 2.9. Emisión de polvos de suelos generados durante la labranza del suelo en Zacateca	s,
2020	36
Figura 2.10. Partes del MOUDI: (a) impactador en cascada y (b) rotador	37
Figura 2.11. (a) Plato de impacto, (b) soporte de aluminio, y (c) soporte de acero inoxidable3	38
Figura 2.12. CPC 3010	39
Figura 2.13. Esquema de funcionamiento del CPC	39
Figura 2.14. (a) Sistema del monitor portable de aerosol DustTrak, y (b) DustTrak 85334	10
Figura 2.15. LasAir III 310 B4	10
Figura 2.16. Principio de operación de un contador óptico de partículas4	1
Figura 2.17. Puntos de muestreo en las cuatro áreas de análisis en Zacatecas4	11

Figura 2.18. Preparación de las muestras de suelo: (a) Molienda, (b) Tamizado y (c)
Almacenamiento
Figura 2.19. Sistema seco de generación del aerosol implementado en el laboratorio
Figure 2.20. Particulas de aerosol colectadas en las etapas 1 (a) a la 6 (h) del MOUDI
esido fría v (d) sistema da alimentación da sira
Eigure 2.22 Colde fríe: (a) colde de fluie (contiene la muestra). (b) blogue coliente y (a) blogue fríe
Figura 2.23. (a) Base de la celda de flujo y (b) Celda de flujo ensamblada47
Figura 2.24. Fases experimentales de los análisis de las habilidades nucleadoras de hielo. (a)
Partículas de aerosol colectadas en el substrato de vidrio, (b) y (c) formación y crecimiento de gotas
de nube a 0°C, (d) secado, (e) y (f) formación de cristales de hielo48
Figura 2.25. Identificación de la formación de cristales de hielo a través de la variación en la
opacidad: (a) Gotas líquidas y (b) Gotas congeladas49
Figura 2.26. (a) MiniVol TAS, (b) cabezal, y (c) porta-filtros51
Figura 2.27. Esquema de la técnica de análisis del contenido de carbono para muestras de aerosol
Figura 3.1. Concentración total de partículas55
Figura 3.2. Distribución de tamaño de partículas56
Figura 3.3. Concentración másica de PM <sub>2.5</sub>
Figura 3.4. Curvas de activación para los suelos agrícolas del territorio mexicano60
Figura 3.5. Diagrama de cajas para el análisis de la eficiencia como INPs de las muestras de aerosol
generadas en el laboratorio (L) y colectadas en el campo (C)62
Figura 3.6. Espectro de las concentraciones de INPs en función de la temperatura para las muestras
de aerosol colectadas en campo durante la campaña de muestreo en Zacatecas64
Figura 3.7. Curvas de activación de los polvos agrícolas en función del tamaño de partícula66
Figura 3.8. Composición mineral de suelos y polvos agrícolas provenientes de diferentes áreas del
territorio mexicano
Figura 3.9. Índices de correlación de Spearman entre la composición mineral obtenida por XRD y
las habilidades nucleadoras de hielo dada por las variables T <sub>0</sub> , y T <sub>50</sub> 70
Figura 3.10. Concentración de componentes orgánicos, fracción mineral y carbono elemental de las
muestras de aerosol generadas en el laboratorio (L) para tamaños <10 μm
Figura 3.11. Curvas de activación de los polvos agrícolas antes y después de la remoción de materia
orgánica
Figura 3.12. Concentración de OC de las muestras de aerosol colectadas en laboratorio con y sin
tratamiento térmico para la remoción de materia orgánica74
Figura 3.13. Índices de correlación de Spearman entre la concentración de OC y las habilidades
nucleadoras de hielo dada por las variables $T_0$ , y $T_{50}$ 75

Figura A.1. Suelo asociado a un cultivo de frijolI
Figura A.2. Suelo asociado a un cultivo de chileI
Figura A.3. Suelo asociado a un cultivo de trigoI
Figura A.4. Suelo asociado a un cultivo de cebollaIl
Figura A.5. Terreno generalmente implementado para la siembra de maíz en HunucmáII
Figura A.6. Tipos de suelos de los diferentes estados del territorio mexicanoIII
Figura B.1. Identificación de la temperatura de congelación en un sistema conformado por 21 gotas
líquidasV
Figura B.2. Ejemplo del cálculo realizado para determinar la concentración de INPs en un sistema
conformado por 21 gotas líquidasVI
Figura D.1. Espectros de XRD para la muestra de suelo (S) y muestra de aerosol (A) asociados a
un cultivo de maíz (Totolapan, Morelos)VIII
Figura D.2. Espectros de XRD para la muestra de suelo (S) y muestra de aerosol (A) asociados a
un cultivo de nopal (Milpa Alta, CDMX)IX
Figura D.3. Espectros de XRD para la muestra de suelo (S) y muestra de aerosol (A) asociados a
un cultivo previo de frijol (Morelos, Zacatecas)IX
Figura D.4. Espectros de XRD para la muestra de suelo (S) y muestra de aerosol (A) asociados a
un cultivo previo de chile (Morelos, Zacatecas)X
Figura D.5. Espectros de XRD para la muestra de suelo (S) y muestra de aerosol (A) asociados a
un cultivo previo de trigo (Morelos, Zacatecas)X
Figura D.6. Espectros de XRD para la muestra de suelo (S) y muestra de aerosol (A) asociados a
un cultivo previo de cebolla (Morelos, Zacatecas)XI
Figura D.7. Espectros de XRD para la muestra de suelo (S) y muestra de aerosol (A) asociados a
un cultivo previo de maíz (Hunucmá, Yucatán)XI
Figura F.1. Concentraciones anuales simuladas de partículas de aerosol biológicas cerca de la
superficie. (a) Bacterias y (b) Esporas de hongosXIII
Figura F.2. Concentraciones de bacterias mesofilicas, gram-negativas, y hongos encontradas en las
muestras de suelo colectadas en ZacatecasXIV
Figura G.1. Variación de la eficiencia como INPs en términos de T $_0$ y T $_{50}$ XV
Figura H.1. Trayectoria de avance de las masas de aire a 50 m, 250 m, y 500 m sobre el nivel del
suelo para el 24 de febrero de 2020XVI
Figura H.2. Trayectoria de avance de las masas de aire a 50 m, 250 m, y 500 m sobre el nivel del
suelo para el 25 de febrero de 2020XVII
Figura H.3. Trayectoria de avance de las masas de aire a 50 m, 250 m, y 500 m sobre el nivel del
suelo para el 26 de febrero de 2020XVII
Figura H.4. Trayectoria de avance de las masas de aire a 50 m, 250 m, y 500 m sobre el nivel del
suelo para el 27 de febrero de 2020XVIII

## Índice de Tablas

Tabla 1.1. Minerales comúnmente encontrados en el suelo	19
Tabla 1.2. Principales compuestos orgánicos del suelo,	20
Tabla 2.1. Información de los sitios de muestreo y número de muestras colectadas	29
Tabla 2.2. Datos meteorológicos reportados durante el muestreo en Zacatecas	36
Tabla 2.3. Etapas del MOUDI y los tamaños de colección de partículas para cada etapa	37
Tabla B.1. Factores de corrección de no homogeneidad	V
Tabla C.1. Valores de concentración de PM2.5 y cálculo de promedios y desviaciones estándar	VII
Tabla E.1. Resumen de lo valores de concentración de OC y EC de las muestras de aerosol	sin
calentar (SC) y calentadas (C)	XII

#### Índice de Abreviaturas

ATD	Polvo de Arizona
CCN	Núcleo de Condensación de Nube
CDMX	Ciudad de México
CONACYT	Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
CPC	Contador de Partículas de Condensación
CFU	Unidades Formadoras de Colonias
DFA	Ensayo de Congelación de Gota
DFT	Técnica de Congelación de Gota
EC	Carbono Elemental
EMA	Agar Extracto de Malta
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
HA	Ácidos Húmicos
HEPA	Colector de Partículas de Alta Eficiencia
HULIS	Sustancias similares a los húmicos
HYSPLIT	Modelo De Trayectoria Integrada Lagrangiana Híbrida
INP	Partícula Nucleadora de hielo
INEGI	Instituto Nacional de Estadística y Geografía
INIFAP	Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias
IPCC	Panel Intergubernamental del Cambio Climático
IS	Espectrómetro de Hielo
NASA	Administración Nacional de Aeronáutica y el Espacio
NOAA	Oficina Nacional de Administración Oceánica y Atmosférica
MOUDI	Impactador de Depósito Uniforme con Micro-orificios
OC	Carbono Orgánico
PM	Material Particulado
<b>PM</b> <sub>10</sub>	Material particulado con diámetro menor a 10 micras
<b>PM</b> <sub>1.0</sub>	Material particulado con diámetro menor a 1.0 micra
PM <sub>2.5</sub>	Material particulado con diámetro menor a 2.5 micras
PM <sub>4.0</sub>	Material particulado con diámetro menor a 4.0 micras
RH	Humedad Relativa
RHi	Humedad Relativa con respecto al hielo
SMCA	Sistema de Monitoreo de Calidad del Aire
TSA	Agar de Soya Tripticaseina
WMO	Organización Meteorológica Mundial
XRD	Difracción de rayos X

## Resumen

En la atmósfera, existen partículas de aerosol que tiene la capacidad de promover la nucleación de hielo dentro de las nubes, e influenciar la formación de precipitación y, por ende, el ciclo hidrológico. Se han reportado diferentes fuentes de partículas nucleadoras de hielo (INPs, por sus siglas en inglés *Ice Nucleating Particles*), tales como los suelos, océanos, volcanes, y actividades antropogénicas. Dentro de estas fuentes, se distinguen a las partículas biológicas y polvos minerales como los INPs más eficientes, donde este último se considera de fundamental importancia debido a su alta tasa de emisión a la atmósfera. Los polvos minerales provienen mayoritariamente del suelo, y se distinguen a los desiertos y a los suelos agrícolas como fuentes principales.

México es un país que cuenta con un gran desarrollo agrícola, por ende, este trabajo proporciona un primer acercamiento al análisis de las habilidades nucleadoras de hielo de las partículas de aerosol, generadas en cuatro zonas agrícolas del territorio mexicano. Para ello, se colectaron muestras de suelo y de aerosol en puntos específicos de diferentes Estados de la República Mexicana (i.e., Ciudad de México, Morelos, Zacatecas y Yucatán). En el laboratorio, muestras adicionales de partículas de aerosol se generaron a partir de los suelos. En ambos tipos de muestras se estudiaron las propiedades de los INPs en función de su tamaño mediante el uso de la cámara de nube Micro Orifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI)-Droplet freezing technique (DFT) (UNAM-MOUDI-DFT). Para complementar la información de la eficiencia como INPs de los suelos agrícolas, se realizó un análisis de la composición mineralógica de las muestras de suelo y aerosol, mediante la técnica de Difracción de Rayos X. Adicionalmente, se realizó un tratamiento de calentamiento para la remoción de materia orgánica. Las habilidades nucleadoras de hielo y la concentración de Carbono Orgánico (OC) en las muestras de aerosol se analizaron antes y después del tratamiento.

Los resultados encontrados muestran que algunos polvos agrícolas de puntos específicos de México, pueden influenciar la formación de nubes, esto debido a la eficiencia como INPs mostrada por las partículas de los suelos agrícolas en un rango de temperatura de -11.8°C y -34.5°C con concentraciones entre 0.11 y 20 INPs L<sup>-1</sup>. Además, se observó una mayor eficiencia en las muestras de aerosol generadas en el laboratorio en comparación a las colectadas en campo, con valores de T<sub>50</sub> (temperatura a la cual el 50% de las gotas líquidas

se convierten en cristales de hielo) y de T<sub>0</sub> (Temperatura inicial de congelación) mayores por más de 2.9°C y 2.5°C, respectivamente. Al comparar diferentes tamaños de partículas, se observó una variación en su influencia como INPs para cada muestra, posiblemente asociada a su composición química, donde las partículas de tamaños de 1.8 a 3.2 µm y 5.6 a 10.0 µm, muestran una eficiencia alta para la mayoría de las muestras.

En el análisis de la composición mineral se encontró una alta presencia de feldespatos (>40%), para la mayoría de las muestras de aerosol y de suelo, donde el K-feldespato presentó una correlación estadísticamente significativa con la  $T_{50}$  de las partículas con tamaños de 1.8 a 3.2 µm (r=0.85, valor-p<0.05). De forma similar, la presencia del contenido orgánico presentó una correlación significativa con la eficiencia de las muestras con tamaños de 3.2 a 5.6 µm y 1.0 a 1.8 µm (r=0.86, valor-p<0.05 y r=0.79, valor-p<0.05, respectivamente). Finalmente, se observó una disminución en la eficiencia como INPs de las muestras analizadas en este estudio de hasta 14°C para la T<sub>50</sub>, después de la remoción de la materia orgánica. Esta correlación, y la disminución de las habilidades nucleadoras de hielo, proporcionan un primer indicio de la importancia de la materia orgánica contenida en el suelo para la formación de cristales de hielo, y su posible influencia en la formación de nubes mixtas.

# Summary

In the atmosphere, aerosol particles are able to promote ice nucleation within clouds, and influence the formation of precipitation and, therefore, the hydrological cycle. Different sources of ice nucleating particles (INPs) have been reported such as soils, oceans, volcanoes, and anthropogenic activities. Biological particles and mineral dusts are known as the most efficient INPs, where the latter is considered as one of the most important due to its high emission rate. Mineral dusts mainly originated from soils, among them deserts and agricultural soils.

Mexico is a country with an important agricultural development, therefore, this work addresses the analysis of the ice nucleating abilities of the aerosol particles generated in four Mexican agricultural areas. For that reason, soils and aerosol samples were collected in specific points of different states (i.e., Mexico City, Morelos, Zacatecas y Yucatán). In the laboratory, aerosol particles were generated from the soils collected at the field. In both types of samples, the efficiency of the INPs was studied as a function of their size by using the Micro Orifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI) -Droplet freezing technique (DFT) (UNAM-MOUDI-DFT). To complement the information on the efficiency as INPs of agricultural soils, an analysis of the mineralogical composition of the soils and aerosol samples was performed using X-ray Diffraction. Additionally, a heating treatment was applied to remove the organic matter. The ice nucleating abilities and the concentration of Organic Carbon (OC) in the aerosol samples were analyzed before and after the treatment.

The results show that agricultural dust from specific points of the Mexican territory are able to influence cloud formation due to their efficiency as INPs in a temperature range of -11.8°C and -34.5°C with concentrations between 0.11 and 20 INPs L<sup>-1</sup>. In addition, a greater efficiency was observed in the aerosol samples generated in the laboratory compared to those collected at the field, with values of  $T_{50}$  (temperature at which 50% of the droplets freeze) and  $T_0$  (initial freezing temperature) higher by more than 2.9°C and 2.5°C, respectively. A variation in their influence as INPs was observed for different particle sizes, possibly associated with its chemical composition, where the particles of sizes ranging from 1.8 to 3.2 µm and 5.6 to 10.0 µm show the higher efficiency for most of the samples.

From the mineralogical analysis, a high concentration of feldspars (> 40%) was found for most of the aerosol and soil samples, where K-feldspar presented a statistically significant correlation with the  $T_{50}$  of particles with sizes between 1.8 and 3.2 µm (r =0.85, p-value <0.05). Similarly, the OC presented a significant correlation with the efficiency of aerosol samples ranging from 3.2 to 5.6 µm and 1.0 to 1.8 µm (r=0.86, p-value <0.05 and r=0.79, p-value <0.05, respectively). Finally, a decrease in the efficiency as INPs in terms of the  $T_{50}$  was observed after the removal of the organic matter. This correlation and the decrease in the ice nucleating abilities suggest that the organic matter, contained in specific agricultural soils, can possibly influence the formation of ice crystals, and therefore the formation of mixed clouds.

# 1. INTRODUCCIÓN

La Tierra es un sistema dinámico complejo, conformado por subsistemas estrechamente conectados (e.g., Geósfera, Atmósfera, Biósfera), los cuales están en constante interacción a través del intercambio de materia y energía (Donner et al., 2009). En las siguientes secciones se aborda el análisis de la interacción entre la tropósfera y la litósfera mediante la descripción de la emisión de partículas de aerosol desde la superficie terrestre. En particular, se realiza un estudio de las partículas de aerosol originadas en suelos agrícolas.

#### 1.1. Atmósfera

La atmósfera es un subsistema con componentes gaseosos: N<sub>2</sub> (78%), O<sub>2</sub> (21%), Ar (1%) y otros componentes minoritarios que se intercambian continuamente con la vegetación, los organismos vivos, y los océanos (Manahan, 2010). Esta se divide en varias capas en función de su temperatura y su altura (i.e., tropósfera, estratósfera, mesósfera, termósfera) (Wallace & Hobbs, 2006). La Sección 1.1 se desarrollará alrededor de los elementos presentes en la tropósfera que, a pesar de representar solo una fracción de la atmósfera, contiene el 80% de la masa total (Seinfeld & Pandis, 1998).

#### 1.1.1. Nubes

Las nubes representan un factor fundamental en el sistema Tierra, ya que cubren alrededor del 70% de la superficie, e influyen en el clima a través de su interacción con la radiación y los constituyentes atmosféricos, y de su influencia en el ciclo hidrológico (Quante, 2004; NASA, 2005). Las nubes se definen como hidrometeoros que consisten de partículas líquidas y/o cristales de hielo suspendidas en el aire (WMO, 1975), y se pueden clasificar de acuerdo con las fases del agua contenida, en cálidas, frías, y mixtas. Las nubes cálidas son aquellas que contienen gotas de agua líquida, y pueden alcanzar temperaturas mayores a los 0°C. A diferencia de las nubes cálidas, las nubes frías están formadas mayoritariamente por cristales de hielo, y pueden ocurrir a temperaturas por debajo de los 0°C. Sin embargo, su probabilidad de formación aumenta a medida que la temperatura disminuye. Las nubes de fase mixta contienen gotas líquidas y cristales de hielo y se encuentran a valores de temperatura entre 0°C y -38°C (Cotton & Yuter, 2009; Lohmann et al., 2016).



**Figura 1.1.** Clasificación de las nubes en función de la altura de base (Ilustración de Ivette Torres Vera).

Mölders & Kramm (2014) y Quante (2004) ofrecen una clasificación más detallada de las nubes en función de la altura a la que se encuentra su base, como se resume en la **Figura 1.1**. Estos autores describen como nubes *cirrus- (nivel alto)* a aquellas localizadas sobre los 7 km. Debido a las bajas temperaturas asociadas a esta altura, este tipo de nubes consisten principalmente de cristales de hielo. Luego, se encuentran las nubes *alto- (nivel medio)* que están comprendidas entre los 2 km y 7 km y pueden presentar una composición mixta (i.e., cristales de hielo y agua líquida). En el nivel más cercano a la superficie terrestre (0-2 km), están las nubes *strato- (nivel bajo)* con composición líquida. Además, existen nubes de nivel bajo con gran extensión vertical (e.g., cumulonimbos, **Figura 1.1**) que debido a su gran desarrollo en la Tropósfera, pueden contener gotas de agua líquida, cristales de hielo o ambos, dependiendo de la temperatura, altura y otros parámetros (Lohmann et al., 2016).

Debido a que las nubes de fase mixta se producen en todas las latitudes, desde las regiones polares, hasta los trópicos, se resalta su impacto en el efecto radiativo, y en la generación de precipitación (Korolev et al., 2017). De forma similar, Mülmenstädt et al. (2015) destacan la presencia de las nubes frías, y las de fase mixta en los procesos de formación de precipitación sobre los continentes, ya que como se observa en la **Figura 1.2**, están

dominados por la presencia de la fase de hielo. Por lo tanto, en las áreas continentales, predomina la precipitación causada por las nubes de composición sólida (i.e., cristales de hielo) (**Figura 1.2.a**) y mixta (**Figura 1.2.c**). Estas razones colocan a las nubes de fase mixta, como el enfoque del presente estudio. En la siguiente subsección, se describe la formación de este tipo de nubes.



**Figura 1.2**. Fracción de precipitación causada por nubes con diferentes fases en el periodo 2006-2011. (a) Fase sólida, (b) Fase líquida (c) Fase mixta (líquido y sólido). Adaptada de Mülmenstädt et al. (2015).

#### 1.1.1.1. Nubes de fase mixta

Las nubes de fase mixta se pueden formar a través de: (a) enfriamiento de una parcela ascendente y (b) activación de la fase líquida en nubes frías (i.e., compuestas netamente por cristales de hielo). Las nubes mixtas pueden formarse por el enfriamiento de una parcela ascendente, lo que se conoce como convección. Esto ocurre cuando una parcela de aire caliente se eleva en altura debido a la diferencia de densidad con sus alrededores. A medida que la parcela asciende, esta se expande y se enfría adiabáticamente. Durante este proceso, la humedad relativa (RH, por sus siglas en inglés *Relative Humidity*) aumenta hasta alcanzar condiciones de saturación (RH=100%). Si la parcela continúa ascendiendo, habrá condensación de vapor o depósito de agua, lo que puede conducir a la formación de gotitas de agua, o a cristales de hielo (Cotton & Yuter, 2009; Lohmann et al., 2016). Además, los cristales de hielo pueden ser generados a partir de gotas líquidas, por efectos de nucleación heterogénea (Ansmann et al., 2009). Los procesos de nucleación heterogénea se abordarán a detalle en la Sección 1.1.3.

En el segundo mecanismo de formación de las nubes de fase mixta, es necesario activar la fase líquida dentro de una nube compuesta por cristales de hielo, y para ello se debe considerar que la nube fría cumpla con dos requisitos. (i) La velocidad vertical de una parcela de nube fría debe exceder un umbral de velocidad que generalmente oscila entre unos pocos centímetros a metros por segundo, a diferentes rangos de temperatura y presión. (ii) Un ascenso vertical por encima de un umbral de altitud para llevar la presión de vapor de la parcela a la saturación con respecto al agua (Rauber & Tokay, 1991; Korolev & Field, 2008). Dentro de estas dos condiciones se presentan tres escenarios de activación del agua líquida dentro de las nubes frías (**Figura 1.3**).

En la **Figura 1.3.a**, debido a altas velocidades durante el ascenso, se activan las gotas, y generan una capa de composición mixta; sin embargo, al continuar el ascenso las gotas líquidas activadas pasarán a la fase de hielo por el proceso de congelación homogénea, lo que se discutirá en la siguiente sección. En el caso de las nubes con movimientos armónicos, se forma una capa de fase mixta relativamente homogénea como se muestra en la **Figura 1.3.b**. En el caso contrario (**Figura 1.3.c**), si el movimiento interno de la nube es de naturaleza turbulenta, la capa de fase mixta generada perderá la homogeneidad (Korolev & Field, 2008; Field et al., 2014).



**Figura 1.3**. Diagramas de los tres escenarios de formación de nubes de fase mixta: (a) ascenso uniforme, (b) oscilaciones armónicas y, (c) fluctuaciones turbulentas. Adaptada de Korolev & Field (2008).

Las gotas líquidas y/o cristales de hielo dentro de las diferentes nubes mencionadas en la Sección 1.1.1 se forman a partir de las partículas de aerosol (Lohmann et al., 2016), las cuáles se discutirán en la Sección 1.1.2.

#### 1.1.2. Partículas de aerosol

El aerosol se define como una suspensión de partículas sólidas o líquidas contenidas en un gas, en el presente caso, la atmósfera (Seinfeld, 2015), cuyo radio varia en el rango de unos pocos nanómetros (nm) a cientos de micrómetros (µm) (Lohmann et al., 2016). Estas partículas se clasifican de acuerdo con su fuente, en primarias o secundarias (Seinfeld & Pandis, 1998). Las partículas de aerosol primarias son emitidas directamente a la atmósfera ya sea por fuentes naturales (e.g., erupciones volcánicas, spray marino y procesos de erosión) o antropogénicas (e.g., combustibles fósiles y procesos industriales) (Pryor et al., 2015). Por otro lado, las partículas de aerosol secundarias son aquellas que se forman a través de gases precursores emitidos a la atmósfera (Andreae et al., 2009), por medio de transformaciones químicas o físicas, tales como la nucleación de partículas o la condensación de especies de vapor sobre partículas preexistentes (Seinfeld, 2015).

#### 1.1.2.1. Distribución de partículas por su tamaño, y mecanismos de formación

Otra forma de clasificar a las partículas de aerosol es en función de su tamaño. De acuerdo con Jacob (1999), y Wallace & Hobbs (2006), las partículas con diámetros menores a 0.01µm se denominan ultrafinas, finas con tamaños entre 0.01-1.0 µm y aquellas mayores a 1.0 µm

se conocen como gruesas. En la **Figura 1.4**, se ilustran las diferentes formas en que las partículas de aerosol son emitidas, generadas o removidas de la atmósfera.

Las partículas de aerosol ultrafinas se generan por nucleación de vapores sobresaturados (Lohmann et al., 2016). Posteriormente, estas partículas crecen por procesos de condensación y coagulación (Jacob, 1999; Wilson & Suh, 1997) para formar partículas finas, las cuales también pueden ser emitidas directamente a la atmósfera, principalmente por procesos de combustión (e.g., quema de biomasa) (Lagzi et al., 2013). Las partículas gruesas son emitidas a la atmósfera a través de procesos mecánicos tales como la erosión del viento y el rompimiento de burbujas para los polvos minerales y aerosol marino, respectivamente (Lohmann et al., 2016). Una vez en la atmósfera, las partículas de aerosol se remueven continuamente al impactar con la superficie terrestre (depósito seco), o al ser arrastradas por nubes precipitantes (depósito húmedo) (Haywood, 2016). Por lo tanto, el proceso que tome lugar dependerá de las propiedades del aerosol y de la meteorología local (Petroff & Zhang, 2010).



Emisiones de partículas primarias



#### 1.1.2.2. Fuentes del aerosol atmosférico

Existen diferentes fuentes que contribuyen a la emisión y/o generación de las partículas de aerosol, algunas de ellas se muestran en la **Figura 1.5**. En esta figura se considera que el aerosol troposférico contiene polvos de suelos, sal marina, sales inorgánicas (sulfatos,

Página | 6

nitratos, sales amonio), compuestos de carbono, partículas biológicas (e.g., bacterias, polen, virus, hongos, entre otros) (Seinfeld, 2015; Tegen & Schepanski, 2018), restos de erupciones volcánicas y residuos de actividades antropogénicas. Wallace & Hobbs (2006) destacan las fuentes biológicas, antropogénicas, y los suelos. En este trabajo se aborda el análisis de las partículas de aerosol de polvos provenientes de suelos, ya que representan uno de los principales contribuyentes a la carga total del aerosol atmosférico (especialmente en las regiones subtropicales y tropicales), la cual se estimó en 2,150 Tg año<sup>-1</sup> para el 2000 (IPCC, 2001). Más detalles sobre los polvos de suelos se tratarán en la Sección 1.2.



**Figura 1.5**. Fuentes de partículas de aerosol atmosférico provenientes de la superficie terrestre (volcanes, suelos, incendios, vegetación, actividades industriales), océanos, entre otros. Tomada de Kemp (2004).

Si se examina el hecho de que las partículas de aerosol de polvo mineral representan el aerosol más abundante en la atmósfera, es fundamental reflexionar sobre su importancia en el sistema climático (Kok et al., 2018). Su efecto recae en la capacidad que tiene de interaccionar con la radiación solar y terrestre, lo cual afecta la temperatura de la atmósfera y la superficie terrestre, impactando la humedad y la estabilidad atmosférica, modificando las nubes y su contenido de agua (Mirzabaev et al., 2019). Por ello, a continuación, se indaga en la influencia de las partículas de aerosol en el sistema global.

#### 1.1.2.3. Importancia de las partículas de aerosol

El estudio de las partículas de aerosol es de fundamental importancia debido a su influencia en el clima global (Buseck & Pósfai, 1999). Esto debido a que, en la atmósfera, las partículas de aerosol interaccionan con la radiación y/o las nubes, lo que da lugar a los efectos de forzamiento radiativo, directos e indirectos, respectivamente (Lagzi et al., 2013; Haywood, 2016), como se muestran en la **Figura 1.6**.





#### i. Forzamiento radiativo directo

El aerosol atmosférico tiene un efecto de forzamiento radiativo directo, debido a su capacidad para absorber y dispersar radiación de onda corta y larga en la atmósfera (IPCC, 2001), lo que puede calentar o enfriar la superficie terrestre, influyendo así en el balance radiativo (Rogers & Vali, 1978; Rosenfeld et al., 2008). Las partículas de aerosol que dispersan la radiación solar, tienen un efecto radiativo negativo (enfriamiento), entre ellas se destacan los sulfatos y la sal marina (Lohmann et al., 2010). Por otro lado, aquellas partículas que absorben la radiación (e.g., carbono negro), tienen un efecto positivo (calentamiento) (Haywood & Boucher, 2000). Pese a los diferentes efectos de las partículas de aerosol (i.e., enfriamiento y/o calentamiento), el efecto neto que estas tiene sobre el balance radiativo es negativo (Forster et al., 2007).

De forma similar, al efecto directo, actúa el efecto semi-directo (**Figura 1.6**) que se asocia con la absorción de radiación de onda corta por las partículas de aerosol. Este mecanismo conduce al calentamiento de la tropósfera, lo que a su vez modifica su humedad relativa y estabilidad y, por lo tanto, influye en la formación de nubes (Forster et al., 2007; Schultze & Rockel, 2018).

#### ii. Forzamiento radiativo Indirecto

El efecto indirecto explica la influencia del aerosol atmosférico en las propiedades microfísicas de las nubes, estas interacciones presentan un efecto neto de enfriamiento (Quante, 2004). La influencia de las partículas de aerosol sobre las propiedades microfísicas de las nubes, recae en la capacidad del aerosol de actuar como INPs, si inducen la formación de cristales de hielo (Cotton & Yuter, 2009) o como núcleos de condensación de nube (CCN, por sus siglas en inglés *Cloud Condensation Nuclei*), si facilitan la formación de gotas de nube (Flosssmann, 1998). Por lo tanto, cambios en la concentración y en las propiedades fisicoquímicas del aerosol, pueden modificar las nubes, el desarrollo de precipitación y, como consecuencia, la vida media de la nube (Lohmann & Feichter, 2005; Möhler et al., 2007).

#### 1.1.3. Núcleos de glaciación

Como se mencionó en la Sección 1.1.2.3, el interés en el análisis de los INPs recae en su capacidad de facilitar la formación de hielo en la atmósfera (Vali et al., 2015) y, por ende, su influencia en la formación de precipitación (DeMott et al., 2010). Se ha observado que del conjunto de partículas de aerosol, solo un subconjunto de ellas puede actuar como INPs (Schnell & Vali, 1972), generalmente 1 de 10<sup>5</sup> partículas (DeMott et al., 2010).

En las siguientes subsecciones, se detallan los mecanismos de formación de hielo en la atmósfera que involucran la presencia de INPs, las propiedades de los INPs, y algunas de sus fuentes relevantes para el presente estudio.

#### 1.1.3.1. Mecanismos de formación de hielo

La formación primaria de hielo en la atmósfera puede ocurrir por congelación heterogénea u homogénea (Rogers & Vali, 1978). De manera homogénea, las gotas de agua presentes en

la atmósfera se congelan en ausencia de sustancias extrañas y de forma heterogénea, el INP facilita la formación del cristal de hielo (Liou & Yang, 2016; Paramonov et al., 2019).

#### i. Congelación Homogénea

La congelación homogénea ocurre principalmente en la tropósfera superior, donde las temperaturas son menores a -33°C (Cantrell & Heymsfield, 2005), y se puede observar solo en gotas de agua de unos pocos micrómetros de diámetro (Koop et al., 2000), ya que su probabilidad de contener heteronúcleos es baja (Rogers & Vali, 1978). Generalmente este mecanismo toma lugar a temperaturas por debajo de los -38°C, y a humedades relativas con respecto al hielo (RH<sub>i</sub>) mayores a 140% (Kanji et al., 2017). David et al. (2019) indican que una gota de agua pura, con volumen aproximado de  $10^{-11}$  cm<sup>3</sup> (diámetro aproximado de 2.67 µm) congela cerca de -38°C. Sin embargo, mediciones "in situ", y estudios experimentales, han demostrado que el valor de temperatura asociado con la congelación homogénea puede variar en función del tamaño de gota.

Mediante el uso de una cámara de expansión de nube, se encontró que gotas con tamaños aproximados de 0.2 µm se congelan de modo homogéneo a temperaturas cercanas a -45°C (Anderson et al., 1980; Hagen et al., 1981). Posteriormente, DeMott & Rogers (1990) utilizaron una cámara de nube dinámica con gotas de solución diluida de tres CCNs (i.e.,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $NH_4HSO_4$  y NaCl) con diámetros entre 3 - 7 µm, y observaron que estas se congelan a temperaturas menores a -34°C. A través de mediciones en aviones, se encontró que gotas de 5 µm y de 2 µm se congelan a temperaturas aproximadas de -35.7°C y -37.6°C, respectivamente (Heymsfield & Miloshevich, 1993). Estas observaciones permiten inferir que, a mayor tamaño de gota (i.e., volumen), mayor es la temperatura a la cual la gota puede congelarse (Pruppacher & Klett, 1997).

#### ii. Congelación heterogénea

En el caso contrario a la nucleación homogénea, la nucleación heterogénea de cristales de hielo ocurre a temperaturas más cálidas (Mölders & Kramm, 2014), y RH<sub>i</sub> más bajas a las requeridas para la nucleación homogénea (DeMott et al., 2011). Esto dado que los INPs reducen la barrera de energía entre el líquido sobreenfriado y la fase cristalina (Cantrell & Heymsfield, 2005).

Actualmente, se distinguen cuatro modos primarios de nucleación de hielo, (a) Condensación, (b) Inmersión, (c) Contacto y (d) Depósito (Vali et al., 2015). Estos mecanismos de formación de hielo primario en la atmósfera se detallan en la **Figura 1.7**.



**Figura 1.7.** Mecanismos de formación primaria de cristales de hielo en la atmósfera. Tomada de Kanji et al. (2017).

La congelación por condensación inicia con la formación de la fase líquida (Hoose & Möhler, 2012) en un CCN a temperaturas sobreenfriadas, y una vez la fase líquida se ha formado, la gota se congela automáticamente (Kanji et al., 2017). De acuerdo con Ladino et al. (2013) la congelación por contacto ocurre en la interfase sólido-líquido-aire cuando hay una colisión entre un INP y la superficie de una gota de agua sobreenfriada (**Figura 1.8.a**). Si bien este modo de congelación implica un fenómeno de cristalización superficial (i.e., de afuera hacia adentro) (Shaw et al., 2005), es necesario generalizar su definición, ya que experimentalmente se ha observado que la congelación puede ocurrir de adentro hacia afuera (**Figura 1.8.b**). Así, a medida que una gota se evapora, el INP inmerso en ella, hace contacto con la superficie, y la gota se congela a una temperatura más alta (Durant & Shaw, 2005). Por otro lado, en la nucleación por depósito, el vapor de agua sobresaturado, con respecto al hielo se deposita sobre un INP para formar un cristal de hielo (Vali et al., 2015).

Previamente se creía que la nucleación por depósito era el único mecanismo que ocurría en ausencia de una fase líquida (DeMott et al., 2011). Sin embargo, David et al. (2019) cuestionan la validez de este mecanismo, ya que estudios experimentales demuestran que la condensación de vapor de agua a líquido, puede ocurrir por debajo de la saturación con respecto al agua, en partículas porosas, y conducir a la congelación heterogénea u homogénea, lo que se conoce como condensación y congelación de poros.



**Figura 1.8.** Esquema de la nucleación por contacto: (a) nucleación por contacto de "afuera hacia adentro" y, (b) nucleación por contacto "de adentro hacia afuera". Tomada de Durant & Shaw (2005).

En el caso del modo de congelación por inmersión, un INP está inmerso en una gota líquida que fue previamente activada por acción de un CCN a temperaturas superiores a los 0°C. Esta gota se enfría al ascender en la atmósfera, hasta que se forma el cristal de hielo debido a la presencia del INP (Lohmann et al., 2016; Kanji et al., 2017). El presente estudio tiene como enfoque el análisis de la congelación por inmersión debido a que este mecanismo predomina en las nubes de fase mixta (Lacher et al., 2017; Hande & Hoose, 2017), las cuales son de particular interés para esta investigación, como se mencionó en la Sección 1.1.1. Adicionalmente a los modos de congelación mencionados aquí, Vali et al. (2015) sugieren la existencia de otros mecanismos involucrados en la formación de cristales de hielo, tales como: la electro-congelación, la congelación por choque mecánico, y la congelación por colisión.

Además de los procesos primarios de formación de cristales de hielo mencionados en esta sección, en la atmósfera terrestre existen diferentes mecanismos secundarios que no requieren de la presencia de un INP. La presencia de partículas de hielo secundarias explican por qué durante diversas mediciones aéreas se encontró que en las nubes la concentración de cristales de hielo es varios órdenes de magnitud mayor que la concentración de INPs (Field et al., 2017). Se han reportado cuatro procesos de formación secundaria de cristales de hielo: (a) fractura de gotas (Mason & Maybank, 1960), (b) mecanismo Hallet-Mossop (en inglés conocido como rime splintering) (Hallett & Mossop,

1974), (c) fractura de cristales de hielo (Vardiman, 1978), y (d) sublimación-fragmentación (Bacon et al., 1998).

#### 1.1.3.2. Características de los núcleos de glaciación

Las características que definen a una partícula de aerosol como un buen INP, no se han descrito con claridad; sin embargo, se sugieren varios parámetros que influyen en sus habilidades para nuclear hielo. Estas características son: (i) insolubilidad, (ii) sitios activos, (iii) enlace químico, (iv) tamaño y, (v) estructura cristalina (Pruppacher & Klett, 1997). Es importante destacar que estas características no deben considerarse como independientes, ya que la eficiencia de los INPs puede estar asociada con la combinación de varios de estos parámetros.

i. Insolubilidad

Las partículas de aerosol tienen componentes solubles e insolubles, a estos últimos se les asocia con la formación de hielo en la atmósfera (Ansmann et al., 2008). Se cree que los mejores INPs son sólidos (Vali, 1966) ya que al considerar la nucleación de hielo como un fenómeno localizado, el componente insoluble puede proveer lugares específicos para propiciar la nucleación (Kanji et al., 2017). Esto ocurre porque la superficie sólida permite que un embrión de hielo se forme con un número menor de moléculas de agua (Lohmann et al., 2016).

ii. Sitios activos

De forma experimental, se ha demostrado que la nucleación del hielo inicia en sitios específicos de la superficie de la partícula, denominados sitios activos (Vali, 1966). Los sitios activos se refieren a características locales de la superficie donde se facilita el crecimiento del hielo (e.g., grietas, bordes, cavidades, defectos superficiales, rugosidades) (Freedman, 2015). La mayor probabilidad de formación de cristales de hielo se debe a la capacidad de estos sitios para absorber moléculas de agua (Pruppacher & Klett, 1997). Diferentes estudios se han realizado para verificar la relación entre la eficiencia de los INPs y la presencia de sitios activos. Entre estos, destacan los análisis de aluminosilicatos tales como la caolinita (Murray et al., 2011; Freedman, 2015), y de los feldespatos (Zolles et al., 2015; Kiselev et

al., 2016). En estos estudios se observó que, a mayor fracción de sitios activos presentes en las superficies de las partículas, mejores son sus habilidades nucleadoras de hielo.

#### iii. Enlace químico

Evans (1965) sugiere que la habilidad de una partícula para nuclear hielo depende fundamentalmente de dos factores, uno de ellos es la naturaleza del enlace químico entre el cristal de hielo y su partícula nucleadora. En línea con esto, Fukuta, (1966) encontró INPs eficientes en moléculas orgánicas, que contienen grupos que pueden formar puentes de hidrógeno, o de carácter polar (i.e., -OH). Freedman (2015) también identificó la importancia del enlace químico en conjunto con la presencia de sitios activos para la caolinita. La importancia en la naturaleza del enlace cristal-partícula se puede entender si se considera que la red del cristal de hielo se sostiene por puentes de hidrógeno, por lo tanto, es posible asumir que un buen INP debe tener puentes de hidrógeno disponibles en su superficie (Pruppacher & Klett, 1997).

#### iv. Tamaño

En 1963, Fukuta sugirió que las habilidades nucleadoras de hielo de una partícula de aerosol, dependen de su tamaño. En la actualidad, se sabe que existe una correlación entre los INPs observados y el número de partículas mayores de 0.5  $\mu$ m de diámetro (Diehl & Wurzler, 2004; DeMott et al., 2010; Mason et al., 2015b). Para ejemplificar esta correlación Si et al. (2018) analizaron la dependencia de la eficiencia de los INPs con el tamaño del aerosol marino, y encontraron que a -25°C, 1 de 10<sup>6</sup> partículas actuaron como INPs con diámetros alrededor de 0.2  $\mu$ m, mientras que en diámetros alrededor de 8  $\mu$ m, 1 de 10 partículas actuaron como INPs. En otro estudio se realizó un análisis para la caolinita con diámetros de partículas de 0.4  $\mu$ m y 0.8  $\mu$ m, y se encontró una mayor eficiencia para las partículas más grandes dado que a mayor tamaño, mayor área superficial, y por lo tanto, un mayor número de sitios activos (Ladino et al., 2011).

#### v. Estructura cristalina

De acuerdo con Pruppacher & Klett (1997), si la superficie de un INP presenta un arreglo cristalino similar al de agua, el crecimiento del cristal de hielo se ve favorecido. Algunos

ejemplos de INPs que presentan alta eficiencia en función de su estructura cristalina, son el metaldehído, (CH<sub>3</sub>CHO)<sub>4</sub>, dado que algunas de sus caras coinciden con orientaciones para la molécula de agua (Fukuta, 1963), y el yoduro de plata, AgI, ya que su estructura cristalina se parece mucho a la del hielo (Fukuta & Paik, 1973).

#### 1.1.3.3. Tipos de núcleos de glaciación

La **Figura 1.9** muestra la gran variedad de INPs existentes, de las cuales se distinguen como eficientes a las partículas de polvo mineral, biopartículas, y partículas orgánicas, entre otras (Hoose & Möhler, 2012; Lohmann et al., 2016; Kanji et al., 2017). La eficiencia de estas partículas estará dada en función de su temperatura de congelación, por lo que, serán más eficientes aquellas partículas que propicien la formación de hielo a temperaturas cercanas a 0°C.



**Figura 1.9**. Concentraciones y fuentes de INPs tomadas de diferentes mediciones. Tomada de Kanji et al. (2017).

Pese a que todos los INPs mencionados en la **Figura 1.9** tienen un impacto en la formación de cristales de hielo, a continuación, se describen únicamente los INPs de mayor relevancia para el presente estudio.
#### i. Polvo mineral

El polvo mineral representa la fuente más importante de INPs debido a su eficiencia como nucleador de hielo y su alta tasa de emisión que puede llegar a 5000 Tg año<sup>-1</sup> (Kanji et al., 2017), de la cual la mayor contribución proviene del norte de África (Prospero, 1999; Prospero et al., 2002; Ginoux et al., 2012; Schepanski et al., 2016). Debido a su importancia, varios estudios se han realizado para determinar sus características (e.g., composición y temperatura de activación) (Eastwood et al., 2008; Atkinson et al., 2013; Hiranuma et al., 2015; Kiselev et al., 2016, entre otros).

Eastwood et al. (2008) analizaron las propiedades de nucleación de hielo de algunos componentes principales del polvo mineral que se encuentra en la atmósfera (i.e., moscovita, caolinita, montmorillonita, cuarzo, y calcita) en el rango de temperatura de -40°C a -27°C, encontrando que los minerales más eficientes de su análisis en el modo de nucleación por depósito fueron la caolinita y moscovita con valores de RHi menores al 112 %. Otro polvo mineral analizado es la Ilita NX, la cual se ha utilizado como un sustituto de polvos provenientes de desiertos (Hiranuma et al., 2015), que presentó su mayor actividad en temperaturas comprendidas entre -20°C y -27°C, para la congelación por inmersión. Además, Atkinson et al. (2013) reporta que la presencia de K-feldespato y Na/Ca-feldespato (plagioclasa) está asociada con la eficiencia del polvo mineral como nucleador de hielo en el modo de inmersión, con valores de temperaturas medias de congelación de -23°C para el K-feldespato y -26°C para la plagioclasa. Por lo tanto, se puede inferir que los diferentes componentes del polvo mineral pueden ser eficientes o no en función del mecanismo de congelación heterogéneo bajo el que se analizan y, además, el K- feldespato se presenta como uno de los componentes con mayor actividad nucleadora de hielo del polvo mineral (Kiselev et al., 2016).

#### ii. Biopartículas

Se ha encontrado que los INPs más eficientes que se han reportado provienen de partículas biológicas, y que pueden llegar a nuclear hielo a temperaturas mayores a -5°C, en el modo de congelación por inmersión (Christner et al., 2008). Dentro de este grupo de partículas de aerosol, se asocia la presencia de bacterias, polen, virus, esporas, fragmentos de plantas,

liquen y residuos marinos provenientes de emisiones biogénicas (i.e., océanos, suelos, vegetación, y organismos vivos) (Kanji et al., 2017).

De acuerdo a Lundheim et al. (2002), casi todos los INPs de origen biológico contienen un componente proteico esencial para su actividad, el cual consta de secuencias repetidas de aminoácidos que podrían estar involucradas en la organización de un arreglo cristalino similar al del hielo. Varios autores han reportado el análisis de las habilidades nucleadoras de hielo de las partículas de aerosol de origen biológico en el modo de congelación por inmersión. Entre estos se encuentran: análisis de residuos de vegetación en descomposición (Schnell & Vali, 1972), identificación de filos de bacterias (i.e., Acidobacteria, Bacteriodetes, Bhlorobi, Cianobacteria, Firmicutes, entre otros)(Joyce et al., 2019), y bacterias presentes en cultivos agrícolas (Garcia et al., 2012). De las biopartículas analizadas, se ha determinado que la más eficiente es *la Pseudomonas syringae*, que fue aislada por primera vez en hojas de aliso (Maki et al., 1974). En resumen, este tipo de partículas son INPs potenciales; sin embargo, sólo un conjunto pequeño de ellas se ha identificado como nucleadores activos de hielo (Hoose & Möhler, 2012).

#### iii. Partículas orgánicas

En este grupo se destaca la actividad de ácidos orgánicos, tales como los ácidos húmicos (HA, por sus siglas en inglés *Humic Acids*), que se producen a partir de la degradación de materia orgánica (Hoose & Möhler, 2012). Los HA y algunas sustancias similares a los húmicos (HULIS, por sus siglas en inglés *Humic Like Substances*) son componentes comunes de la Tierra y la atmósfera. Se ha demostrado que los HA y HULIS pueden nuclear hielo por los modos de inmersión y depósito (Knopf et al., 2018). Adicionalmente, Chen et al. (2018) demostraron experimentalmente que gotas de 1 µL que contienen HULIS con concentraciones entre 15.8 y 96.7 mg L<sup>-1</sup> congelaron en un rango de temperatura de -9°C a -22°C. Pese a esta información, las habilidades nucleadoras de hielo de las partículas orgánicas no están bien detalladas.

Se ha sugerido que los suelos pueden ser reservorios de partículas orgánicas con potenciales habilidades nucleadoras de hielo (Hill et al., 2016). Por lo tanto, a continuación, en la Sección 1.2 se aborda con mayor detalle una descripción de la composición estimada de los suelos y, además, se detallan estudios sobre sus habilidades como INPs.

#### 1.2. Geósfera

La Geósfera representa la tierra sólida del sistema terrestre, y abarca desde la superficie hasta el centro del planeta. La Geósfera está formada por un núcleo interno sólido rico en hierro, un núcleo externo fundido, el manto, y la corteza (Manahan, 2010). Este trabajo se desarrolla alrededor de la corteza terrestre, con especial énfasis en los suelos ya que a partir de ellos se generan los polvos de suelos que tienen el potencial de influenciar la formación de cristales de hielo y nubes como se mencionó en la Sección 1.1.

#### 1.2.1. Suelo

El suelo consiste de una mezcla de rocas erosionadas, nutrientes, organismos vivos, materia orgánica, agua, y aire. Este proporciona nutrientes a los ecosistemas terrestres, almacenan e intercambian gases con la atmósfera y afectan el movimiento de las aguas superficiales y subterráneas. Por tanto, los suelos afectan la biosfera, la atmósfera y la hidrosfera (Montgomery et al., 2000). En condiciones óptimas el suelo contiene aproximadamente 45% de materia mineral, 5% de materia orgánica y 50% de espacios porosos ocupados por agua y aire como se indica en la **Figura 1.10** (Kalev & Toor, 2018).



Figura 1.10. Proporciones ideales de los componentes del suelo. Adaptado de Kalev & Toor (2018).

Conocer la composición química de los suelos y su organización permite entender cuál es la naturaleza de las partículas de aerosol que se generan a partir de ellos, y así realizar una estimación de su eficiencia en su rol como INPs. Por ello, a continuación, se mencionan los componentes orgánicos y minerales del suelo.

#### 1.2.1.1. Componente mineral

En el contenido mineral se destaca la presencia de O, Si, Al, y Fe que, en conjunto con los elementos Mg, Ca, Na, y K constituyen el 99% de la materia mineral del suelo. Estos elementos se pueden distribuir en diferentes minerales primarios y secundarios. Los minerales primarios se heredan del suelo proveniente del material parental y los secundarios resultan de la descomposición de los primarios (Montgomery et al., 2000). Se ha observado que los minerales primarios raramente presentan un tamaño menor a 2  $\mu$ m, mientras los minerales secundarios (dominados por las arcillas) tienen tamaños menores a 2  $\mu$ m (Montgomery et al., 2000; Chesworth et al., 2008). En la **Tabla 1.1** se presenta una estimación de la composición química de los minerales más comunes encontrados en el suelo.

Minerales Primarios	Composición aproximada
Cuarzo	SiO <sub>2</sub>
K-Feldespato	KAISi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Ca, Na-Plagioclasa	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> a NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Moscovita	KAI <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
Anfíbol	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>
Biotita	KAI(Mg,Fe) <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
Piroxeno	Ca <sub>2</sub> (Al,Fe) <sub>4</sub> (Mg,Fe) <sub>4</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub>
Apatita	[3Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]CaO
Vidrio volcánico	Variable
Calcita	CaCO <sub>3</sub>
Dolomita	(Ca,Mg)CO <sub>3</sub>
Yeso	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Minerales Secundarios	Composición aproximada
Caolinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
Varmiaulita	
vermiculita	(AI <sub>1.7</sub> Mg <sub>0.3</sub> )Si <sub>3.6</sub> AI <sub>0.4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
Montmorillonita	(Al <sub>1.7</sub> Mg <sub>0.3</sub> )Si <sub>3.6</sub> Al <sub>0.4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> (Al <sub>1.7</sub> Mg <sub>0.3</sub> )Si <sub>3.9</sub> Al <sub>0.1</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
Montmorillonita Clorita	$\begin{array}{c} (AI_{1.7}Mg_{0.3})Si_{3.6}AI_{0.4}O_{10}(OH)_2\\ (AI_{1.7}Mg_{0.3})Si_{3.9}AI_{0.1}O_{10}(OH)_2\\ (Mg_{2.6}Fe_{0.4})Si_{2.5}(AIFe)_{1.5}O_{10}(OH)_2 \end{array}$
Montmorillonita Clorita Alofana	$\begin{array}{c} (AI_{1.7}Mg_{0.3})Si_{3.6}AI_{0.4}O_{10}(OH)_2\\ (AI_{1.7}Mg_{0.3})Si_{3.9}AI_{0.1}O_{10}(OH)_2\\ (Mg_{2.6}Fe_{0.4})Si_{2.5}(AIFe)_{1.5}O_{10}(OH)_2\\ (SiO_2)_{1-2}AI_2O_5\cdot 2.5\cdot 3(H_2O) \end{array}$
Montmorillonita Clorita Alofana Imogolita	$\begin{array}{c} (AI_{1.7}Mg_{0.3})Si_{3.6}AI_{0.4}O_{10}(OH)_2\\ (AI_{1.7}Mg_{0.3})Si_{3.9}AI_{0.1}O_{10}(OH)_2\\ (Mg_{2.6}Fe_{0.4})Si_{2.5}(AIFe)_{1.5}O_{10}(OH)_2\\ (SiO_2)_{1-2}AI_2O_5\cdot 2.5-3(H_2O)\\ SiO_2AI_2O_3\cdot 2.5H_2O \end{array}$
Montmorillonita Clorita Alofana Imogolita Halloisita	$\begin{array}{c} (AI_{1.7}Mg_{0.3})Si_{3.6}AI_{0.4}O_{10}(OH)_2\\ (AI_{1.7}Mg_{0.3})Si_{3.9}AI_{0.1}O_{10}(OH)_2\\ (Mg_{2.6}Fe_{0.4})Si_{2.5}(AIFe)_{1.5}O_{10}(OH)_2\\ (SiO_2)_{1-2}AI_2O_5\cdot2.5\cdot3(H_2O)\\ SiO_2AI_2O_3\cdot2.5H_2O\\ AI_2Si_2O_5(OH)_4\cdot2H_2O \end{array}$
Montmorillonita Clorita Alofana Imogolita Halloisita Gibbsita	$\begin{array}{c} (AI_{1.7}Mg_{0.3})Si_{3.6}AI_{0.4}O_{10}(OH)_2\\ (AI_{1.7}Mg_{0.3})Si_{3.9}AI_{0.1}O_{10}(OH)_2\\ (Mg_{2.6}Fe_{0.4})Si_{2.5}(AIFe)_{1.5}O_{10}(OH)_2\\ (SiO_2)_{1-2}AI_2O_5\cdot2.5-3(H_2O)\\ SiO_2AI_2O_3\cdot2.5H_2O\\ AI_2Si_2O_5(OH)_4\cdot2H_2O\\ AI(OH)_3\end{array}$
Montmorillonita Clorita Alofana Imogolita Halloisita Gibbsita Goetita	$\begin{array}{c} (AI_{1.7}Mg_{0.3})Si_{3.6}AI_{0.4}O_{10}(OH)_2\\ (AI_{1.7}Mg_{0.3})Si_{3.9}AI_{0.1}O_{10}(OH)_2\\ (Mg_{2.6}Fe_{0.4})Si_{2.5}(AIFe)_{1.5}O_{10}(OH)_2\\ (SiO_2)_{1-2}AI_2O_5\cdot2.5\cdot3(H_2O)\\ SiO_2AI_2O_3\cdot2.5H_2O\\ AI_2Si_2O_5(OH)_4\cdot2H_2O\\ AI(OH)_3\\ FeOOH\\ \end{array}$
Montmorillonita Clorita Alofana Imogolita Halloisita Gibbsita Goetita Hematita	$\begin{array}{c} (AI_{1.7}Mg_{0.3})Si_{3.6}AI_{0.4}O_{10}(OH)_2\\ (AI_{1.7}Mg_{0.3})Si_{3.9}AI_{0.1}O_{10}(OH)_2\\ (Mg_{2.6}Fe_{0.4})Si_{2.5}(AIFe)_{1.5}O_{10}(OH)_2\\ (SiO_2)_{1-2}AI_2O_5\cdot2.5-3(H_2O)\\ SiO_2AI_2O_3\cdot2.5H_2O\\ AI_2Si_2O_5(OH)_4\cdot2H_2O\\ AI_0OH)_3\\ FeOOH\\ Fe_2O_3\end{array}$

Tabla 1.1. Minerales comúnmente encontrados en el suelo, adaptada de Montgomery et al. (2000).

#### 1.2.1.2.Componente orgánico

La materia orgánica del suelo puede contener: (a) pequeñas cantidades de los componentes que estaban presentes en tejidos vegetales y animales, (b) compuestos formados durante procesos de descomposición, (c) células microbianas vivas y muertas, (d) restos de la degradación de organismos del suelo, y (e) los productos de interacción de estas sustancias (Allison, 1973). La descomposición de la materia orgánica genera humus, que es un componente muy complejo involucrado en la construcción de la estructura del suelo debido a su alta capacidad de retención de agua y capacidad de intercambio iónico (Buscot & Varma, 2019). El humus puede considerarse como el conjunto de compuestos orgánicos amorfos con tonalidades amarillas hasta gris oscuro formado por sustancias húmicas y no húmicas (Zerpa, 2012). Jaramillo (2002) sugiere que las sustancias no húmicas se componen de proteínas, carbohidratos, lípidos, ligninas, celulosa, hemicelulosa, entre otros. Por otro lado, las sustancias húmicas que representan entre el 50 y 85% de la materia orgánica (Jaramillo, 2002), se componen de compuestos orgánicos coloidales más complejos que se clasifican de acuerdo a su solubilidad en HA, ácidos fúlvicos y huminas (Peña-Méndez et al., 2005). Un resumen de la materia húmica y no húmica que hacen parte del componente orgánico del suelo se indica en la Tabla 1.2.

Materia orgánica no húmica	Materia orgánica húmica
Celulosa (15-60%)	Ácidos fúlvicos
Hemicelulosa (15-30%)	Ácidos húmicos
Lignina (5-30%)	Huminas
Azúcares, aminoácidos y ácidos alifáticos (5-30%)	
Grasas, aceites, ceras, resinas y otros pigmentos (1-8%)	
Proteínas (1-15%)	

Tabla 1.2. Principales compuestos orgánicos del suelo. Adaptado de Jaramillo (2002).

Las habilidades nucleadoras de hielo de los componentes minerales del suelo se han descrito de manera amplia en la literatura, y su eficiencia como INPs se asocia a la presencia de sitios activos en la superficie de las partículas (Kiselev et al., 2016). Sin embargo, algunos estudios destacan la importancia del componente orgánico de los suelos como nucleadores de hielo (Schnell & Vali, 1972; Conen et al., 2011; Garcia et al., 2012). Por ejemplo, se reportaron análisis de las habilidades como INPs en relación al contenido de carbono orgánico de muestras de suelos de Mongolia, Alemania, Hungría, y Rusia (Conen et al.,

2011). Tobo et al. (2014) encontraron que la composición de las partículas de aerosol provenientes de suelos agrícolas puede clasificarse en orgánicas, minerales y otros. Las partículas orgánicas contienen C, N, S principalmente y en menor concentración O, F, Na, Cl, y K, mientras los minerales están compuestos mayoritariamente de Si y en menores cantidades C, O, F, Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Mn, Fe, y Ti. El último grupo, se refiere a partículas con carbono que carecen de N y S. Garcia et al. (2012) estudiaron diferentes suelos agrícolas en Colorado y Nebraska, y O'Sullivan et al. (2014) compararon el contenido orgánico y composición mineral de suelos arables en Inglaterra. Entre los estudios más recientes, se encuentran los análisis de la actividad de partículas de aerosol provenientes de suelos agrícolas de Mongolia, Argentina y Alemania (Steinke et al., 2016), y la caracterización de los INPs emitidos durante la cosecha de varios cultivos en regiones altas de los Estados Unidos (Suski et al., 2018), entre otros.

## 1.2.2. Perfil vertical del suelo

Los componentes del suelo mencionados anteriormente (i.e., minerales y orgánicos) se distribuyen en capas denominadas horizontes, donde la agrupación de estas capas constituye el perfil del suelo. El perfil vertical del suelo se compone por varios estratos cuyo espesor varía entre unos pocos centímetros hasta metros y estos difieren entre ellos en sus características y composición (FAO et al., 1999).

En la **Figura 1.11**, se describen los horizontes principales que conforman el perfil del suelo. El horizonte O está dominado por la presencia de material orgánico que puede o no estar en estado de descomposición, mientras el horizonte A presenta una mezcla entre la acumulación de materia orgánica humificada y la fracción mineral del suelo. El Horizonte E, o de lavado, es de carácter mineral y se caracteriza por la pérdida de sus componentes (i.e. arcillas) debido a la infiltración del agua. Debajo de estos estratos, se desarrolla el horizonte B de composición mineral, en el cual se han borrado todas o gran parte de las estructuras provenientes del material parental original. Finalmente, se encuentran las capas menos afectadas por procesos de edafización (i.e., intemperismo y erosión), C y R que se pueden distinguir en función de su dureza (Jaramillo, 2002; Martínez et al., 2015; Hartemink et al., 2020). De acuerdo a este esquema, la parte superficial del suelo (i.e., horizonte O) es la que contiene la mayor cantidad de materia orgánica y, además, la que presenta más exposición a efectos de erosión. Por lo tanto, se puede asumir que partículas de aerosol se generan en

la capa superficial del suelo y ascienden a la atmósfera, donde impactarán el sistema climático a diferentes niveles, como se discutió en la Sección 1.1.2.3.



Figura 1.11. Horizontes principales del perfil de suelo. Adaptado de Martínez et al. (2015).

Una vez se comprende la distribución de los componentes minerales y orgánicos del suelo, es fundamental entender cómo llegan a la atmósfera, lo cual se discute en la Sección 1.2.3.

## 1.2.3. Polvos de suelos

Las partículas de aerosol provenientes del suelo se denominan polvos de suelos, estas pueden clasificarse en naturales y perturbadas. Las fuentes naturales son aquellas que han permanecido activas por mucho tiempo (e.g., desiertos), mientras las perturbadas se han visto afectadas por actividades humanas (e.g., cultivos agrícolas, deforestación) o variabilidad climática (Tegen & Fung, 1995; Tegen et al., 1997).

A continuación, nos enfocamos en los polvos provenientes de suelos agrícolas ya que las emisiones agrícolas se han identificado como fuentes mayoritarias de partículas de aerosol (Chen et al., 2016).

## 1.2.3.1. Polvos agrícolas

Se ha observado que las actividades agrícolas pueden modificar los ecosistemas naturales y cambiar la naturaleza de las partículas de aerosol emitidas (Suski et al., 2018). Estas partículas de polvos provenientes de suelos agrícolas son de particular interés ya que se estima que representan un 25% del polvo atmosférico total (Tobo et al., 2014). Otros autores sugieren que las emisiones agrícolas pueden llegar a contribuir en un 50% al polvo total emitido a la atmósfera (Tegen et al., 2004; Mahowald et al., 2004). Además de su importancia en el sistema climático (Kok et al., 2018), los polvos provenientes de suelos pueden tener un impacto en la visibilidad y contaminación del aire y el agua, lo cual genera accidentes automovilísticos y afectan la salud animal, vegetal, y humana (Presley & Tatarko, 2009).

## 1.2.3.2. Emisión, transporte y depósito de los polvos provenientes de suelos.

Tegen & Schepanski (2018) indican que la emisión de polvos minerales está determinada por las características del suelo (i.e., la disponibilidad del suelo a sufrir erosión por efecto del viento) y el estado de la atmósfera (i.e., velocidad del viento, estabilidad estática). Se ha observado que el período crítico de erosión del suelo por efecto del viento ocurre cuando las áreas agrícolas son vulnerables debido a altas velocidades del viento y la baja cubierta vegetal en los campos (Presley & Tatarko, 2009). Por lo tanto, algunas de las características que definen la disponibilidad del suelo para sufrir erosión son: el contenido de agua, cubierta vegetal (Tegen & Fung, 1994), y la influencia de actividades humanas (e.g., agricultura, minería) (Ginoux et al., 2010).

En la **Figura 1.12**, se observan las tres formas de movimiento de las partículas provenientes de suelos: saltación, reptación, y suspensión. La reptación hace que las partículas del suelo rueden a lo largo de la superficie y generalmente, involucra partículas de aproximadamente 0.5 a 1 mm. En la saltación, partículas entre 0.1 y 0.5 mm de tamaño rebotan o saltan a lo largo de la superficie. En este proceso las partículas que rebotan, golpean otras partículas e inducen su movimiento. Finalmente, la suspensión ocurre cuando las partículas menores a

0.1 mm se elevan muy por encima de la superficie (Presley & Tatarko, 2009). El movimiento de estas partículas promueve la emisión de los polvos de suelos que posteriormente, serán influenciados por los procesos de transporte, transformación, depósito y estabilización (Shao et al., 2011).



Figura 1.12. Movimiento de las partículas de suelo. Adaptado de Presley & Tatarko, (2009).

Como se ilustra en la **Figura 1.13**, una vez las partículas de aerosol ascienden a la atmósfera por acción del viento y turbulencia atmosférica (Wallace & Hobbs, 2006), son transportadas en diferentes rangos de distancias por efectos de la circulación atmosférica (Shao et al., 2011). En la atmósfera, los polvos de suelos pueden influenciar el clima a través de su interacción con la radiación y las nubes a través del efecto directo e indirecto de las partículas de aerosol, como se discutió en la Sección 1.1.2.3.

Se ha reportado que grandes cantidades de polvos son transportadas a través de los océanos, proporcionando algunos elementos necesarios para procesos marinos (Prospero et al., 2002). Durante su transporte, las partículas de polvo interactúan con otras partículas, actuando como vehículos o proporcionando superficies reactivas para reacciones químicas (Dentener et al., 1996). Finalmente, cuando estas partículas de aerosol son removidas de la atmósfera, como se indicó anteriormente (i.e., depósito seco y húmedo), los polvos se estabilizan por procesos de meteorización y sedimentación para formar nuevos suelos (Shao et al., 2011).



Figura 1.13. Ciclo del polvo mineral en el sistema terrestre. Adaptado de la NOAA.

# 1.3. Motivación y Justificación

Varios estudios han reportado las habilidades nucleadoras de hielo del componente orgánico de los suelos agrícolas, desde que Schnell & Vali (1972) sugirieron por primera vez que los suelos con mayor contenido orgánico son mejores nucleadores de hielo que los suelos que sólo contienen minerales. Algunos estudios recientes son los realizados por Conen et al. (2011), Tobo et al. (2014), Garcia et al. (2012), O'Sullivan et al. (2014), Steinke et al. (2016), y Suski et al. (2018). Los estudios mencionados anteriormente sugieren que el componente orgánico del suelo muestra mayor eficiencia en la formación de cristales de hielo que el componente mineral del suelo. Sin embargo, los esquemas actuales de partículas de aerosol en los modelos climáticos globales no consideran una diferencia entre el componente orgánico y mineral del polvo del suelo en términos de actividad de nucleación de hielo (Conen et al., 2011).

Varios sectores de los diferentes estados del territorio mexicano cuentan con zonas de desarrollo agrícola (de riego y de temporal), como se observa en la **Figura 1.14**. Algunos de los Estados que se destacan en la agricultura de temporal (i.e., depende del ciclo de lluvia) son Zacatecas, Michoacán, Jalisco, Guanajuato, Hidalgo, México, Morelos, Tlaxcala, Puebla, Veracruz, y la zona sur de Ciudad de México (INEGI, 2015). Pese al gran número de Estados de México que realizan actividades agrícolas, estudios sobre las habilidades nucleadores de hielo de las partículas de aerosol generadas en estos suelos no se han

reportado a la fecha. Esto, y el hecho de que los efectos en el sistema climático de las partículas de aerosol que resultan de las prácticas agrícolas son totalmente desconocidas, señalan la necesidad de una identificación y caracterización detallada de los polvos de suelos agrícolas que se emiten a la atmósfera.



Figura 1.14. Mapa de las zonas agrícolas de México (INEGI).

Considerando que el suelo superficial contiene mayor cantidad de materia orgánica y, además, que presenta más exposición a efectos de erosión, se plantean las siguientes preguntas: ¿Las partículas de aerosol que se generan a partir de los suelos agrícolas contienen una alta fracción de compuestos orgánicos? ¿Cuáles son las habilidades nucleadoras de los suelos agrícolas en función de su contenido orgánico (i.e. residuos vegetales, residuos biológicos, compuestos húmicos)? ¿El tipo de cultivo que caracteriza el suelo tiene algún impacto en su eficiencia como INP? y ¿Qué fracción del suelo se convierte en partículas de aerosol? La respuesta a estas preguntas y el hecho de que las habilidades nucleadoras de hielo de suelos agrícolas mexicanos no se han descrito, pese a que estudios previos han demostrado su importancia como INPs, son la base para el presente trabajo.

En el presente estudio se pretende analizar las habilidades nucleadoras de hielo de partículas provenientes de suelos agrícolas en lugares específicos del territorio mexicano. En particular, las zonas donde se destaca la presencia de la agricultura de temporal, entre ellas, Zacatecas, Morelos, Yucatán, y el sur de Ciudad de México. Para ello se implementará la técnica Micro Orifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI)-Droplet freezing technique (DFT) (Córdoba et al., 2020), la cual simula el modo de congelación por inmersión que predomina en las nubes de fase mixta. Además, se plantea proporcionar un análisis mineralógico y de contenido orgánico, así como un análisis biológico en los suelos de interés.

## 1.4. Hipótesis

Las partículas orgánicas contenidas en los polvos generados en suelos agrícolas seleccionados dentro del territorio mexicano tienen mayor eficiencia en facilitar la formación de cristales de hielo que los componentes minerales.

# 1.5. Objetivos

# 1.5.1. General

Determinar si la materia orgánica contenida en los polvos generados en cuatro zonas agrícolas ubicadas en el territorio mexicano representa una fuente significativa de INPs.

# 1.5.2. Específicos

- Identificar y comparar la composición mineralógica de suelos y polvos de suelos agrícolas en puntos específicos de los estados Zacatecas, Morelos, Ciudad de México y Yucatán.
- Identificar el contenido de carbono orgánico de los polvos de suelos agrícolas en puntos específicos de los estados Zacatecas, Morelos, Ciudad de Méxic y Yucatán, y verificar su influencia en la eficiencia como INPs de los polvos agrícolas.
- Determinar las habilidades nucleadoras de hielo de los polvos generados en cuatro suelos agrícolas usando la técnica MOUDI-DFT.
- Evaluar si las actividades agrícolas pueden afectar la formación de nubes mixtas.

# 2.METODOLOGÍA

Para el análisis de las habilidades nucleadoras de hielo de los polvos provenientes de suelos agrícolas, en el presente estudio se seleccionaron lugares con alta productividad agrícola de los estados de Zacatecas, Morelos, Ciudad de México (CDMX) y Yucatán (**Figura 2.1**). En dichos lugares se colectaron muestras de suelos y polvos de suelos agrícolas durante la preparación del terreno (i.e., labranza) y en áreas cubiertas por cultivos. Los sitios de muestreo, sus características, la instrumentación utilizada y el análisis de las muestras obtenidas en campo y en laboratorio se detallan en las siguientes secciones.



Figura 2.1. Ubicación de los sitios de muestreo (Google Maps, 2021).

## 2.1. Descripción de los sitios de análisis

Se realizó una campaña de muestreo de suelos y polvos de suelos en Morelos (Zacatecas) del 24 al 27 de febrero de 2020. Las muestras se recolectaron durante el periodo de preparación del suelo en cuatro parcelas diferentes de Morelos, con cultivos previos de frijol, chile, trigo, y nopal (**Tabla 2.1**). En Zacatecas, la preparación del suelo se realiza generalmente en enero o febrero debido a la baja cantidad de precipitación. Por otro lado, se obtuvieron muestras de suelo de Milpa Alta (CDMX), Totolapan (Morelos), y Hunucmá (Yucatán) a través de colaboraciones, en suelos previamente ocupados en cultivos de nopal, y maíz, respectivamente. La ubicación de los puntos de muestreo y el número de muestras para cada lugar se resumen en la **Tabla 2.1**.

**Tabla 2.1**.Información de los sitios de muestreo y número de muestras de suelo y aerosol colectadas en diferentes estados de México.

Lugar	Coordenadas	Cultivo	Tipo de	Núm	ero de	Masa de
Lugui	Coordenadas	Callivo	suelo	Suelo	Aerosol	colectado (g)
Milpa Alta (CDMX)	19.1991°N, 99.0170°O	Nopal	Andosol	1	0	500.0
Totolapan (Morelos)	19.0019°N, 98.9161°O	Maíz	Andosol	1	0	200.0
	22.8050°N, 102.6750°O	Frijol	Calcisol	4	1	1095.5 831.5 736.0 702.5
Morelos (Zacatecas)	22.8380°N, 102.6853°O	Chile	Calcisol	3	1	1098.9 1005.9 986.3
	22.8508°N, 102.6476°O	Trigo	Calcisol	3	1	920.7 1134.1 985.8
	22.8164°N, 102.6791°O	Cebolla	Calcisol	3	1	821.2 1006.7 1027.5
Hunucmá (Yucatán)	20.9999°N, 89.8575°O	Maíz 2	Leptosol	1	0	1596.0

Fotos de algunos de los sitios de muestreo se presentan en los Anexos (**Figura A.1** a **Figura A.5**) para una mejor observación de las características de los suelos muestreados y la posible emisión de los polvos agrícolas. Los tipos de suelo se determinaron a partir del mapa de tipo de suelos resumido en la **Figura A.6**.

# 2.1.1. Milpa Alta, Ciudad de México, México

La Ciudad de México abarca un 0.08% del territorio nacional. Cuenta con una población de 8 918,653 habitantes, distribuidos en un 99.5% en zonas urbanas y 0.5% en zonas rurales. Pese a que las actividades primarias (e.g., agricultura, minería, pesca) contribuyen en un 0.1% a la economía, esta Entidad Federativa ocupa uno de los primeros lugares en la producción primaria. Sus zonas agrícolas se encuentran en el sur y sureste, donde principalmente se cultiva maíz, frijol, avena, y nopal.

Valores de temperaturas entre 5°C y 25°C caracterizan esta Entidad Federativa; además, se encuentran climas templado subhúmedo (87%), seco y semiseco (7%), y templado húmedo (6%). La precipitación total anual oscila entre 600 mm y 1,200 mm (INEGI, 2015). La Ciudad de México tiene 16 Alcaldías, entre ellas Milpa Alta ubicada en el sureste (19.1925°N, 99.0230°O, 2,428 m snm), con una población de 137,927 habitantes y una extensión territorial de 288 km<sup>2</sup>. Esta Alcaldía se caracteriza por una precipitación anual de 878.9 mm y una temperatura media anual de 14.4°C (Gamiño & Blanco, 2006); además, por ser el principal productor de nopal del estado (Alcaldía Milpa Alta, 2019).

# 2.1.1.1. Cultivo de Nopal

El nopal (*Opuntia ficus-indica*) (**Figura 2.2**) es una cactácea con gran potencial en la industria alimenticia, agropecuaria y farmacológica del territorio nacional. Debido a su resistencia a largos periodos de sequía y a su crecimiento en suelos pobres en materia orgánica, esta planta es de particular interés en reforestación. El nopal es una planta arbustiva con tronco leñoso y ramas que se forman por cladodios (i.e., ramas aplastadas) que puede medir entre 1.5 m y 3 m de altura. La presencia de espinas, el tamaño, el color de su fruto (tuna) y la forma de los cladodios dependerá de la especie de este género, más de 300, donde únicamente 12 de ellas son consumidas (Torres et al., 2015).



Figura 2.2. Cultivo Nopal (Foto: Shutterstock).

# 2.1.2. Totolapan, Morelos, México

Morelos representa el 0.25% del territorio mexicano, con una extensión de 4,950 km<sup>2</sup> y una población de 1 903,811 habitantes distribuidos en zonas urbanas (84%) y rurales (16%). Sus sectores de actividad son: terciario (64.7%), secundario (32.4%) y primario (3.0%), este último ocupa uno de los primeros lugares de producción a nivel nacional (INEGI, 2015). A este territorio lo caracterizan los climas cálido subhúmedo (87%), templado húmedo (11%)

y templado subhúmedo (2%). La temperatura media anual de Morelos es 21.5°C con precipitaciones promedio anuales de 900 mm. Además, se ha registrado que el 13.3% de su territorio está cubierto por vegetación natural y el 86.7% corresponde a zonas agrícolas, urbanas, cuerpos de agua y vegetación secundaria (INEGI, 2013).

Uno de los 33 municipios que pertenecen al Estado de Morelos es Totolapan (18.9872°N, 98.9214°O, 1,901 m snm), el cual cuenta con una población de 11,992 habitantes (INEGI, 2017a). Este municipio se caracteriza por un clima subtropical húmedo, una temperatura media anual de 17.4°C y una precipitación media anual de 913 mm. El municipio cuenta con una superficie de 68 km<sup>2</sup>, de los cuales el 50.24% se destina para uso agrícola (Ayuntamiento de Totolapan, 2018).

## 2.1.2.1.Cultivo de Maíz

La planta de maíz (*Zea Mays*) (**Figura 2.3**) es de fácil desarrollo y de producción anual (Conacyt, 2019), presenta tallo robusto con nudos, hojas alargadas (35 a 50 cm) y delgadas (4 a 10 cm), y puede alcanzar alturas de 5 m. El maíz tiene la capacidad de adaptarse a una gran variedad de suelos, no obstante, el suelo idóneo debe ser fértil, bien drenado, con elevada retención de agua y presentar valores de pH entre 5.5 y 7.8 (Deras, 2012).



Figura 2.3. Cultivo de maíz (Foto: Shutterstock).

## 2.1.3. Morelos, Zacatecas, México

Zacatecas es un Estado de México que cubre alrededor de 77,684 km<sup>2</sup>, abarcando el 3.8% del territorio del país. En este estado predominan los climas subtropicales árido semicálido, subtropical árido templado y el subtropical semiárido templado. Su precipitación media anual puede variar entre 300 a 800 mm, en algunas ocasiones por debajo o arriba de esos valores, mientras su temperatura media anual varía de 10°C a 20°C (Medina et al., 2003).

Zacatecas es conocido como uno de los principales productores de chile (Salinas, 2015) y, de forma similar a los Estados anteriores, por ocupar los primeros lugares de producción a nivel nacional en el sector primario. Esto, pese a que su economía está representada en un 52.2% por actividades terciarias, 38.5% actividades secundarias y 9.3% por actividades primarias (i.e., agricultura, ganadería, pesca, minería), donde las zonas agrícolas abarcan un 25% del territorio total (INEGI, 2015).

En el ámbito de la agricultura, esta entidad se destaca en la producción de calabaza, girasol, uvas, lechuga, tomate verde, durazno, cebolla, cilantro, maíz forrajero, chile verde, tuna, guayaba, zanahoria, col, y agave (Diario de Querétaro, 2017). Su población está distribuida un 59% en el área urbana y 41% en zonas rurales en 58 municipios, entre ellos se encuentra Morelos (22.8619°N, 102.6094°O), con una población de 12,354 habitantes (INEGI, 2015). Este lugar se encuentra a 2,308 m snm (INEGI, 2017b) y tiene una extensión de 181 km<sup>2</sup> (0.24% del estado), de los cuales se reporta que el 71% de su suelo se ocupaba para actividades agrícolas (INEGI, 2010).

Su orografía se divide en tres regiones: Macizo montañoso del oriente-Sierra de Zacatecas (zona de pastoreo), la Región de los valles (zona agrícola) y la Región occidental de las lomas (área para agricultura temporal y ganadería) que contiene la unidad minera. La zona oriental de Morelos tiene yacimientos mineros de plata, plomo, zinc, cobre, y en menor cantidad de oro (Municipio de Morelos, 2018). Debido al manejo inadecuado de los jales mineros (i.e., residuos resultantes de la extracción de minerales), en diferentes áreas del estado de Zacatecas se ha identificado la presencia de metales pesados (e.g., Pb, As, Hg, Zn, Cu) en el suelo de zonas urbanas y rurales (González et al., 2012; Covarrubias & Peña Cabriales, 2017; Jiménez & Olvera-Balderas, 2019).

#### 2.1.3.1. Cultivo de Frijol

El frijol (*Phaseolus vulgaris*) (**Figura 2.4**) es la leguminosa de mayor consumo en México. Este cultivo puede ser tupido o trepador y comúnmente son plantas anuales de estación cálida. Las temperaturas del suelo óptimas para el crecimiento de frijol se encuentran entre 15.5°C y 29°C y valores de pH entre 6.0 y 6.8. Las hojas crecen alternativamente en los tallos y alcanzan dimensiones de 6 cm a 15 cm de largo y de 3 cm a 11 cm de ancho (PlantVillage, 2020).



Figura 2.4. Planta de frijol (Foto: Shutterstock).

# 2.1.3.2. Cultivo de Chile

Zacatecas es un gran productor de chile seco (*Capsicum frutescens*) de variedades tales como mirasol, pasilla y ancho roja (Carrillo, 2014; Municipio de Morelos, 2018). Carrillo (2014) menciona que el chile es una planta que se cultiva de forma anual y perenne. Su altura promedio es de 60 cm, su ancho alcanza los 120 cm y sus raíces pueden alcanzar profundidades entre 60 cm y 120 cm. Las hojas son planas, de forma alargada y ovoide y coloración verde debido a la alta presencia de clorofila. El chile (**Figura 2.5**) presenta alta sensibilidad a las bajas temperaturas, por tanto, necesita de climas cálidos para su crecimiento. Se sabe, además, que requiere de temperaturas de alrededor de 24°C para que la semilla pueda germinar.



Figura 2.5. Cultivo de chile (Foto: Shutterstock).

# 2.1.3.3. Cultivo de Trigo

El trigo (*Triticum*) crece a una temperatura óptima entre 10°C y 25°C y valores de pH de 6.0 a 7.5. La planta de trigo posee una raíz con numerosas ramificaciones que pueden alcanzar profundidades de 100 cm. Como se observa en la **Figura 2.6**, el tallo del trigo es una caña hueca alargada poco ramificado con hojas alargadas que terminan en punta con vaina, lígula y aurículas bien definidas. Este cultivo se cultiva en zonas con bajos requerimientos de agua, por lo que se puede cultivar en zonas con precipitación anual entre 25 mm y 2,800 mm (Sepúlveda & Torres, 2012).



Figura 2.6. Cultivo de trigo (Foto: Shutterstock).

## 2.1.3.4. Cultivo de Cebolla

Este cultivo bianual es de particular interés debido a su capacidad de adaptación a diferentes tipos de suelos. Temperaturas entre 20°C y 25°C y valores de pH entre 6.0 a 7.0, representan las condiciones óptimas para su crecimiento. Además, su formación y desarrollo es sensible a la duración del día o fotoperiodo (12 h a 16 h). La planta de cebolla (*Allium cepa* L.) (**Figura 2.7**) posee un tallo alargado y recto en su base. Las hojas son semicilíndricas y se dividen en dos secciones: superior e inferior envolvente (subterránea), la cual forma la estructura de la cebolla o bulbo (hojas envolventes concéntricas) (Agropedia, 2020).



Figura 2.7. Cultivo de cebolla (Foto: Shutterstock).

# 2.1.4. Hunucmá, Yucatán, México

Yucatán cuenta con una extensión territorial de 43,379 km<sup>2</sup> y está conformado por 106 municipios. Sus 2 097,175 habitantes representan el 1.8% de la población del país y se distribuyen un 84% y 26% en zonas urbanas y rurales, respectivamente. Este estado presenta un clima cálido subhúmedo en el 85.5% de su territorio, y en la zona norte (14.5%) presenta clima seco y semiseco. Su temperatura media anual es de 26°C y la precipitación anual de 1,100 mm. De la superficie del territorio, el 22% se destina para actividades agrícolas, en las cuales destacan los cultivos de maíz, frijol, melón, sandía, entre otros (INEGI, 2015).

Página | 34

Hunucmá, es uno de los municipios de Yucatán, ubicado a 21.0180°N y 89.8753°O y 14 m snm. Cuenta con una población de 32,475 habitantes (al 2015) y una superficie de 841 km<sup>2</sup>, además, se caracteriza por precipitaciones medias entre 400 y 1,100 mm y temperaturas que oscilan entre 24°C y 28°C. En 2009, se reportó que el 2.59% de su suelo se utiliza para la agricultura (INEGI, 2009).

# 2.2. Campaña de muestreo, Zacatecas

Muestras de suelo y de aerosol se colectaron en cuatro áreas agrícolas de Zacatecas durante la época de preparación del suelo (febrero) como se observa en la **Figura 2.8**.



Figura 2.8. Punto de Muestreo en Zacatecas, 2020.

Las condiciones meteorológicas de los periodos de muestreo se resumen en la **Tabla 2.2**. Los datos de temperatura, humedad relativa, radiación y velocidad del viento se obtuvieron a través de la Red de Monitoreo Agroclimático del Estado de Zacatecas para la estación Agronomía ubicada a 22.7245°N, 102.6862°O, a 2,234 m snm (INIFAP, 2020). Temperaturas entre 16°C y 22°C, bajas humedades relativas (< 40%), valores de radiación entre 480 y 780 W/m<sup>2</sup>, e intensidades del viento bajas y leves caracterizaron a los puntos de muestreo. **Tabla 2.2.** Datos meteorológicos reportados durante el muestreo en Zacatecas. Datos obtenidos del INIFAP (2020).

Muestra	Tiempo muestreo	Temperatura (°C)	Humedad Relativa (%)	Radiación W/m²	Velocidad del viento (km/h)
24/02/2020	10:45-15:30	21.79	21.48	778.13	18.50
25/02/2020	10:45-15:00	16.52	36.80	483.32	12.64
26/02/2020	10:23-16:45	16.10	20.22	760.41	15.67
27/02/2020	10:23-16:22	17.49	37.80	763.87	9.39

# 2.2.1. Muestras de polvos agrícolas

Durante el muestreo, la labranza se desarrolló con el uso de tractores, esto, en conjunto con la acción del viento contribuyen al movimiento y la emisión de polvos (**Figura 2.9**). Para la colección de estos polvos se usan los equipos descritos a continuación.



Figura 2.9. Emisión de polvos de suelos generados durante la labranza del suelo en Zacatecas, 2020.

#### 2.2.1.1. MOUDI

El MOUDI (Modelo 100R) es un impactador en cascada de precisión diseñado para la colección selectiva por tamaño del aerosol que consta de 8 etapas, cuyos diámetros de corte varían entre 0.18 a 18 µm y un flujo de entrada de 30 L min<sup>-1</sup> (MSP Corporation, 2015). Este equipo está formado por dos partes, un impactador en cascada (**Figura 2.10.a**) y un rotador (**Figura 2.10.b**), el cual permite la rotación de las diferentes etapas del impactador y además, contiene válvulas para el control de flujo y dos medidores de presión (Marple et al., 1991). Cada etapa contiene una serie de boquillas que dirigen la muestra y una placa de impacto sobre la cual se ubican los sustratos para recoger partículas (Mason et al., 2015a).



Figura 2.10. Partes del MOUDI: (a) impactador en cascada y (b) rotador.

Para la recolección selectiva de partículas de aerosol, el flujo de aire se dirige hacia el plato de impacto. Allí, las partículas más grandes se recogen y las pequeñas siguen el flujo de aire fuera de la región de impacto (Marple et al., 1991). Siguiendo este principio, el flujo de partículas pasa a través de las diferentes etapas del MOUDI por los orificios ubicados en la base de cada etapa. Así se recolectan y clasifican en función de su diámetro aerodinámico. Los tamaños asociados a cada etapa se indican en la **Tabla 2.3**.

Etapas	Diámetro Aerodinámico (µm)
1	10 – 18
2	5.6 – 10
3	3.2 - 5.6
4	1.8 – 3.2
5	1.0 – 1.8
6	0.56 – 1.0
7	0.32 - 0.56
8	0.18 - 0.32

Tabla 2.3. Etapas del MOUDI y los tamaños de colección de partículas para cada etapa.

El filtro que se implementa en el MOUDI depende principalmente del tipo de aerosol que se colectará, y de la técnica de análisis del material depositado, donde los más usados son el papel de aluminio, la película plástica de teflón, Mylar o el policarbonato (Marple et al., 1991).

i. Toma de muestras

Con la finalidad de analizar las habilidades nucleadoras de hielo de las partículas de aerosol en el modo de congelación por inmersión, partículas de polvos de algunos suelos se colectaron en cubreobjetos de vidrio hidrofóbico con el MOUDI (Córdoba et al., 2020). Para esto, substratos cuadrados de vidrio de 22 mm (HR3-215; Hampton Research) se colocaron en los platos de impacto de las etapas 2 a 7 (**Figura 2.11.a**) donde se sostienen con soportes de aluminio (**Figura 2.11.b**) y se adhieren con cinta transparente.



Figura 2.11. (a) Plato de impacto, (b) soporte de aluminio, y (c) soporte de acero inoxidable.

En las etapas 1 y 8, se colocaron filtros de aluminio de 47 mm (Al foil pkg.300; MSP Corporation) que se sostienen con un soporte de acero inoxidable (**Figura 2.11.c**). Posterior a las 8 etapas, existe una etapa adicional, en la que se coloca un filtro de cuarzo de 47 mm (TISSUQUARTZ 2500QAO-UP; PALLFLEX) para remover las partículas menores a 0.18 µm y proteger a la bomba de succión (Marple et al., 1991).

Una vez ensamblado el impactador en el rotador, se encendió la bomba, y se muestreó entre 3 y 7 horas en cada uno de los 4 días, con un flujo de 20.22 L min<sup>-1</sup>. Al finalizar el periodo de muestreo, los filtros se colocaron en cajas Petri selladas con parafilm para evitar el ingreso de humedad, se transportaron y almacenaron. Los filtros de vidrio y cuarzo se refrigeraron a 4°C, mientras los filtros de aluminio se guardaron a temperatura ambiente.

# 2.2.1.2. Contador de Partículas

La concentración de partículas mayores a 30 nm se determinó mediante un contador de partículas por condensación (CPC, por sus siglas en inglés *Condensation Particle Counter*) que registra datos cada segundo durante el período de muestreo de polvos de los suelos. El CPC (modelo 3010, TSI) es un instrumento de detección de partículas individuales (**Figura 2.12**) en un rango de concentración de 10<sup>-4</sup> a 10<sup>4</sup> partículas cm<sup>-3</sup> para un flujo de muestra de

1 L min<sup>-1</sup>. Este equipo detecta partículas mayores a 30 nm de diámetro a través del crecimiento y conversión de partículas a gotas (TSI, 2002).



Figura 2.12. Contador de partículas CPC 3010 (TSI, 2002).

En la **Figura 2.13**, se muestra el principio de funcionamiento del CPC 3010. Primero, un flujo de muestra ingresa a la sección de saturación que se está calentado para evaporar el butanol. El alcohol se extrae continuamente del depósito y se evapora para rodear el flujo del aerosol con vapor. Este flujo continúa a través de un condensador (bloque de aluminio enfriado termoeléctricamente), donde el vapor se enfría, sobresatura y condensa sobre las partículas transportadas en el flujo de muestra para formar gotas (mayor tamaño). Finalmente, las gotas pasan hacia el detector óptico a través de un haz de luz láser, la luz dispersada es recogida y registrada por un fotodetector que convierte la señal de luz en un pulso eléctrico (TSI, 2002; Picard et al., 2019).



Figura 2.13. Esquema de funcionamiento del CPC. Adaptado de Picard et al. (2019).

## 2.2.1.3. Monitor de aerosol

A través de un monitor de partículas de aerosol DustTrak (**Figura 2.14.a**) se registraron las concentraciones másicas de PM<sub>1.0</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>4.0</sub>, PM<sub>10</sub> y PM totales cada 15 minutos. El DustTrak (modelo DRX 8533) de dimensiones 13.5x21.6x22.4 cm (**Figura 2.14.b**), es un fotómetro de dispersión de haz de luz láser con bomba interna que mide la fracción de masa y tamaño en tiempo real. Este monitor de escritorio utiliza un flujo de 3 L min<sup>-1</sup> y registra concentraciones másicas de partículas aerosol en un rango de 0.001 a 150 mg m<sup>-3</sup> (TSI, 2014). Las concentraciones se determinan siguiendo el principio de dispersión de luz que se refiere a la variación de la intensidad de luz dispersada por las partículas en 5 canales de tamaños (PM<sub>1.0</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>4.0</sub>, PM<sub>10</sub> y PM<sub>Total</sub>) (TSI, 2013).



Figura 2.14. (a) Sistema del monitor portable de aerosol DustTrak, y (b) DustTrak 8533 (TSI, 2004).

## 2.2.1.4. LasAir

Se utilizó un contador óptico LasAir durante la campaña de muestreo en Zacatecas para determinar la distribución en número y tamaño de las partículas de polvos de suelos cada once segundos.



Figura 2.15. LasAir III 310 B (Particle Measuring Systems, 2012).

El LasAir III (modelo 310B) (**Figura 2.15**) es un contador laser de diodo que cuenta partículas de aerosol contenidas en un flujo de 28.3 L min<sup>-1</sup> en 6 canales de tamaños 0.3, 0.5, 1, 3, 5, y 10  $\mu$ m (Particle Measuring Systems, 2012). Este contador óptico cuenta y clasifica las partículas según su tamaño. Para ello, la muestra de aire entra a la cámara de detección, donde es iluminada con un haz de luz láser. Las partículas dispersan la luz hacia el detector en función de su tamaño, el detector procesa la señal como un pico de voltaje y le asigna un conteo y canal apropiado a cada partícula (Welker, 2012) como se ilustra en la **Figura 2.16**.



Figura 2.16. Principio de operación de un contador óptico de partículas. Adaptado de Welker (2012).

## 2.2.2. Muestras de Suelos

Conen et al. (2011), O'Sullivan et al. (2014), Tobo et al. (2014), y Steinke et al. (2016) colectaron muestras superficiales de suelos, de los primeros 5 a 10 cm, para analizar sus habilidades nucleadoras de hielo. De forma similar a estos estudios y en línea con la Norma mexicana NMX-AA-132-SCFI-2016, "Muestreo de Suelos para la Identificación y la Cuantificación de Metales y Metaloides, y Manejo de la Muestra", en la presente investigación se realizó un muestreo aleatorio simple de la superficie del suelo recién labrada (primeros 5-10 cm).



Figura 2.17. Puntos de muestreo en las cuatro áreas de análisis en Zacatecas.

Posterior al labrado del suelo en la campaña de mediciones en Zacatecas, utilizando una espátula de acero quirúrgico, se colectaron muestras de suelo de los primeros 10 cm. Se colectaron un total de 13 muestras de suelo (**Tabla 2.1**) en diferentes puntos de los terrenos, seleccionados de manera aleatoria como se indica en la **Figura 2.17**. Se tomaron 4 muestras para el día 1 y tres muestras para el resto de días, estas muestras se identificaron de acuerdo con cultivo anterior presente, descritos en la Sección 2.1. Posterior a cada toma de muestra, la espátula de acero quirúrgico se enjuagó tres veces con agua desionizada. Las muestras de suelo se colectadas se guardaron en bolsas herméticas y se transportaron.

En el caso de las muestras obtenidas mediante colaboraciones, se colectaron siguiendo el mismo procedimiento con un menor número de muestras en terrenos sin efecto de labranza reciente. Es importante considerar, que el número de muestras no representa la complejidad de los suelos muestreados. Sin embargo, nos permite establecer un primer criterio de sus posibles habilidades nucleadoras de hielo.



Figura 2.18. Preparación de las muestras de suelo: (a) Molienda, (b) Tamizado y (c) Almacenamiento.

En el laboratorio, las muestras de suelo fueron pesadas y secadas a temperatura ambiente hasta alcanzar valores de humedad menor al 3%, a partir de los cuales la masa tiende a mantenerse constante. El mismo tratamiento de secado se aplicó a las muestras de suelo de CDMX, Morelos, y Yucatán. Una vez que las muestras alcanzaron una humedad menor al 3%, estas se trituraron y se homogenizaron en un mortero de Ágata (**Figura 2.18.a**). Las muestras se tamizaron a un tamaño de poro de 425 µm (**Figura 2.18.b**), se guardaron en bolsas plásticas (**Figura 2.18.c**) y se almacenaron a temperatura ambiente.

#### 2.2.2.1. Generación del aerosol

De los diferentes suelos agrícolas colectados, se generaron partículas de aerosol a través de un sistema seco, implementando la metodología descrita por Ladino & Abbatt (2013).

#### i. Método de generación seco

El sistema seco de generación del aerosol (**Figura 2.19**) consta de tres partes: (a) un dispersor de aerosol de acero inoxidable, (b) un contenedor de mezcla de vidrio, y (c) un colector de partículas MOUDI. El dispersor de aerosol es un recipiente metálico con forma de matraz Erlenmeyer de 250 mL con 4 entradas laterales para permitir el ingreso de aire. El sistema cuenta además, con un agitador magnético y un filtro recogedor de partículas de alta eficiencia (HEPA, por sus siglas en inglés *High Efficiency Particulate Air*). El agitador magnético se acopla al dispersor metálico y en conjunto con el aire que ingresa al sistema permiten la formación del aerosol. Por otro lado, el filtro HEPA (retiene partículas >0.01  $\mu$ m) está conectado al contenedor de mezcla para limpiar el aire adicional que ingresa al sistema y mantener constante el flujo de la muestra.



Figura 2.19. Sistema seco de generación del aerosol implementado en el laboratorio.

Aproximadamente dos gramos de cada muestra de suelo se introducen en el dispersor metálico y se inyecta aire comprimido a través de sus entradas laterales. El aire que ingresa direcciona la muestra al centro del Erlenmeyer mientras que el agitador magnético expulsa la muestra hacia los bordes del recipiente. Lo anterior produce turbulencia en el sistema, lo que permite la formación del aerosol. El aerosol generado se dirige hacia un segundo

recipiente de 20 L, generalmente usado para proporcionar estabilidad al flujo (Ladino & Abbatt, 2013) y regular la concentración y distribución de tamaño de partículas de aerosol durante el experimento (Garimella et al., 2014). Finalmente, la muestra de aerosol es transportada hacia el MOUDI, en el cuál las partículas se clasificarán de acuerdo a su tamaño, como se indicó en la Sección 2.2.1.1. Para la los experimentos de colección de partículas de aerosol, no se realizaron réplicas.



Figura 2.20. Partículas de aerosol colectadas en las etapas 1 (a) a la 8 (h) del MOUDI.

A partir de este sistema se colectaron los polvos de suelos en filtros de aluminio de 47 mm (0100-47-AF, TSI) para el análisis mineralógico en las 8 etapas del MOUDI. Las partículas de aerosol fueron colectadas durante 30 min. En la **Figura 2.20**, se observan las 8 etapas del MOUDI después de la colección de partículas, generadas a través del sistema seco. Adicionalmente, se colectaron partículas de aerosol en cubreobjetos de vidrio (HR3-215; Hampton Research) para el análisis de las habilidades nucleadoras de hielo, las cuales se colectaron en periodos de tiempo de 20 a 80 s con una agitación baja. Las técnicas implementadas en estos análisis se describen en las Secciones 2.3 y 2.4.

# 2.3. Análisis de las habilidades nucleadoras de hielo

Las habilidades nucleadoras de hielo de los polvos de suelo colectados con el MOUDI, se analizaron por el modo de congelación por inmersión a través del UNAM-MOUDI-DFT,

construido en el grupo de Interacción Micro y Meso-escala del CCA (Córdoba et al., 2020), siguiendo el diseño de Mason et al. (2015a).

# 2.3.1. Descripción del equipo

El UNAM-MOUDI-DFT consta de (a) un termostato, (b) un sistema óptico, (c) una celda fría, y (d) un sistema de alimentación de aire como se observa en la **Figura 2.21**.



**Figura 2.21.** UNAM-MOUDI-DFT, conformado por (a) un termostato, (b) un sistema óptico, (c) una celda fría, y (d), sistema de alimentación de aire (Foto: Ivonne San Miguel).

## 2.3.1.1. Termostato

Se implementó un termostato de baño de refrigeración (PRO-RP 1090; LAUDA) que regula la temperatura en un rango de -90°C a 200°C con una estabilidad de ±0.01°C (LAUDA-Brinkmann, 2010). En su estructura interna contiene una bomba de 8 niveles de potencia y un sistema de refrigeración híbrido que le permite variar su temperatura con aire ambiental y un líquido refrigerante (LAUDA, 2018). Como líquido refrigerante se utilizó polidimetilsiloxano debido a su estabilidad química y su propiedad de aislamiento eléctrico.

## 2.3.1.2. Sistema óptico

El sistema óptico del UNAM-MOUDI-DFT consta de un microscopio óptico (AXIO Scope A1; ZEISS) con un objetivo N-ACHROPLAN de 5x/0.13. El microscopio óptico está conectado a

una cámara de video (MC500-W3; Lanoptik) en la parte superior, que graba y almacena los experimentos a través del programa Bandicam en un computador.

## 2.3.1.3. Celda fría

La celda fría (**Figura 2.22**) está conformada por (a) una celda de flujo o porta-muestras de acero inoxidable (4x4x1 cm), (b) un bloque caliente de cobre (4x4x1 cm), y (c) un bloque frío de acero inoxidable (4x4x2 cm).



Figura 2.22. Celda fría: (a) celda de flujo (contiene la muestra), (b) bloque caliente, y (c) bloque frío.

La celda de flujo representa el área de estudio. Por otro lado, el bloque caliente se encarga de regular la temperatura de la celda de flujo, para ello contiene dos resistencias de 120W que le permiten variar la temperatura del sistema. El bloque frío permite generar bajas temperaturas (~ -80°C) mediante la recirculación del líquido refrigerante controlado desde el termostato. Para asegurar el contacto entre la celda de flujo, el bloque caliente, y el bloque frio, estos se ajustan con tornillos en las esquinas de la celda fría.

i. Celda de flujo

Como se observa en la **Figura 2.23.a**, la celda de flujo consiste de una base con dos entradas laterales, una plantilla de teflón, y un cuerpo de celda. Entre la base de la celda y la plantilla de teflón se colocan las muestras de aerosol colectadas en los cubreobjetos de vidrio, en los cuales se localiza el área de estudio (**Figura 2.23.a**). La base, la muestra, la plantilla de teflón y el cuerpo de celda se ajustan mediante cuatro tornillos ubicados en las esquinas del cuerpo de celda (**Figura 2.23.b**.). En la celda de flujo se inserta un termopar tipo J (**Figura 2.22**) que se encuentra conectado a un controlador para proporcionar la temperatura del sistema en tiempo real.



Figura 2.23. (a) Base de la celda de flujo y (b) Celda de flujo ensamblada.

## 2.3.1.4. Sistema de alimentación de aire

Flujos de aire húmedo y seco se generan a partir de un tanque de nitrógeno (Nivel de pureza 4.8; INFRA) para permitir la formación y separación de gotas de nube dentro de la celda de flujo. Para generar el flujo húmedo, el nitrógeno gaseoso es dirigido hacía un burbujeador que contiene agua MilliQ y se encuentra en un recipiente con hielo a una temperatura aproximada de 3°C. Al pasar el nitrógeno por el burbujeador, se humedece y se dirige hacia la celda de flujo para crear condiciones de sobresaturación y permitir la formación de gotas de nube. Por otro lado, el flujo de aire seco se genera mediante la circulación directa de nitrógeno gaseoso hacia la celda de flujo. Al llegar a la celda de flujo, el nitrógeno seco genera condiciones de subsaturación y evapora levemente las gotas.

# 2.3.2. Experimentos de congelación

El objetivo de los experimentos es simular el modo de congelación por inmersión. El primer paso es formar una gota líquida. Para ello, el cubreobjetos de vidrio en el que se colectó la muestra se coloca en la base de la celda fría sobre una cinta blanca de teflón para permitir una mejor visualización del área de estudio. Sobre la muestra se coloca la plantilla de teflón negra para aislar el substrato térmicamente, luego se ensambla la celda de flujo con la parte superior, se atornilla y se coloca un vidrio circular siliconado de 18 mm (HR3-239; Hampton Research) para aislar el sistema (**Figura 2.23**). Como se muestra en la **Figura 2.22**, la celda de flujo se ubica sobre el sistema de bloques caliente-frío y se deja pasar el flujo húmedo de aire para permitir la activación y el crecimiento de las gotas a 0°C.



**Figura 2.24.** Fases experimentales de los análisis de las habilidades nucleadoras de hielo. (a) Partículas de aerosol colectadas en el substrato de vidrio, (b) y (c) formación y crecimiento de gotas de nube a 0°C, (d) secado, (e) y (f) formación de cristales de hielo. Las fotos corresponden a partículas de aerosol generadas en el laboratorio, a partir de la muestra de suelo colectada en Zacatecas para el cultivo de frijol (**Tabla 2.1**), y colectadas en la etapa 5 del MOUDI. Imágenes capturadas con el objetivo 5x del microscopio.

En la **Figura 2.24.a** se observan las partículas de aerosol colectadas en el substrato de vidrio, debido a las condiciones de sobresaturación generadas por el flujo de nitrógeno húmedo, gotas de nube se forman (**Figura 2.24.b**) y crecen (**Figura 2.24.c**). Una vez formadas las gotas, se suspende el flujo húmedo y se implementa el flujo de aire seco para definir y separar las gotitas (**Figura 2.24.d**), lo que evita que se congelen por contacto entre ellas. Finalmente, las gotas son enfriadas en un rango de temperatura de 0°C a -40°C a una velocidad de 10°C min<sup>-1</sup> para permitir su congelación (**Figura 2.24.e, Figura 2.24.f**). Las condiciones de saturación y temperatura determinan el crecimiento y forma del cristal (Lohmann et al., 2016).

La temperatura de la celda fría es registrada por el termopar, esta y los experimentos se graban para el posterior análisis estadístico. La formación de los cristales de hielo a partir de las gotas líquidas se determina por la variación en la opacidad durante la transición de fase (**Figura 2.25**) y se asocia a la temperatura de congelación dada por el termopar.



**Figura 2.25.** Identificación de la formación de cristales de hielo a través de la variación en la opacidad: (a) Gotas líquidas y (b) Gotas congeladas. Imágenes capturadas con el objetivo 5x del microscopio.

#### 2.3.3. Análisis estadístico

Las concentraciones de INPs se calcularon siguiendo las ecuaciones descritas en Mason et al. (2015a). Como se indica en la **Ecuación 1**, la concentración de INPs (L<sup>-1</sup>) está dada por,

$$[INPs(T)] = \#INPs(T)\left(\frac{A_{deposito}}{A_{DFT}V}\right)f_{nu,1\,mm}$$
(1)

donde  $A_{deposito}$  (mm<sup>2</sup>) es el área total del depósito de partículas de aerosol del filtro de vidrio hidrofóbico en el que se colectó las partículas,  $A_{DFT}$  es el área del filtro de vidrio analizado en los experimentos, V (L) es el volumen de aire muestreado, y  $f_{nu,1 mm}$  es el factor de corrección de homogeneidad en una escala de 1 mm. El #INPs(T) (adimensional) se determinó a partir de la **Ecuación 2**.

$$\#INPs(T) = -ln\left(\frac{N_u(T)}{N_o}\right) N_o f_{nu,0.25-0.1.mm} f_{ne}$$
(2)

 $N_u(T)$  (adimensional) representa el número de gotas no congeladas a una temperatura T,  $N_o$  (adimensional) es el número total de gotas,  $f_{nu,0.25-0.1.mm}$  es el factor de corrección de homogeneidad en una escala de 0.25 a 0.10 mm, y  $f_{ne}$  es el factor de corrección asociado a la incertidumbre del número de eventos de nucleación en cada experimento. Más detalles de los cálculos de las concentraciones de INPs y le obtención de las curvas de congelación se presentan en el **Anexo B**.

# 2.4. Análisis Mineralógico

La composición de las fases minerales de los polvos de suelos agrícolas y las muestras de suelo se analizó a través de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés *X-Ray Diffraction*). XRD es una técnica no destructiva utilizada para la caracterización de materiales cristalinos (Kohli & Mittal, 2019). Se ha implementado en el estudio de estructuras cristalinas desde que en 1912 se descubrió que las sustancias cristalinas tienen la capacidad de actuar como rejillas de difracción para longitudes de onda de los rayos X (i.e., 10 nm a 10 pm) (Bunaciu et al., 2015).

# 2.4.1. Descripción del equipo

Para la determinación cualitativa y cuantitativa de las fases cristalinas de las muestras de suelo y aerosol, se utilizó un difractómetro EMPYREAN (PANalytical, Malvern, UK) ubicado en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Geología de la UNAM, operando a 45kV y 40 Ma. En este estudio, el difractómetro estaba equipado con un filtro de Ni, un tubo de cobre de foco fino y un detector PIXcel3D. Las muestras de suelo se colocaron en porta-muestras de aluminio, mientras las muestras de aerosol se montaron en porta-muestras sin fondo (zero-backgradound). Las mediciones en ambos casos se realizaron en intervalos de 5º a 80º en escaneo por pasos de 0.003º y tiempo de integración de 40s por paso. La cuantificación de los resultados se realizó a través del método de Rietveld.

## 2.5. Determinación del contenido orgánico

Estudios recientes de las habilidades nucleadoras de hielo de suelos agrícolas resaltan la importancia del contenido orgánico de los suelos en su eficiencia como INPs (Conen et al., 2011; Garcia et al., 2012; Tobo et al., 2014). Para verificar la importancia del contenido orgánico en las muestras de aerosol y su influencia en las habilidades nucleadoras de hielo, las muestras de suelo se calentaron a 300°C durante 2h, de forma similar a lo reportado en la literatura para la degradación de materia orgánica (Tobo et al., 2014; Suski et al., 2018). Las habilidades como INPs de los polvos agrícolas y el contenido de Carbono Orgánico (OC, por sus siglas en inglés *Organic Carbon*) fueron evaluadas antes y después del tratamiento térmico.

Para la determinación del OC, se colectaron muestras de aerosol en el laboratorio en filtros de cuarzo de 47 mm con ayuda del MiniVol para un tamaño de partícula menor a 10 µm. Previo a los análisis, los filtros de cuarzo se calentaron en una mufla para remover la posible contaminación por carbono. Las muestras fueron colectadas en periodos de 2 a 8 minutos.

# 2.5.1. MiniVol

El MiniVol TAS es un colector de aire portátil de bajo volumen implementado en el análisis de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> para un flujo de muestra de 5 L min<sup>-1</sup>. Como se observa en la **Figura 2.26.a**, este equipo consta de un cabezal que fracciona las partículas de aerosol de acuerdo a los diámetros de corte de 2.5 y 10 µm, y una caja de control.



Figura 2.26. (a) MiniVol TAS, (b) cabezal, y (c) porta-filtros.

El cabezal (**Figura 2.26.b**) contiene una sección de impacto, donde las partículas se clasifican inercialmente de acuerdo a su tamaño, y una sección de filtrado (**Figura 2.26.c**). Para clasificar las partículas en función de su inercia, un flujo de aire ingresa a través de la sección de impacto, allí las partículas más grandes se depositan en un plato de impacto (previamente engrasado) y las más pequeñas se desvían de su trayectoria para colectarse en el filtro. Una vez las partículas de aerosol se depositan en el filtro, este se pesa para realizar un análisis gravimétrico (AIRMETRICS, 2011).

# 2.5.2. Descripción de la Técnica

Se utilizó un analizador de carbono termo-óptico (Sunset Lab) en el laboratorio de Química Atmosférica de la Universidad Autónoma de México (UAM), para determinar el OC según el
protocolo TOT-NIOSH 5040 (Birch & Cary, 1996). La técnica termo-óptica para la determinación de compuestos de carbono se resume en la **Figura 2.27**.

Primero, el filtro con la muestra se introduce en el horno de muestra y el contenido orgánico es volatilizado en una atmósfera pura de helio a 650°C. En la segunda etapa, la temperatura es reducida y se adiciona oxígeno como gas acarreador, el cual oxida los compuestos de carbono a CO<sub>2</sub>. Finalmente, el CO<sub>2</sub> es reducido a metano (CH<sub>4</sub>) y cuantificado por un detector de ionización de flama. La masa de OC en el filtro se calculó multiplicando las concentraciones de OC por el área de depósito de la muestra. Por otro lado, la presencia de carbono elemental (EC, por sus siglas en inglés *Elemental Carbon*) se puede detectar al incrementar la temperatura en un rango de 750-800°C y el monitoreo por medio de un láser a una longitud de onda de 660 nm.



**Figura 2.27.** Esquema de la técnica de análisis del contenido de carbono para muestras de aerosol. Adaptada de Birch & Cary (1996).

#### 2.6. Análisis de microorganismos

Adicional a la materia orgánica, los cultivos o sus residuos en los suelos proveen hábitats para la colonización de microorganismos (e.g., bacterias, hongos, virus) (Tomlin et al., 2020). Esto sugiere que los suelos agrícolas contienen microorganismos que, durante el proceso de emisión de los polvos, pueden añadirse a la superficie de estas partículas e influenciar sus habilidades como INPs. Por lo tanto, para determinar la contribución de microorganismos

(i.e., bacterias y hongos) presentes en el suelo, se prepararon cultivos de bacterias y hongos viables. Para ello, se colocaron 500 mg de cada muestra en tubos de vidrio con 10 mL de solución estéril al 0.85%. Además, se realizaron diluciones 1:10 y 1:100, y se agitaron durante un minuto en un vortex antes de sembrarlas en diferentes medios de cultivo.

#### 2.6.1. Identificación de bacterias

Se identificaron bacterias mesofilicas y Gram-negativas en las muestras de suelo. Para las bacterias mesofilicas cultivables, se sembró una alícuota de 100  $\mu$ L en una caja Petri estéril con un medio de Agar de Soya Tripticaseina (TSA, por sus siglas en inglés *Trypticase Soy Agar*). Se utilizó la dilución 1:100 por duplicado, y se incubó durante 24 h a 37°C. De forma similar, para la cuantificación de bacterias Gram-negativas, se sembraron alícuotas de 100  $\mu$ L en agar MacConkey de la solución inicial y las diluciones 1:10 y 1:100. En este caso, las muestras se incubaron a 37°C por cuatro días.

#### 2.6.2. Identificación de hongos

Para la cuantificación de hongos, alícuotas de 100  $\mu$ L se sembraron en Agar Extracto de Malta (EMA) de la disolución 1:10 100  $\mu$ L en cajas Petri estériles por 72 horas a 26°C. Posterior al tiempo de incubación, se realizó el conteo de colonias desarrolladas para hongos y bacterias, y se determinó la concentración de unidades formadoras de colonias (CFU) por cada gramo de suelo.

### **3.RESULTADOS**

Con la finalidad de proporcionar información sobre las habilidades nucleadoras de hielo de los suelos agrícolas dentro del territorio mexicano, y su posterior influencia en la formación de nubes de fase mixta, en la Sección 3 se compara la eficiencia de INPs de muestras colectadas en campo y de muestras generadas en el laboratorio. Adicionalmente, se proporciona información sobre la concentración del aerosol observada en campo, composición mineralógica de las muestras de suelo y aerosol, contenido de carbono orgánico de ambas muestras y la concentración de microorganismos en los suelos.

#### 3.1. Concentración de partículas

A partir de la campaña de muestreo para la colección de polvos agrícolas y muestras de suelo en Zacatecas, se obtuvieron valores de concentración de las partículas de aerosol.

#### 3.1.1. Concentración numérica

Los perfiles de concentración total de partículas (> 30 nm), observados durante la labranza del suelo, se reportan en la **Figura 3.1**. Se puede observar la variación en la concentración de partículas durante condiciones de "fondo" y durante actividades de "labranza". Las condiciones de fondo hacen referencia a momentos en los que los tractores estaban inactivos, o la dirección del viento era poco favorable para que los instrumentos de muestreo dectectaran las variaciones de concentración del suelo, y por ende la emisión de partículas de aerosol.

Los valores promedio de concentración total de partículas en condiciones de fondo variaron de  $3.5x10^2$  a  $4.2x10^3$ ,  $2.5x10^3$  a  $6.7x10^3$ , y  $5.5x10^2$  a  $2.2x10^3$  partículas cm<sup>-3</sup>, para los tres suelos colectados del 25 al 27 de febrero (**Figura 3.1**). Al perturbar el suelo, estas concentraciones pueden alcanzar valores máximos promedio de  $1.9x10^4$  (25 y 26 de febrero) y  $6.5x10^3$  (27 de febrero). El incremento en las concentraciones de partículas es un indicativo de que las actividades agrícolas intensifican la emisión de las partículas de aerosol, como se ha observado previamente (Telloli et al., 2014; Chen et al., 2016; Tomlin et al., 2020).



**Figura 3.1.** Concentración total de partículas. Los datos representan el promedio cada dos minutos de los valores de concentración reportados por el CPC durante el muestreo en Zacatecas. El área sombreada representa la desviación estándar asociada a los promedios de concentración.

Las concentraciones de fondo observadas en este estudio (i.e., 3.5x10<sup>2</sup> a 6.7x10<sup>3</sup>) son comparables con las encontradas en el Mediterráneo oriental en un ambiente influenciado por emisiones de polvo mineral (i.e., 4.2x10<sup>2</sup> y 1.9x10<sup>3</sup> partículas cm<sup>-3</sup>) (Ardon-Dryer & Levin, 2014). La similitud en el orden de magnitud de las emisiones de polvos agrícolas y las de polvos minerales resalta la constante contribución del suelo a la carga del aerosol atmosférico, en partícular para la emisión de polvos minerales.

#### 3.1.2. Distribución de tamaño de partículas

Los suelos son una mezcla compleja de varios componentes (e.g., mineral, orgánico) (Montgomery et al., 2000), como se describió en la Sección 1.2. Debido a la presencia de estos componentes y sus interacciones, una variedad de tamaños de partículas de aerosol puede generarse a partir de los suelos. Por ende, una vez identificada la contribución de los polvos agrícolas en Zacatecas (**Figura 3.1**), es importante entender la distribución en tamaño que la emisión por actividades de labranza genera. En la **Figura 3.2** se reporta la distribución de tamaño de los polvos agrícolas colectados durante la campaña de Zacatecas para tres suelos. Las distribuciones de tamaño presentan condiciones de fondo y emisión asociados a momentos puntuales del muestreo. Los datos se obtuvieron a partir de los canales del LasAir para partículas con tamaños de 0.3-0.5 µm, 0.5-1 µm, 1-5 µm, 5-10 µm, y >10 µm.

En la **Figura 3.2**, se observa una distribución bimodal para los polvos agrícolas colectados el día 25 y 27 de febrero, con una mayor contribución de partículas >5  $\mu$ m y <0.5  $\mu$ m, donde se encuentran valores mínimos de concentración de 1.15x10<sup>-2</sup> y 3.6x10<sup>-1</sup> partículas cm<sup>-3</sup>, respectivamente. De forma similar a este estudio, Boose et al. (2016) observaron distribuciones bimodales para polvos minerales provenientes de diferentes desiertos (i.e., Egipto, Israel, Creta) y lo asociaron a la falta de homogeneidad de las componentes presentes en las muestras de suelo.

Se puede observar el incremento en la concentración de partículas durante las condiciones de emisión, en particular para las partículas de mayor tamaño. Adicionalmente, la **Figura 3.2** indica una variabilidad en la distribución de tamaño para los tres suelos analizados, con mayor variación de concentración para partículas >1 µm. Esta variación en la distribución de tamaño en conjunto con la variación de concentración total de partículas (**Figura 3.1**) puede asociarse a características específicas de cada suelo, tales como composición química y humedad, ya que se ha reportado que el tamaño y concentración de los polvos varían en función del suelo (Tegen & Fung, 1995; Tegen et al., 2004).



**Figura 3.2.** Distribución de tamaño de partículas. Esta figura compara la concentración numérica de los polvos agrícolas, colectados en tres suelos diferentes, asociados a cultivos previos de chile, trigo y cebolla, en función de su tamaño. Las distribuciones se obtuvieron para valores promedio asociados a cinco canales del LasAir durante la campaña de muestreo en Zacatecas. Las barras de error, indican la desviación estándar del promedio de concentración de partículas para cada canal.

Previamente, se ha estudiado el comportamiento de las partículas de aerosol durante la emisión de polvos en términos de su distribución de tamaño y composición (Mahowald et al., 2013; Atkinson et al., 2013; Boose et al., 2016; Tomlin et al., 2020). Mahowald et al. (2013) y Boose et al. (2016) sugieren que los polvos de suelo tienen una composición heterogénea y que su distribución de tamaño para las partículas más pequeñas (i.e., <5  $\mu$ m) presenta una dependencia limitada con el estado del suelo. Las partículas más grandes pueden predominar en la masa de polvo, y variar substancialmente en función de las propiedades del suelo, como se observa en el presente trabajo. Tomlin et al. (2020) analizaron la composición de los polvos agrícolas y encontraron una fracción alta de partículas biológicas en un rango de tamaño de 0.5-2  $\mu$ m. Por otro lado, Atkinson et al. (2013) resalta la importancia de los minerales primarios (i.e., feldespatos) para una fracción de partículas >2  $\mu$ m. Estos estudios sugieren que, en función del rango de tamaño de los polvos agrícolas, uno de los componentes del suelo predomina sobre otro. Este hecho puede influir en las habilidades nucleadoras de hielo de suelos específicos del territorio mexicano, por lo tanto, en la Sección 3.2, se describe la eficiencia de los INPs en función del tamaño de partículas.

#### 3.1.1. Concentración másica

Para propósitos de monitoreo del aire, la masa de partículas de aerosol generalmente se mide para partículas con un tamaño menor a 2.5 o 10 µm (PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>10</sub>, respectivamente). Esto debido al depósito de las partículas inhaladas dentro del tracto respiratorio, donde solo las partículas menores a 10 µm alcanzan los bronquios y las partes inferiores del pulmón (Kalberer, 2014). Las actividades agrícolas (i.e., labranza, cosecha) se han identificado como una fuente importante de PM ya que al perturbar el suelo, este puede desintegrarse y suspenderse en el aire (Chen et al., 2016). Por tanto, la **Figura 3.3** resume la concentración másica promedio del material particulado con tamaño menor a 2.5 µm para los cuatro suelos analizados del 24 al 27 de febrero durante la campaña en Zacatecas (**Tabla 2.1**).

De forma general, se observa que las concentraciones más bajas de PM<sub>2.5</sub> ocurren el día 24 y las más altas el día 27. Se encontraron valores promedio de PM<sub>2.5</sub> de 11.58, 25.81, 19.17, y 47.36 µg m<sup>-3</sup> para los cuatro días de muestreo, respectivamente. La mayor variación en la concentración de partículas (**Figura 3.2**) de los días 25 y 27 de muestreo y la diferencia en las concentraciones de PM<sub>2.5</sub> para los días de la campaña están posiblemente asociadas

con las propiedades del suelo (Tegen & Fung, 1994; Telloli et al., 2014) como se mencionó previamente.

A partir de los datos de la estación Explanada del Congreso del Sistema de Monitoreo de Calidad del Aire (SMCA) ubicada en el centro de la ciudad de Zacatecas, se encontraron concentraciones diarias de PM<sub>2.5</sub> de 2.45, 3.12, 4.38, y 5.04  $\mu$ g m<sup>-3</sup> en los días de muestreo del 24 al 27 de febrero (2020), respectivamente. Al comparar los valores de PM<sub>2.5</sub> de la zona urbana con los valores obtenidos en los cultivos agrícolas (i.e., 11.58, 25.81, 19.17, y 47.36  $\mu$ g m<sup>-3</sup>), se puede observar que durante el periodo de labranza del suelo se exceden por mucho los valores de concentración de PM<sub>2.5</sub> reportados en el centro de la ciudad.



**Figura 3.3.** Concentración másica de PM<sub>2.5</sub>. Los datos representan valores promedio de concentración másica del material particulado obtenidos con el DustTrak durante la campaña de muestreo en Zacatecas. Las barras de error representan la desviación estándar asociada al promedio de mediciones para los diferentes días.

En este estudio, se analizaron las concentraciones de PM<sub>2.5</sub> durante actividades de labranza de forma similar a lo reportado en China (Chen et al., 2016) e Italia (Telloli et al., 2014), con valores entre 0-2000 µg m<sup>-3</sup> y 20 µg m<sup>-3</sup>, respectivamente. Las concentraciones promedio de PM<sub>2.5</sub> observadas en este estudio oscilan entre 12 y 47 µg m<sup>-3</sup> (Ver **Anexo C**). La similitud en las concentraciones de PM<sub>2.5</sub> observadas en tres puntos de Italia y en Zacatecas, en particular para el día 26 sugiere una composición similar del aerosol. Esto debido a que Telloli et al. (2014) encontraron que las muestras aradas tenían un 55% de contenido inorgánico y 45% de contenido orgánico. Sin embargo, es importante considerar que la

humedad del suelo y la velocidad del viento son factores fundamentales en la resuspensión de partículas en suelos agrícolas durante la labranza. Por otro lado, las diferencias en las concentraciones observadas con China (Chen et al., 2016) resaltan la variabilidad en las emisiones del aerosol para diferentes puntos del mundo, las cuales pueden asociarse a composición, tamaño de partículas, entre otros.

#### 3.2. Habilidades nucleadoras de hielo

# 3.2.1. Eficiencia de los polvos agrícolas como INPs (laboratorio vs. campo)

La **Figura 3.4** resume las habilidades nucleadoras de hielo de los suelos agrícolas de diferentes áreas de México, a través de la variación de la fracción congelada en función de la temperatura, para un rango de tamaño de partículas entre 1.0 y 5.6 µm. Se considera este rango de tamaño ya que se ha sugerido que las partículas >0.5 µm pueden actuar como INPs con mayor eficiencia (DeMott et al., 2010; Córdoba et al., 2021). La fracción congelada representa el cociente entre el número de gotas líquidas que se convierten en cristales de hielo dentro de una nube, y el número de gotas totales que conforman la nube. Los valores de temperatura de congelación más cercanos a cero sugieren una mayor eficiencia como INPs de las muestras, ya que los cristales de hielo se forman a mayor temperatura. En el caso contrario, se encuentra la curva homogénea que representa la formación de los cristales de hielo en ausencia de INPs (Kanji et al., 2017). Las curvas de activación más cercanas a la homogénea, indican muestras ineficientes.

En la **Figura 3.4** se presentan las temperaturas de congelación para las partículas de aerosol generadas en el laboratorio (L) y las colectadas en el campo (C), como se describió en la Sección 2. Se puede observar que las temperaturas de congelación de las muestras C (líneas punteadas) se encuentran en un rango amplio entre -11.8°C y -34.5°C, mientras las muestras L (líneas continuas) presentan rangos de temperatura de congelación más cortos entre -11°C y -25.6°C. Además, las curvas de activación de las diferentes muestras indican que las partículas de aerosol provenientes de suelos con cultivos previos de nopal (línea azul) y maíz (línea celeste) tienen una mayor eficiencia en comparación a las muestras asociadas a trigo (línea amarilla) y cebolla (línea morada), dado que presentan temperaturas de congelación más cercanas a cero.



**Figura 3.4.** Curvas de activación para los suelos agrícolas del territorio mexicano. Esta figura compara las habilidades nucleadoras de hielo a través de la fracción congelada en función de la temperatura, para tres tamaños de partículas obtenidas con el MOUDI en rangos de 1.0 a 1.8 µm (Etapa 5), 1.8 a 3.2 µm (Etapa 4), y 3.5 a 5.6 µm (Etapa 3). La curva negra representa la congelación homogénea (Cong. Homo) con su respectiva desviación estándar asociada a tres experimentos, las líneas continuas indican que las muestras de polvos fueron generadas en el laboratorio (L) y las líneas punteadas, que las muestras se colectaron en el campo (C). Las curvas grises representan resultados previos reportados por Ramírez-Romero (2019) para partículas de polvo mineral Africano asociados con el mismo tamaño de partícula. Cada curva de activación de los diferentes polvos agrícolas representa los resultados de un solo experimento.

Debido a que las muestras son analizadas bajo las mismas condiciones y para el mismo tamaño de partícula, la variación en su eficiencia puede estar asociada a la composición química del suelo y las propiedades de estos, influenciadas por el tipo de suelo, que definen la facilidad con la que el suelo puede convertirse en aerosol e influenciar la formación de cristales de hielo.

Previamente, Ramírez-Romero (2019) analizó muestras de polvo mineral Africano colectadas en la Península de Yucatán, usando la misma técnica que en el presente trabajo, y para tamaños de partícula idénticos (i.e., 1.0 a 1.8 µm, 1.8 a 3.2 µm, 3.5 a 5.6 µm). Al comparar los resultados de este estudio con los obtenidos por Ramírez-Romero (2019), se observa que algunas de las muestras de polvos agrícolas tienen un comportamiento similar a las muestras de polvo mineral Africano en términos de la temperatura de nucleación de hielo. Este hecho resalta la influencia del contenido mineral en las habilidades nucleadoras de hielo de los suelos agrícolas, el cual ya se ha reportado como un INP eficiente y de fundamental importancia debido a sus altas concentraciones en la atmósfera (Ardon-Dryer & Levin, 2014; Hiranuma et al., 2015; Kiselev et al., 2016). Las temperaturas de congelación para el polvo mineral se reportan usualmente entre  $-11^{\circ}$ C y -40°C (Kanji et al., 2017).

Al analizar las habilidades nucleadoras de hielo de las partículas de aerosol con diferentes tamaños, se observa que hay una mayor variabilidad en ambos tipos de muestras (L y C) para las partículas con tamaños entre 3.2 y 5.6  $\mu$ m. En el caso contrario las partículas con tamaños entre 1.8 y 3.2  $\mu$ m presentan una menor variación en sus temperaturas de nucleación de hielo. Estos resultados, y los diferentes rangos de temperatura de congelación observados en la **Figura 3.4** para las muestras L y C, sugieren que las muestras generadas en el laboratorio presentan una mayor eficiencia como INPs que las muestras colectadas en campo. Para verificar este hecho, se llevó a cabo una comparación de la temperatura de congelación inicial (i.e., T<sub>0</sub>) y la temperatura a la que el 50% de las gotas se convierten en cristales de hielo (i.e., T<sub>50</sub>) para ambos tipos de muestras (**Figura 3.5**).

En el caso de las muestras de laboratorio, se encontraron medianas de -18.0°C, -14.9°C, y -20.4°C para valores de T<sub>0</sub> de las etapas 3, 4, y 5, respectivamente. De forma similar se encontraron medianas para T<sub>50</sub> de -20.7°C, -19.7°C, y -20.4°C para las tres etapas. Por otro lado, para las muestras de campo, los valores de T<sub>0</sub> y T<sub>50</sub> de las tres etapas encontrados fueron -20.5°C, -19.7°C, -21.1°C y -23.6°C, -23.4°C, -25.1°C, respectivamente. Por lo tanto,

se observa que las muestras de aerosol generadas en el laboratorio presentan una mayor eficiencia como INPs, debido a que las  $T_{50}$  medias y  $T_0$  medias encontradas son mayores a las muestras de campo (i.e., mayores por más de 2.9°C y 2.5°C, respectivamente). Los valores de  $T_{50}$  y  $T_0$  muestran, además, que los tres rangos de tamaño de partículas presentan un comportamiento y eficiencia diferente, lo cual sugiere que el tamaño de los INPs puede influir en sus habilidades para facilitar la formación de hielo.



**Figura 3.5.** Diagrama de cajas para el análisis de la eficiencia como INPs de las muestras de aerosol generadas en el laboratorio (L, en color azul) y colectadas en el campo (C, en color naranja). (a)  $T_0$  (i.e., temperatura de congelación inicial) y (b)  $T_{50}$  (i.e., temperatura a la que el 50% de gotas se convierten en cristales de hielo). E3=3.2-5.6 µm, E4=1.8-3.2 µm, y E5=1.0-1.8 µm.

La diferencia de T<sub>0</sub> y T<sub>50</sub> entre ambos tipos de muestras (i.e., laboratorio y campo) se puede asociar con la contribución de diferentes componentes del suelo y, además, con la diferencia en la concentración de partículas. En el caso de las partículas de aerosol colectadas en campo, estas sufren un efecto de dilución más fuerte al entrar en contacto con la atmósfera. Las variaciones observadas sugieren que la emisión del aerosol durante la labranza del suelo no se simula adecuadamente en el laboratorio. Esto se puede asociar a las diferencias en las condiciones de generación del aerosol que toman lugar en campo y laboratorio, a las distribuciones de tamaño de las partículas aerosolizadas, y a los procesos atmosféricos a los que están expuestos las diferentes partículas (Boose et al., 2016).

El análisis de las habilidades nucleadoras de hielo de los suelos ha incrementado en las últimas décadas. Por ejemplo, el rango de temperatura de congelación para polvos agrícolas (tamaño 0.6  $\mu$ m) generados a partir de muestras de suelo superficial de Wyoming (Estados Unidos) se reportaron entre -18°C y -36°C (Tobo et al., 2014). El estudio de la composición química para las muestras de Wyoming indica que a las temperaturas más altas (>-24°C), predominaba la fracción orgánica con un contenido mayor al 80%. En suelos superficiales (tamaño <15  $\mu$ m) colectados en pastizales de Mongolia, Alemania, Hungría, y Rusia se observaron INPs en un rango de temperatura de congelación de -6°C a -16°C (Conen et al., 2011). La alta eficiencia encontrada en estos suelos se asoció con el mayor contenido orgánico en comparación con muestras estándar de minerales como la montmorillonita. Steinke et al. (2016) analizaron partículas de aerosol provenientes de la superficie del suelo (tamaño <5  $\mu$ m) de Argentina, China, y Alemania, y encontraron que las muestras facilitan la formación de hielo a temperaturas entre -11°C y -26°C.

Los resultados encontrados en este trabajo dan un primer indicio de que los suelos colectados en puntos específicos de cuatro zonas agrícolas de México actúan como INPs en un rango de -11°C a -34.5°C. La similitud en los amplios rangos de temperatura observados en el presente trabajo, y los reportados por Tobo et al. (2014) y Steinke et al. (2016), indican que, pese a la variabilidad de los suelos, dada por la ubicación, composición y características de estos, existen componentes que facilitan la formación de cristales de hielo a temperaturas de activación similares. En particular, los estudios mencionados previamente (i.e., Conen et al., 2011; Tobo et al., 2014; Steinke et al., 2016) destacan la importancia del contenido orgánico de los suelos y su mayor eficiencia como INPs frente al contenido mineral. Se debe considerar, además, la influencia de los tamaños de partículas analizadas en este estudio, y los mencionados.

#### 3.2.2. Concentración de INPs

La **Figura 3.6** compara las concentraciones de INPs, en función de la temperatura de activación, de las muestras de aerosol colectadas en cuatro suelos agrícolas en Zacatecas durante la labranza del suelo, y las reportadas en la literatura. Las concentraciones observadas en este estudio para partículas de aerosol, con tamaños entre 1.0 a 5.6 µm, se resumen en el área sombreada azul, con valores mínimos y máximos de 0.11 y 20 INPs L<sup>-1</sup> para un rango de temperatura de -11.8°C a -34.5°C. Se puede observar que las

concentraciones de este estudio se encuentran dentro del mismo rango que las observadas para polvos agrícolas en diferentes áreas del planeta para temperaturas de -11°C a -26.1°C, donde la mayor parte de las muestras están concentradas.

Garcia et al. (2012) realizaron experimentos de nucleación de hielo a través del ensayo de congelación de gota (DFA, por sus siglas en inglés *Droplet Freezing Assay*), a partir de muestras de aerosol colectadas (>0.5 µm) en una matriz líquida en un campo de trigo en Colorado. Posterior al análisis, los autores encontraron concentraciones en aire de 7.8x10<sup>-3</sup> y 5.5 INPs L<sup>-1</sup> para un rango de temperatura de -7.0°C a -20.2°C. O'Sullivan et al. (2014) analizaron muestras de polvos filtradas a un tamaño <11 µm en cuatro puntos de Inglaterra (**Figura 3.6**, área sombreada rosa). Al realizar experimentos con la técnica DFA, se observó que las concentraciones de INPs variaron entre  $3.6x10^{-6}$  y  $4.4x10^2$  L<sup>-1</sup> a -6.2°C y -26.1°C. Suski et al. (2018) estudiaron las habilidades nucleadoras de hielo, a través del espectrómetro de hielo, de partículas de aerosol (diámetro 0.2 a 2.5 µm) colectadas durante la cosecha de trigo en Kansas (USA). Estos autores encontraron un amplio rango de temperatura i.e., -5.5°C a -25.5°C con concentraciones de  $3.4x10^{-3}$  a  $8.5x10^2$  INPs L<sup>-1</sup>.



**Figura 3.6.** Espectro de las concentraciones de INPs en función de la temperatura para las muestras de aerosol colectadas en campo durante la campaña de muestreo en Zacatecas (área sombreada azul). El área sombreada rosa y los símbolos cuadrados representan estudios previos para polvos agrícolas.

Página | 64

Las temperaturas de activación son más altas en algunos de los estudios reportados en la literatura, lo que probablemente se asocia con la sensibilidad de las técnicas. Los estudios mencionados en la **Figura 3.6**, se realizaron principalmente usando un DFA, una técnica que es más sensible a altas temperaturas. En el caso del IS, al colectar un mayor volumen de muestra permite extender el rango de mediciones de las concentraciones de INPs y temperaturas de detección (Suski et al., 2018). Por lo cual, las concentraciones reportadas por Suski et al. (2018) exceden las concentraciones de este estudio en más de un orden de magnitud a T<-20°C. Pese a estas diferencias en las técnicas de análisis, la composición de los suelos, y las variaciones ligadas al muestreo de cada estudio, los resultados obtenidos se ajustan bien con el perfil de comportamiento de los INPs, en particular con los datos reportados por O'Sullivan et al. (2014) en términos de concentración.

Por otro lado, el estudio de Mason et al. (2016) fue realizado bajo condiciones comparables a este trabajo. Este estudio aborda las habilidades nucleadoras de hielo de partículas de aerosol con tamaño entre 0.1 a 10 µm colectadas en campos de soya y sorgo en Kansas y analizadas con la técnica DFT. Se reportaron concentraciones totales de INPs de 0.5 L<sup>-1</sup>, 1.0 L<sup>-1</sup>, y 8.9 L<sup>-1</sup> a -15°C, -20°C, y -25°C, respectivamente, que se encuentran en línea con lo observado en el presente trabajo. De forma similar a los estudios mencionados en la Sección 3.1.1., estos resultados destacan la importancia del tamaño de partículas de aerosol analizadas. Por tanto, a continuación, se discute la variación en la eficiencia de los INPs en función del tamaño de partícula.

#### 3.2.3. Eficiencia de INPs en función del tamaño de partícula

Se ha sugerido que las partículas de aerosol de mayor tamaño (>0.5 µm) pueden actuar como INPs eficientes (Diehl & Wurzler, 2004; DeMott et al., 2010; Mason et al., 2015b). Por lo tanto, la **Figura 3.7** compara la fracción congelada en función de la temperatura de nucleación de hielo, para diferentes tamaños de partículas en un rango de 0.32 a 10 µm de las etapas colectadas con el MOUDI para diferentes muestras C y L. Se puede observar que cada tamaño de partícula presenta habilidades nucleadoras de hielo diferentes. En el caso de las muestras de Frijol C, Chile C y Nopal L, las partículas con tamaños 5.6-10 µm se reportan como los INPs más eficientes debido a sus temperaturas de congelación más altas. Sin embargo, las partículas con tamaños entre 1.8-3.2 µm muestran una eficiencia alta para la mayoría de las muestras.



**Figura 3.7.** Curvas de activación de los polvos agrícolas en función del tamaño de partícula. El escaneo de tamaño se realiza para partículas de aerosol colectados en campo (C) y generados en laboratorio (L), asociados con cultivos de frijol, chile, nopal y maíz. La curva negra representa la congelación homogénea (Cong. Homo) con su desviación estándar asociada a tres experimentos. Las curvas de colores representan las habilidades nucleadoras de hielo de los diferentes tamaños de partículas. Cada curva de activación de los diferentes polvos agrícolas representa los resultados de un solo experimento.

En todos los casos, se observa que las partículas de menor tamaño, es decir, entre 0.32 y 0.56  $\mu$ m son las más ineficientes. En tres de las muestras analizadas (i.e., Frijol C, Chile L, y Nopal L), se observa que partículas entre 0.56-1.0  $\mu$ m (línea morada), 1.0-1.8  $\mu$ m (línea amarilla), y 1.8-3.2  $\mu$ m (línea celeste) tienen una tendencia de mayores temperaturas de nucleación de hielo al aumentar el tamaño de partícula. Sin embargo, este comportamiento no se conserva en las etapas con tamaño de 0.32-0.56  $\mu$ m y >3.2  $\mu$ m.

Welti et al. (2009), Ladino et al. (2011), y Boose et al. (2016) encontraron que las partículas de aerosol más grandes tienen mayor eficiencia como INPs debido a que el área superficial de estas partículas es mayor y por tanto, la probabilidad de encontrar sitios activos en la superficie de las partículas aumenta. Este hecho puede explicar la dependencia de la eficiencia como INPs de las partículas de aerosol con tamaños de 0.56 a 3.2 µm para los polvos agrícolas colectados en el cultivo de Frijol C, Chile L, y Nopal L. Por el contrario, la falta de tendencia general para los diferentes tamaños indica que, existen otros factores (como la composición química) que pueden influenciar en las habilidades nucleadoras de hielo de los polvos agrícolas, como se indicó en la Sección 1.1.3.2.

Se ha reportado una variación de la composición química en función del tamaño de partícula. Por ejemplo, Adams et al. (1983) determinó la concentración elemental a través de fluorescencia de rayos X de partículas de aerosol, con tamaños >16, 16.0-8.0, 8.0-4.0, 4.0-2.0, 2.0-1.0, y 1.0-0.5 µm, colectadas en la montaña Chacaltaya (Bolivia). Estos autores encontraron que las concentraciones de Al (3.6, 17.0, 22.0, 13.0, 6.3, y 1.2%, para los 6 tamaños diferentes), Si (15.0, 60.0, 63.0, 37.0, 15.0, y 3.3%, para los 6 tamaños), y otros elementos, variaban en función del tamaño. Por otro lado, Baustian et al. (2012) implementaron técnicas espectroscópicas para determinar la composición química del aerosol, colectado en Storm Peak (Colorado), en la moda gruesa (>1 µm) y en la moda fina (<1 µm). En ambos tamaños se encontró que el contenido orgánico predominaba. Sin embargo, el contenido orgánico de la moda gruesa estaba representado por compuestos puros y mezclados, con carbonato, mientras la moda fina estaba representada por partículas resultantes de quema de biomasa, y mezcladas con sulfatos. Adicional a la variación de la composición química en función del tamaño observada en estos lugares remotos, se ha reportado un comportamiento similar para urbes como Beijing, en donde las concentraciones de iones solubles detectados por cromatografía de intercambio iónico varían para diferentes tamaños de PM (Li et al., 2012). Como estos estudios resaltan, la composición química puede variar con el tamaño de partícula, y por ende, influir en la eficiencia como INPs de las partículas de aerosol, como se observa en la **Figura 3.7**.

Debido a la importancia de la composición química en las habilidades nucleadoras de hielo del aerosol (Evans, 1965; Tobo et al., 2014; Freedman, 2015), en la siguiente sección se discuten los resultados de la composición mineralógica y el contenido orgánico de los polvos agrícolas analizados en este estudio para las diferentes muestras.

#### 3.3. Composición mineralógica

Las concentraciones de las fases minerales presentes en las muestras de suelo (S) y aerosol (A) generadas en el laboratorio para diferentes suelos del territorio mexicano se comparan en la **Figura 3.8**. Las fases minerales principales que se identificaron a través XRD son plagioclasa, K-feldespato, cuarzo, caolinita, esmectita, mica-illita y otros minerales en menor concentración (e.g., magnetita, anfíbol, calcita) (**Anexo D**).



**Figura 3.8.** Composición mineral de suelos y polvos agrícolas provenientes de diferentes áreas del territorio mexicano. Las muestras de suelo se representan con la letra S y las de aerosol con la letra A. Las muestras de aerosol corresponden a las muestras generadas en el laboratorio a partir de los diferentes suelos colectados y analizados a través de XRD y cuantificados con el método de Rietveld. Las fases minerales identificadas se reportan para un solo experimento.

Página | 68

La **Figura 3.8** indica que las concentraciones de las fases minerales de las muestras S y muestras A, asociadas con un mismo cultivo difieren, con mayor variación para los cultivos de chile, trigo y cebolla, donde la presencia de cuarzo disminuye significativamente en las muestras A en comparación al suelo de origen (muestras S). Esta diferencia puede asociarse al tamaño de partículas ya que el aerosol analizado en este estudio tiene un tamaño de 0.18 a 18  $\mu$ m, mientras el suelo contiene partículas menores a 450  $\mu$ m. Estos resultados son consistentes con lo observado por Zimmermann et al. (2008), quienes indican que la presencia de cuarzo predomina en la fracción de partículas de mayor tamaño (>1  $\mu$ m).

Uno de los resultados fundamentales que aporta la Figura 3.8, es el alto contenido de feldespatos en ambos tipos de muestras, a excepción de la muestra de maíz 2 colectada en Hunucmá, donde no se identificó la presencia de feldespatos. En particular, la fracción de plagioclasa (i.e., Na/Ca feldespato) y K-feldespato alcanza más del 50% de la concentración total para las muestras de maíz, nopal, y frijol. La presencia de feldespatos es de particular interés debido a la alta eficiencia que han mostrado como INPs (Atkinson et al., 2013; Peckhaus et al., 2016; Kiselev et al., 2016). Atkinson et al. (2013) analizaron la eficiencia de diferentes minerales a través de DFA (congelación por inmersión) y encontraron que el Kfeldespato influye en la formación de hielo en un rango de temperatura de -18°C a -24°C, y la plagioclasa a temperaturas entre -23°C y -29°C. Posteriormente, Peckhaus et al., (2016) compararon las habilidades nucleadoras de hielo, por el modo de congelación por inmersión, de diferentes tipos de feldespatos a diferentes concentraciones. Estos autores observaron que el K-feldespato promueve la formación de cristales de hielo entre -3°C y -32°C, mientras Na/Ca feldespato a valores entre -16°C y -36°C para concentraciones entre 0.8 y 0.01%. Se ha sugerido además, que la eficiencia de los feldespatos se asocia a la presencia de sitios activos (i.e., grietas, defecto, cavidades) que contienen en su superficie (Kiselev et al., 2016).

Esta información sugiere que la eficiencia como INPs de los polvos agrícolas puede estar influenciada por el alto contenido de feldespatos. Esta observación fue corroborada mediante los índices de correlación estadísticamente significativos entre el K-feldespato y la eficiencia de las muestras para la etapa 4 (**Figura 3.9**) en términos de T<sub>0</sub> y T<sub>50</sub> (i.e., r=0.96, valor p<0.05 y r=0.85, valor p<0.05, respectivamente). Boose et al. (2016) observaron un comportamiento similar al analizar muestras de diferentes desiertos, donde la mayor eficiencia en algunas muestras se asoció a la presencia de feldespatos. La importancia del

K-feldespato en este estudio se resalta entre temperaturas de congelación de -11ºC a -22ºC, que se encuentran dentro del rango reportado por Peckhaus et al.( 2016).

La composición mineral de muestras de aerosol y muestras de suelo se han analizado previamente, usando XRD. Por ejemplo, Broadley et al. (2012) resumen la composición mineral de muestras de aerosol transportadas desde África y colectadas en Barbados, Cabo Verde, Miami, y el Pacífico Norte. Estos autores encontraron que las muestras estaban compuestas principalmente por illita, y en menor proporción caolinita, cuarzo, y feldespatos. O'Sullivan et al. (2014) colectaron muestras superficiales de suelos agrícolas en Inglaterra y observaron que la caolinita, la illita, y el cuarzo predominaban, e identificaron K/Na-feldespatos en menor concentración. Adicionalmente, se analizaron muestras de polvos minerales de diferentes lugares (i.e., Atacama, Australia, Creta, Dubai, Egipto, Gran Cuenca, Israel, Mojave, Marruecos, Tenerife, Taklamakan, Peloponeso) y se reportó que a excepción de dos muestras (i.e., Atacama y Australia), todas contenían calcita, cuarzo, y plagioclasa, con una concentración variada (Boose et al., 2016).



**Figura 3.9.** Índices de correlación de Spearman entre la composición mineral obtenida por XRD y las habilidades nucleadoras de hielo dada por las variables  $T_0$ , y  $T_{50}$  (Posterior a la remoción de materia orgánica). El \* indica los valores de correlación estadísticamente significativos a un nivel de confianza del 95%. La eficiencia de los INPs se reporta para los tres tamaños de partículas analizados, E3=3.2, 5.6 µm, E4=1.8-3.2 µm, y E5=1.0-1.8 µm.

Los estudios mencionados resaltan la variación en la concentración y composición mineral del aerosol en función de su origen. Además, que existen fases minerales principales tales como el cuarzo, feldespatos, y arcillas que pueden influir en las habilidades nucleadoras de

hielo de los suelos analizados en este estudio. La eficiencia como INPs, en el modo de congelación por inmersión, del cuarzo y las arcillas puede ser menor a la observada en los feldespatos (i.e., temperaturas de congelación entre -26°C a -33°C, y -34°C a -38°C, respectivamente) (Atkinson et al., 2013), o alcanzar temperaturas tan altas como -12°C y - 10°C (Zimmermann et al., 2008). Esta eficiencia estará influenciada por el tipo de mineral y su concentración (Pinti et al., 2012).

#### 3.4. Contenido orgánico

La **Figura 3.10** resume el contenido de OC, EC, y la fracción mineral de las muestras L, de partículas de aerosol para los diferentes suelos. Los contenidos de OC y EC fueron obtenidos a partir de un analizador de carbono termo-óptico (**Anexo E**), mientras que el contenido mineral resulta de la diferencia de masa colectada en los filtros de cuarzo con el MiniVol para partículas con tamaño <10 µm.



**Figura 3.10.** Concentración de componentes orgánicos, fracción mineral y carbono elemental, de las muestras de aerosol generadas en el laboratorio (L) para tamaños <10 µm. La muestra de suelo, asociada con un cultivo previo de cebolla, se excluyó de este grupo debido a la pérdida de masa durante el proceso de pesaje. Para cada muestra de aerosol, la concentración de OC y EC se calculó a partir de un experimento.

De las muestras analizadas, la muestra de aerosol proveniente de Hunucmá, con un cultivo previo de maíz, presenta el mayor porcentaje de OC, mientras el conjunto general de muestras presentan un valor similar de OC (<10%). La muestra de Hunucmá es la única que

presentó un porcentaje elevado de EC. Pese a que el contenido mineral predomina en todas las muestras con concentraciones >60%, los componentes orgánicos del suelo representados por los bajos porcentajes de OC pueden proporcionar habilidades nucleadoras de hielo potenciales a las muestras (Conen et al., 2011; Tobo et al., 2014; O'Sullivan et al., 2014; Suski et al., 2018), como se mencionó en la Sección 3.2.1. Por ejemplo, en el estudio de Conen et al. (2011), las partículas responsables de la eficiencia de los suelos, con tamaños <15 µm, se asociaron con porcentajes de OC en un rango de 0.7 a 12%. O'Sullivan et al. (2014) observaron valores similares de OC entre 2 y 13% para partículas de aerosol con tamaño <11 µm. Tobo et al. (2014) encontraron una concentración mayor de orgánicos (37%) para las partículas totales <45 µm, responsables de actuar como INPs.

Los porcentajes observados en este estudio (i.e., 5 a 9%, a excepción de Hunucmá) son comparables con lo reportado por Conen et al. (2011) y O'Sullivan et al. (2014) para tamaños de partículas similares, lo que resalta la eficiencia como INPs de algunos compuestos orgánicos aun en concentraciones bajas. Este contenido orgánico puede provenir de la descomposición de residuos, plantas, microorganismos o sus compuestos derivados (e.g., proteínas, polisacáridos), que se consideran como la fuente principal de materia orgánica en los suelos (Montgomery et al., 2000; Kelleher & Simpson, 2006). La presencia de microorganismos en cuatro suelos de Zacatecas se verificó a través de cultivos (Ver **Anexo F**), con concentraciones de 1.94x10<sup>6</sup> a 5.6x10<sup>6</sup> CFU g<sup>-1</sup> para bacterias mesofilicas, 6.8x10<sup>4</sup> a 1.98x10<sup>5</sup> CFU g<sup>-1</sup> para hongos y de 8x10<sup>2</sup> a 2.4x10<sup>4</sup> CFU g<sup>-1</sup> para bacterias Gramnegativas.

Para verificar la influencia del OC en la eficiencia como INPs de los suelos agrícolas, las habilidades nucleadoras de hielo de las partículas de aerosol, se midieron antes y después de la remoción de la materia orgánica, como se resume en la **Figura 3.11**. Se puede observar que para todos los tamaños de partículas analizados (i.e., 1.0 a 1.8 µm, 1.8 a 3.2 µm, 3.5 a 5.6 µm), existe una reducción de la eficiencia de nucleación después del calentamiento de las muestras debido a la disminución general de las temperaturas de congelación. Las partículas con tamaños entre 1.8 y 3.2 µm observadas como las más eficientes en la **Figura 3.5**, experimentaron la mayor disminución de T<sub>0</sub> y T<sub>50</sub> con valores de 5.5°C a 9.7°C y 3°C a 11.7°C, respectivamente. En todos los tamaños, la mayor reducción de su eficiencia como INPs, se reportó para las muestras de maíz 2, chile, maíz y nopal (**Anexo G**).



**Figura 3.11.** Curvas de activación de los polvos agrícolas antes y después de la remoción de materia orgánica. La remoción de materia orgánica se realizó para partículas de aerosol generadas en laboratorio. La curva negra representa la congelación homogénea (Cong. Homo) con su desviación estándar asociada a tres experimentos. Las curvas de colores representan las habilidades nucleadoras de hielo de los diferentes cultivos, para los tres tamaños de partículas analizados en este estudio. Las líneas sólidas muestran los resultados de las muestras sin tratamiento térmico ("intactas") y las líneas punteadas los resultados de las muestras con tratamiento térmico (sin contenido orgánico). Cada curva de activación de los diferentes polvos agrícolas representa los resultados de un solo experimento.

La variación en la disminución de la eficiencia como INPs para los tres tamaños de partículas se puede asociar a la composición de la materia orgánica colectada en cada etapa y a su concentración. Se ha observado previamente, que la composición de materia orgánica del suelo y el aerosol puede variar de acuerdo a su tamaño (Chen & Chiu, 2003; Lin et al., 2010), y por ende tener habilidades nucleadoras diferentes.

Chen & Chiu (2003) analizaron la distribución de materia orgánica en suelos provenientes de Taiwan (i.e., tres pastizales de bambú y un bosque). Se observó que el contenido orgánico de dos de los suelos con pastizales de bambú, se acumulaba, principalmente en tamaños de partícula <20  $\mu$ m; sin embargo, en las dos muestras restantes, predominaba la materia orgánica en tamaños mayores. En el caso del aerosol, Lin et al. (2010) encontró que la fracción de HULIS provenientes de suelos del Sur de China aumenta para las partículas de tamaños 0.32–0.56  $\mu$ m, y disminuye para aquellas >5.6  $\mu$ m. Pese a que estos estudios sugieren una variación en la composición y la concentración con el tamaño de partícula, la información sobre materia orgánica, en función del tamaño para suelos agrícolas, es limitada.



**Figura 3.12**. Concentración de Carbono Orgánico (OC) de las muestras de aerosol colectadas en laboratorio, con y sin tratamiento térmico, para la remoción de materia orgánica. Para cada muestra de aerosol, la concentración de OC se calculó a partir de un experimento.

La disminución de la eficiencia como INPs mostrada por los suelos agrícolas posterior a la remoción de la materia orgánica, apoya la hipótesis inicial de que los compuestos orgánicos

son mejores INPs que los inorgánicos. Se considera que el tratamiento térmico aplicado en este estudio tiene un efecto mínimo en las habilidades nucleadoras de hielo de los minerales, ya que Tobo et al. (2014) observó previamente que la eficiencia como INPs de la caolinita y polvos minerales provenientes de China no fueron afectados por el calentamiento. Para verificar la importancia del OC en las habilidades nucleadoras de hielo de las muestras de aerosol, las concentraciones de OC se compararon antes y después del tratamiento de calentamiento, como se observa en la **Figura 3.12**. Adicionalmente, las concentraciones de OC se correlacionaron con la eficiencia de INPs, dada por la T<sub>0</sub> y T<sub>50</sub> (**Figura 3.13**).

En la **Figura 3.12** se puede observar una disminución importante en la concentración de OC para las muestras asociadas a cultivos de maíz, nopal, y maíz 2, las cuales además, fueron las más eficientes facilitando la formación de hielo según sus valores de  $T_{50}$  más cercanos a cero (Anexo C). En el caso de las muestras de frijol, chile, trigo y cebolla se observan variaciones más pequeñas, en el primer caso hay una disminución, mientras las otras muestras presentan un ligero incremento posiblemente asociado a errores experimentales. Esta disminución en la mayoría de las muestras y las correlaciones estadísticamente significativas entre la concentración de OC y la  $T_{50}$  para las etapas 3 y 5 (i.e., r=0.86, valor p<0.05 y r=0.79, valor p<0.05), corroboran la importancia de la materia orgánica, proveniente de suelos agrícolas, como INPs en el territorio mexicano.



**Figura 3.13.** Índices de correlación de Spearman entre la concentración de OC y las habilidades nucleadoras de hielo, dada por las variables  $T_0$ , y  $T_{50}$ . El \* indica los valores de correlación estadísticamente significativos a un nivel de confianza del 95%. La eficiencia de los INPs se reporta para los tres tamaños de partículas analizados, E3=3.2-5.6 µm, E4=1.8-3.2 µm, y E5=1.0-1.8 µm.

## **4.CONCLUSIONES**

Las habilidades nucleadoras de hielo de suelos agrícolas específicos de Zacatecas, Morelos, Ciudad de México y Yucatán fueron analizadas en el presente trabajo con la finalidad de proporcionar una primera aproximación de su rol en la formación de nubes mixtas. Para ello, muestras de aerosol y muestras de suelo, fueron colectadas y analizadas. Se realizaron análisis de INPs, composición mineralógica, concentración de OC, y concentración de microorganismos. Las habilidades nucleadoras de hielo del aerosol generado de manera "natural" en el campo, y de manera "artificial" en el laboratorio, fueron comparadas con la cámara de nube UNAM-MOUDI-DFT. Para la composición mineralógica se utilizó la técnica XRD, para la cuantificación de OC, una técnica termo-óptica. Adicionalmente, se realizó un análisis biológico mediante cultivos de bacterias y hongos para las muestras de Zacatecas.

Los resultados del muestreo de tres suelos en Zacatecas indican que, durante la manipulación del suelo para actividades agrícolas, la concentración del aerosol incrementó (hasta un orden de magnitud), con diferentes distribuciones de tamaño, las cuales se pueden relacionar con las propiedades de cada suelo. Este aumento se observó principalmente para partículas >1µm. Las partículas de aerosol pueden ser transportadas a localidades aledañas a los puntos de muestreo, como se comprobó con las trayectorias de masas de aire.

En términos de las habilidades nucleadoras de hielo, se encontró que las partículas de aerosol generadas a partir de cuatro zonas agrícolas seleccionadas dentro del territorio mexicano actúan como INPs en un rango de temperatura de -11.8°C a -34.5°C y con concentraciones entre 0.11 y 20 INPs L<sup>-1</sup>. Las concentraciones encontradas son comparables con las reportadas para suelos agrícolas en otros lugares del mundo (i.e., Estados Unidos e Inglaterra), con algunas diferencias posiblemente influenciadas por la ubicación, técnica de análisis, tamaño de partícula y composición química. De forma similar, la diferencia en la eficiencia como INPs de los suelos analizados en este estudio, puede asociarse al tipo de suelo, sus características y la presencia de cultivos previos que pueden influir en su composición química.

Los resultados indican que las muestras de aerosol generadas en el laboratorio presentan una mayor eficiencia como INPs que las colectadas en campo, con valores de temperatura de congelación de -11°C a -25.6°C. Los valores de T<sub>50</sub> medias y T<sub>0</sub> medias para las muestras laboratorio son mayores a las muestras de campo por más de 2.9°C y 2.5°C, respectivamente. Adicionalmente, se observó una variabilidad en la eficiencia del aerosol, en función del tamaño de partícula. En algunas de las muestras se identificó que las partículas >5.6 µm mostraron la mayor eficiencia como INPs; sin embargo, este no fue un comportamiento constante, lo cual sugiere que la composición química juega también un papel fundamental en las habilidades nucleadoras de hielo.

Los análisis de XRD permitieron identificar las diferentes fases minerales presentes en las muestras de aerosol y suelo, donde se reportaron concentraciones elevadas de plagioclasa, K-feldespato, cuarzo, caolinita, esmectita y mica-illita. Estos minerales han sido identificados previamente en muestras de polvos minerales de diferentes desiertos. En particular, se observó que los feldespatos estaban presentes en una concentración elevada (>40%) para la mayoría de las muestras. Al correlacionar la presencia de las fases minerales con la  $T_{50}$  y  $T_0$ , se identificó la influencia del K-feldespato para partículas con tamaños de 1.8 a 3.2 µm (i.e., r=0.96, r=0.85, respectivamente).

La concentración de OC indicó que, pese a los bajos porcentajes (<10%, a excepción de Hunucmá) observados en la mayoría de las muestras, esta influye en la formación de cristales de hielo dentro de las zonas analizadas. Esto se verificó con la disminución en la eficiencia de las habilidades nucleadoras de hielo posterior a la remoción de materia orgánica, donde los valores de  $T_{50}$  y  $T_0$  alcanzaron reducciones tan altas como 9.7°C y 14°C. Esta observación fue verificada, además, a través de las correlaciones estadísticamente significativas entre la concentración de OC y la  $T_{50}$  de las muestras para partículas de tamaño de 3.2 a 5.6 µm y 1.0 a 1.8 µm (i.e., r=0.86 y 0.79).

La materia orgánica contenida en los suelos agrícolas puede asociarse a la presencia de microorganismos, como se identificó para los suelos de Zacatecas, donde se observaron concentraciones tan altas como 5.6x10<sup>6</sup> CFU g<sup>-1</sup> para bacterias mesofilicas, 1.98x10<sup>5</sup> CFU g<sup>-1</sup> para hongos y 2.4x10<sup>4</sup> CFU g<sup>-1</sup> para bacterias Gram-negativas. Pese a que las concentraciones de estos microorganismos no se identificaron en las partículas de aerosol, la elevada concentración en los suelos sugiere que los microorganismos pueden aportar compuestos orgánicos que influyen en las habilidades nucleadoras de hielo.

Finalmente, los resultados mencionados permiten concluir que la materia orgánica, proveniente de sitios puntuales de cuatro zonas agrícolas del territorio mexicano, facilita la formación de cristales de hielo, y por ende, puede influir en la formación de nubes mixtas con mayor eficiencia que los componentes minerales.

### **5.PERSPECTIVAS**

Los resultados presentados en este trabajo representan una primera inspección de las habilidades nucleadoras de hielo de sitios específicos del territorio mexicano, para mejorar la información sobre la influencia de estos suelos agrícolas en la formación de nubes mixtas, se realizan las siguientes recomendaciones:

- Realizar réplicas para verificar las habilidades nucleadoras de hielo de cada punto de muestreo y observar la variabilidad entre muestras asociadas a un mismo cultivo.
- Realizar más escaneos de tamaño para las partículas de aerosol colectadas en el MOUDI, para observar la existencia de tendencias de acuerdo al tamaño del aerosol.
- Generar muestras de aerosol en medio acuoso y analizar las habilidades nucleadoras de hielo de partículas de aerosol con presencia de componentes orgánicos solubles, para determinar su eficiencia como INPs. Esto ya que se ha reportado, que la composición del aerosol puede variar en función de su medio de generación (seco vs. acuoso).
- Determinar la contribución de materia orgánica proveniente de residuos biológicos y de compuestos húmicos, proporcionando una descripción más detallada de la composición química de ambos elementos. Esto con la finalidad de entender qué compuestos específicos están asociados a la eficiencia como INPs de la materia orgánica proveniente del suelo.
- Ejecutar más muestreos de polvos agrícolas en campo durante la época de labrado de los suelos para establecer la reproducibilidad de la generación del aerosol en el laboratorio, y observar la influencia de las variables meteorológicas en la emisión de partículas.
- Describir de manera más detallada las propiedades de los suelos (e.g., densidad, pH, salinidad).
- Aislar e identificar las especies de bacterias u hongos para evaluar sus habilidades nucleadoras de hielo por separado.

### 6.PRODUCTOS

#### CONGRESOS

- Participación en el congreso "La Red Temática de Investigación en Contaminación Atmosférica y Mitigación del Cambio Climático en su 3ra reunión, modalidad poster, 8 de octubre de 2019, Ciudad de México, México."
- Participación en el congreso "3rd Atmospheric Ice Nucleation Conference (AINC), modalidad poster, 10-11 de enero de 2020, Boston, Estados Unidos."
- Participación en el congreso virtual "Reunión Anual de la Unión Geofísica Mexicana 2020 (RAUGM 2020), modalidad poster, 01-06 de noviembre de 2020, Guadalajara, México."
- Participación en el congreso virtual "AGU Fall Meeting 2020, modalidad poster, 7 de diciembre de 2020, Estados Unidos."
- Participación en el congreso virtual "European Aerosol Conference 2021, (resumen aceptado), septiembre 2021."

#### ARTÍCULOS

- Pereira, D. L., Silva, M. M., García, R., Raga, G. B., Alvarez-Ospina, H., Carabali, G., Rosas, I., Martinez, L., Salinas, E., Hidalgo-Bonilla, S., & Ladino, L. A. (2021). Characterization of ice nucleating particles in rainwater, cloud water, and aerosol samples at two different tropical latitudes. *Atmospheric Research*, 250, 105356. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.105356
- Pereira, D.L., I. Gavilán, C. Letechipía, G. B. Raga, L. Gonzalez, T. Pi Puig, V. Mugica, I. Rosas, L. Martinez, E. Salinas, and L.A. Ladino (2021). Mexican agricultural soils as a source of ice nucleating particles. [En preparación con 50% de avance]
- Ladino, L. A., Juarez-Perez, J., Ramirez-Diaz, Z., Miller, L., Herrera, J., Raga, G., Simpson, K., Cruz, G., Pereira, D., & Córdoba, F. (2020). The UNAM-Droplet Freezing Assay: An Evaluation of the Ice Nucleating Capacity of the Sea-Surface Microlayer and Surface Mixed Layer in Tropical and Subpolar Waters. *Atmósfera*. https://www.revistascca.unam.mx/atm/index.php/atm/article/view/52938

 Cabrera, D., Pereira, D. L., Rodríguez, C., Raga, G. B., Miranda, J., Alvarez-Ospina, H., & Ladino, L. A. (2021). Inter-annual variability of ice nucleating particles in Mexico City. [En revisión]

### 7.REFERENCIAS

- Adams, F., Van Espen, P., & Maenhaut, W. (1983). Aerosol composition at Chacaltaya, Bolivia, as determined by size-fractionated sampling. *Atmospheric Environment*, 17(8), 1521–1536.
- Agropedia (2020). Cultivo de cebolla. Disponible en: https://agrotendencia.tv/agropedia/el-cultivo-decebolla/
- AIRMETRICS (2011). MiniVol TAS Tactical air sampler operation manual.
- Alcaldía Milpa Alta (2019). Milpa Alta en la Actualidad. Disponible en: http://www.milpaalta.cdmx.gob.mx/datos.html.
- Allison, F. E. (1973). Nature and composition of soil organic matter. In *Soil organic matter and its role in crop production*. pp. 139–161. Elsevier
- Anderson, R. J., Miller, R. C., Kassner, J. L., & Hagen, D. E. (1980). A study of homogeneous condensation-freezing nucleation of small water droplets in an expansion cloud chamber. *Journal* of Atmospheric Sciences, 37(11), 2508-2520.
- Andreae, M., Hegg, D., & Baltensperger, U. (2009). Sources and nature of atmospheric aerosols. In Aerosol pollution impact on precipitation: A Scientific Review. pp. 1–386. Springer, Dordrecht.
- Ansmann, A., Tesche, M., Althausen, D., Müller, D., Seifert, P., Freudenthaler, V., Heese, B., Wiegner, M., Pisani, G., Knippertz, P., & Dubovik, O. (2008). Influence of Saharan dust on cloud glaciation in southern Morocco during the Saharan Mineral Dust Experiment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113 (D4).
- Ansmann, A., Tesche, M., Seifert, P., Althausen, D., Engelmann, R., Fruntke, J., Wandinger, U., Mattis, I., & Müller, D. (2009). Evolution of the ice phase in tropical altocumulus: SAMUM lidar observations over Cape Verde. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres.* 114 (D17).
- Ardon-Dryer, K. & Levin, Z. (2014). Ground-based measurements of immersion freezing in the eastern Mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(10), 5217–5231.
- Atkinson, J. D., Murray, B. J., Woodhouse, M. T., Whale, T. F., Baustian, K. J., Carslaw, K. S., Dobbie, S., O'Sullivan, D., & Malkin, T. L. (2013). The importance of feldspar for ice nucleation by mineral dust in mixed-phase clouds. *Nature*, 498, 355–358.
- Ayuntamiento de Totolapan (2018). TOTOLAPAN. Enciclopedia de los Municipios y Delegaciones, México. Disponible en:

http://www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/EMM17morelos/municipios/17027a.html

- Bacon, N. J., Swanson, B. D., Baker, M. B., & Davis, E. J. (1998). Breakup of levitated frost particles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D12), 13763–13775.
- Baustian, K. J., Cziczo, D. J., Wise, M. E., Pratt, K. A., Kulkarni, G., Hallar, A. G., & Tolbert, M. A. (2012). Importance of aerosol composition, mixing state, and morphology for heterogeneous ice nucleation: A combined field and laboratory approach. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117(D16).

- Birch, M. E., & Cary, R. A. (1996). Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Science and Technology*, 25(3), 221–241.
- Boose, Y., Welti, A., Atkinson, J., Ramelli, F., Danielczok, A., Bingemer, H. G., Plötze, M., Sierau, B., Kanji, Z. A., & Lohmann, U. (2016). Heterogeneous ice nucleation on dust particles sourced from nine deserts worldwide - Part 1: Immersion freezing. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(23), 15075–15095.
- Broadley, S. L., Murray, B. J., Herbert, R. J., Atkinson, J. D., Dobbie, S., Malkin, T. L., Condliffe, E., & Neve, L. (2012). Immersion mode heterogeneous ice nucleation by an illite rich powder representative of atmospheric mineral dust. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12 (1), 287– 307.
- Bunaciu, A. A., Udriştioiu, E. G, & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 45(4), 289–299.
- Buscot, F., & Varma, A. (2019). Mineralization and humification pathways. In *Microorganisms in soils: roles in genesis and functions*. pp. 92–96. DNK: Springer.
- 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), 3372–3379.
- Cantrell, W., & Heymsfield, A. (2005). Production of ice in tropospheric clouds: A review. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 86(6), 795–807.
- Carrillo, C. (2014). Caracterización y análisis socioeconómico y ambiental del sistema de producción de cosechas del municipio de Morelos, Zacatecas (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Chen, J. S., & Chiu, C. Y. (2003). Characterization of soil organic matter in different particle-size fractions in humid subalpine soils by CP/MAS 13C NMR. *Geoderma*, 117(1–2), 129–141.
- Chen, J., Wu, Z., Bai, Y., Hu, M., & Wex, H. (2018). Freezing activity of droplets containing Humicacid like substances (HULIS), *EGU General Assembly Conference Abstracts*, 18802.
- Chen, W., Tong, D. Q., Zhang, S., Zhang, X., & Zhao, H. (2016). Local PM10 and PM2.5 emission inventories from agricultural tillage and harvest in northeastern China. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 57, 15–23.
- Chesworth, W., Feldman, S. B., Shang, C., & Zelazny, L. W. (2008). Soil mineralogy. *In Encyclopedia of Earth Sciences Series.* (pp. 678–686). Springer Science & Business Media.
- Christner, B. C., Cai, R., Morris, C. E., McCarter, K. S., Foreman, C. M., Skidmore, M. L., Montross, S.N. Sands, D. C. (2008). Geographic, seasonal, and precipitation chemistry influence on the abundance and activity of biological ice nucleators in rain and snow. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(48), 18854–18859.
- Conacyt. (2019). Maíz. Disponible en: https://www.conacyt.gob.mx/cibiogem/index.php/maiz
- Conen, F., Morris, C. E., Leifeld, J., Yakutin, M. V., & Alewell, C. (2011). Biological residues define the ice nucleation properties of soil dust. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(18), 9643–9648.

- Córdoba, F., Ramirez, C., Cabrera, D., Raga, G. B., Miranda, J., Alvarez, H., Rosas, D., Figueroa, B., Kim, J., Yakobi-Hancock, J. D., Amador, T., Gutierrez, W., García, M., Bertram, A., Baumgardner, D., & Ladino, L. A. (2020). Ice nucleating abilities of biomass burning, African dust, and sea spray aerosol particles over the Yucatan Peninsula. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(6), 4453-4470.
- Cotton, W. R., & Yuter, S. (2009). Principles of cloud and precipitation formation. In *Aerosol Pollution Impact on Precipitation: A Scientific Review*, 13–43. Springer, Dordrecht.
- Covarrubias, S. A., & Peña Cabriales, J. J. (2017). Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategias de fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33, 7–21.
- David, R. O., Marcolli, C., Fahrni, J., Qiu, Y., Perez Sirkin, Y. A., Molinero, V., Mahrt, F., Brühwiler, D., Lohmann, U., & Kanji, Z. A. (2019). Pore condensation and freezing is responsible for ice formation below water saturation for porous particles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 116(17), 8184–8189.
- Davies, J. (2014). Aerosols in the Atmosphere. Disponible en: https://allaboutaerosol.com/aerosol-inthe-atmosphere/
- DeMott, P. J., Prenni, A. J., Liu, X., Kreidenweis, S. M., Petters, M. D., Twohy, C. H., Richardson, M. S., Eidhammer, T., & Rogers, D. C. (2010). Predicting global atmospheric ice nuclei distributions and their impacts on climate. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(25), 11217–11222.
- DeMott, P. J., & Rogers, D. C. (1990). Freezing nucleation rates of dilute solution droplets measured between -30° and -40°C in laboratory simulations of natural clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*. 47(9), 1056-1064
- DeMott, Paul J., Möhler, O., Stetzer, O., Vali, G., Levin, Z., Petters, M. D., Murakami, M., Leisner, T., Bundke, U., Klein, H., Kanji, Z.A., Cotton, R., Jones, H., Benz, S., Brinkmann, M., Rzesanke, D., Saathoff, H. Nicolet, M., Saito, A., Nillius, B., Bingemer, H., Abbatt, J., Ardon, K., Ganor, E., Georgakopoulos, D.G., & Saunders, C. (2011). Resurgence in ice nuclei measurement research. Bulletin of the American Meteorological Society, 92(12), 1623–1635.
- Dentener, F. J., Carmichael, G. R., Zhang, Y., Lelieveld, J., & Crutzen, P. J. (1996). Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 101(17), 22869–22889.
- Deras, H. (2012). Guía Técnica: El cultivo del maíz.
- Diario de Querétaro. (2017). Zacatecas en los primeros lugares de producción agrícola. Disponible en: https://www.diariodequeretaro.com.mx/republica/zacatecas-en-los-primeros-lugares-deproduccion-agricola-446601.html
- Diehl, K., & Wurzler, S. (2004). Heterogeneous drop freezing in the immersion mode: Model calculations considering soluble and insoluble particles in the drops. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 61(16), 2063–2072.

- Donner, R., Barbosa, S., Kurths, J., & Marwan, N. (2009). Understanding the Earth as a Complex System - Recent advances in data analysis and modelling in Earth sciences. *European Physical Journal: Special Topics*, 174(1).
- Durant, A. J., & Shaw, R. A. (2005). Evaporation freezing by contact nucleation inside-out. *Geophysical Research Letters*, 32(20).
- Eastwood, M. L., Cremel, S., Gehrke, C., Girard, E., & Bertram, A. K. (2008). Ice nucleation on mineral dust particles: Onset conditions, nucleation rates and contact angles. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 113(22).
- Evans, L. (1965). Requirements of an ice nucleus. Nature, 206, 822.
- FAO, ISRIC, & SICS. (1999). Base referencia mundial del recurso suelo. Informes sobre recursos mundiales de suelos. Disponible en: http://library.wur.nl/WebQuery/wurpubs/fulltext/296518
- Field, P. R., Hill, A. A., Furtado, K., & Korolev, A. (2014). Mixed-phase clouds in a turbulent environment. Part 2: Analytic treatment. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 140(680), 870–880.
- Field, P. R., Lawson, R. P., Brown, P. R. A., Lloyd, G., Westbrook, C., Moisseev, D., Miltenberger, A., Nenes, A., Blyth, A., Choularton, T., Connolly, P., Buehl, J., Crosier, J., Cui, Z., Dearden, C., DeMott, P., Flossmann, A., Heymsfield, A., Huang, Y., Kalesse, H., Kanji, Z. A., Korolev, A., Kirchgaessner, A., Lasher-Trapp, S., Leisner, T., McFarquhar, G., Phillips, V., Stith, J., & Sullivan, S. (2017). Secondary Ice Production current state of the science and recommendations for the future. *Meteorological Monographs*, 58, 7.1-7.20.
- Flossmann, A. I. (1998). Interaction of aerosol particles and clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 55(5), 879–887.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D.C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., & Van Dorland, R. (2007). Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. *In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M., Tignor and H. L. Mil (eds)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA
- Freedman, M. A. (2015). potential sites for ice nucleation on aluminosilicate clay minerals and related materials. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(19), 3850–3858.
- Fukuta, N. (1963). Ice Nucleation by metaldehyde. Nature, 199(4892), 475-476.
- Fukuta, N. (1966). Experimental Studies of Organic Ice Nuclei. *Journal of the Atmospheric Sciences*. 23(2), 191-196
- Fukuta, N., & Paik, Y. (1973). Water adsorption and ice nucleation on silver iodide surfaces. *Journal of Applied Physics*, 44(3), 1092–1100.

- Gamiño, M. D. L. R., & Blanco, J. L. (2006). Caracterización de unidades biofísicas a partir de indicadores ambientales en Milpa Alta, Centro de México. *Investigaciones Geográficas*, 60, 46– 61.
- Garcia, E., Hill, T. C. J., Prenni, A. J., DeMott, P. J., Franc, G. D., & Kreidenweis, S. M. (2012). Biogenic ice nuclei in boundary layer air over two U.S. high plains agricultural regions. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 117(17).
- Garimella, S., Huang, Y. W., Seewald, J. S., & Cziczo, D. J. (2014). Cloud condensation nucleus activity comparison of dry- and wet-generated mineral dust aerosol: The significance of soluble material. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(12), 6003–6019.
- Ginoux, P., Garbuzov, D., & Hsu, N. C. (2010). Identification of anthropogenic and natural dust sources using moderate resolution imaging spectroradiometer (MODIS) deep blue level 2 data. *Journal* of Geophysical Research Atmospheres, 115(5).
- Ginoux, P., Prospero, J. M., Gill, T. E., Hsu, N. C., & Zhao, M. (2012). Global-scale attribution of anthropogenic and natural dust sources and their emission rates based on MODIS Deep Blue aerosol products. *Reviews of Geophysics*, 50(3).
- González, O., Gómez, J., & Ruíz, E. (2012). Plants and soil contamination with heavy metals in agricultural areas of Guadalupe, Zacatecas, México. *Environmental Contamination*, 37–50.
- Hagen, D., Anderson, R., & Kassner, J. (1981). Homogeneous condensation freezing nucleation rate measurements for small water droplets in an expansion cloud chamber. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 38(6), 1236–1243.
- Hallett, J., & Mossop, S. (1974). Production of secondary ice particles during the riming process. *Nature*, 249(5452), 26–28.
- Hande, L. B., & Hoose, C. (2017). Partitioning the primary ice formation modes in large eddy simulations of mixed-phase clouds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(22), 14105–14118.
- Hartemink, A. E., Zhang, Y., Bockheim, J. G., Curi, N., Silva, S. H. G., Grauer-Gray, J., Lowe, D. J. & Krasilnikov, P. (2020). Soil horizon variation: A review. *Advances in Agronomy*, 160(1), 125-185.
- Haywood, J, & Boucher, O. (2000). Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. *Reviews of Geophysics*, 38(4), 513–543.
- Haywood, J. (2016). Atmospheric Aerosols and Their Role in Climate Change. In *Climate Change: Observed Impacts on Planet Earth: Second Edition* (pp. 449–463). Elsevier.
- Heymsfield, A. J., & Miloshevich, L. M. (1993). Homogeneous ice nucleation and supercooled liquid water in orographic wave clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*.
- Hill, T. C. J., DeMott, P. J., Tobo, Y., Fröhlich-Nowoisky, J., Moffett, B. F., Franc, G. D., & Kreidenweis,
  S. M. (2016). Sources of organic ice nucleating particles in soils. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(11), 7195–7211.
- Hiranuma, N., Augustin-Bauditz, S., Bingemer, H., Budke, C., Curtius, J., Danielczok, A., Diehl, K.,Dreischmeier, K., Ebert, M., Frank, F., Hoffmann, N., Kandler, K., Kiselev, A., Koop, T., Leisner,T., Möhler, O., Nillius, B., Peckhaus, A., Rose, D., Weinbruch, S., Wex, H., Boose, Y., DeMott,

P.J., Hader, J.D., Hill, T.C.J., Kanji, Z.A., Kulkarni, G., Levin, E.J.T., McCluskey, C.S., Murakami, M., Murray, B.J., Niedermeier, D., Petters, M.D., O'Sullivan, D., Saito, A., Schill, G.P., Tajiri, T., Tolbert, M.A., Welti, A., Whale, T.F., Wright, T.P., & Yamashita, K. (2015). A comprehensive laboratory study on the immersion freezing behavior of illite NX particles: A comparison of 17 ice nucleation measurement techniques. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(5), 2489–2518.

- Hoose, C., Kristjánsson, J. E., & Burrows, S. M. (2010). How important is biological ice nucleation in clouds on a global scale? *Environmental Research Letters*, 5(2), 024009.
- Hoose, C., & Möhler, O. (2012). Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: a review of results from laboratory experiments. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(20), 9817–9854.
- INEGI. (2009). Prontuario de Información Geográfica Municipal, Hunucmá, Yucatán. Disponible en: http://www3.inegi.org.mx/contenidos/app/mexicocifras/datos\_geograficos/28/28034.pdf
- INEGI. (2010). Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos Asunción Nochixtlan, Oaxaca Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos.
- INEGI. (2013). Conociendo Morelos. México.
- INEGI. (2015). Información por entidad-Ciudad de México. Disponible en: http://cuentame.inegi.org.mx/default.aspx
- INEGI. (2017a). Anuario estadístico y geográfico de Morelos 2017. Instituto Nacional de Estadística y Geografía.
- INEGI. (2017b). Anuario estadístico y geográfico de Zacatecas 2017. Anuario estadístico y geográfico de zacatecas 2017.
- INIFAP. (2020). Reporte estación. Disponible en:

http://www.zacatecas.inifap.gob.mx/treal.php?id=18680

- IPCC. (2001). Aerosols, their Direct and Indirect Effects. Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Jacob, D. (1999). Aerosols. In *Introduction to Atmospheric Chemistry*. (pp. 144–152). In Princeton University Press.
- Jaramillo, D. (2002). Introducción a la ciencia del suelo. Escuela de Geociencias y Medio Ambiente.
- Jiménez, M. F. S., & Olvera-Balderas, D. (2019). Potentially toxic elements (Cd, Hg, Pb and Zn) in impacted soils by recycling lead plant (Zacatecas, Mexico), a decade after stopping operations. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 35(3), 651–669.
- Joyce, R. E., Lavender, H., Farrar, J., Werth, J. T., Weber, C. F., D'Andrilli, J., Vaitilingom, M., & Christner, B. C. (2019). Biological ice-nucleating particles deposited year-round in subtropical precipitation. *Applied and Environmental Microbiology*, 85(23), 1–21.
- Kalberer, M. (2014). Aerosol physics and chemistry. Encyclopedia of Atmospheric Sciences, 1, 23.
- Kalev, S. D., & Toor, G. S. (2018). The composition of soils and sediments. In Green chemistry: an inclusive approach. (pp. 339–357). Elsevier
- Kanji, Z. A., Ladino, L. A., Wex, H., Boose, Y., Burkert-Kohn, M., Cziczo, D. J., & Krämer, M. (2017). Overview of ice nucleating particles. *Meteorological Monographs*, 58, 1.1-1.33.
- Kelleher, B. P., & Simpson, A. J. (2006). Humic substances in soils: Are they really chemically distinct? *Environmental Science and Technology*, 40(15), 4605–4611.
- Kemp, D. D. (2004). The physical environment. In *Exploring environmental issues: An integrated approach*. (pp. 24-62). Routledge.
- Kiselev, A., Bachmann, F., Pedevilla, P., Cox, S. J., Michaelides, A., Gerthsen, D., & Leisner, T. (2016). Active sites in heterogeneous ice nucleation-the example of K-rich feldspars. *Science*, 355(6323), 367–371.
- Knopf, D. A., Alpert, P. A., & Wang, B. (2018). The role of organic aerosol in atmospheric ice nucleation: A review. ACS Earth and Space Chemistry, 2(3), 168–202.
- Kohli, R., & Mittal, K. (2019). Methods for Assessing Surface Cleanliness. In *Developments in Surface Contamination and Cleaning*. (pp. 23–105). Volumes 1-12.
- Kok, J. F., Ward, D. S., Mahowald, N. M., & Evan, A. T. (2018). Global and regional importance of the direct dust-climate feedback. *Nature Communications*, 9(1), 1-11.
- Koop, T., Luo, B., Tsias, A., & Peter, T. (2000). Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions. *Nature*, 406(1), 611–614.
- Korolev, A., McFarquhar, G., Field, P. R., Franklin, C., Lawson, P., Wang, Z., Williams, E., Abel, S. J.,
  Axisa, D., Borrmann, S., Crosier, J., Fugal, J., Krämer, M., Lohmann, U., Schlenczek, O., &
  Wendisch, M. (2017). Ice Formation and Evolution in Clouds and Precipitation: Measurement
  and Modeling Challenges. Chapter 5: Mixed-phase clouds: progress and challenges. *Meteorological Monographs*, 1724, 5.1-5.40.
- Korolev, Alexei, & Field, P. R. (2008). The effect of dynamics on mixed-phase clouds: Theoretical considerations. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 65(1), 66–86.
- Lacher, L., Lohmann, U., Boose, Y., Zipori, A., Herrmann, E., Bukowiecki, N., Steinbacher, M., & Kanji,
   Z. A. (2017). The horizontal ice nucleation chamber HINC: INP measurements at conditions relevant for mixed-phase clouds at the high altitude research station Jungfraujoch. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 17(24), 15199-15224.
- Ladino, L. A., & Abbatt, J. P. D. (2013). Laboratory investigation of Martian water ice cloud formation using dust aerosol simulants. *Journal of Geophysical Research E: Planets*, 118(1), 14–25.
- Ladino, L., Stetzer, O., Lüönd, F., Welti, A., & Lohmann, U. (2011). Contact freezing experiments of kaolinite particles with cloud droplets. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 116(D22).
- Ladino, L. A., Stetzer, O., & Lohmann, U. (2013). Contact freezing: A review of experimental studies. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(19), 9745–9769.
- Lagzi, I., Mészáros, R., Gelybó, G., & Leelőssy, Á. (2013). Aerosol Particles. In *Atmospheric Chemistry* (pp. 3679–3683).
- LAUDA-Brinkmann. (2010). LAUDA PRO RP 1090. Disponible en: https://www.laudabrinkmann.com/products/summary.php?p=PRO\_RP\_1090

- Lee, S. A., Adhikari, A., Grinshpun, S. A., McKay, R., Shukla, R., & Reponen, T. (2006). Personal exposure to airborne dust and microorganisms in agricultural environments. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 3(3), 118–130.
- Li, X., Wang, L., Wang, Y., Wen, T., Yang, Y., Zhao, Y., & Wang, Y. (2012). Chemical composition and size distribution of airborne particulate matters in Beijing during the 2008 Olympics. *Atmospheric Environment*, 50, 278–286.
- Lin, P., Huang, X. F., He, L. Y., & Zhen Yu, J. (2010). Abundance and size distribution of HULIS in ambient aerosols at a rural site in South China. *Journal of Aerosol Science*, 41(1), 74–87.
- Liou, K.-N., & Yang, P. (2016). Ice in the Earth's atmosphere. In *Light Scattering by Ice Crystals Fundamentals and Applications.* (pp. 1–57). Cambridge University Press.
- Lohmann, U., & Feichter, J. (2005). Global indirect aerosol effects: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(3), 715–737.
- Lohmann, U., Rotstayn, L., Storelvmo, T., Jones, A., Menon, S., Quaas, J., Ekman, A. M.L., Koch, D., Ruedy, R. (2010). Total aerosol effect: Radiative forcing or radiative flux perturbation? *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(7), 3235–3246.
- Lohmann, U, Luond, F., & Mahrt, F. (2016). Microphysical Processes in clouds. In *An Introduction to Clouds: From the Microscale to Climate.* (p. 218). Cambridge University Press.
- Lundheim, R., Laybourn-Parry, J., Hall, D., & Gerday, C. (2002). Physiological and ecological significance of biological ice nucleators. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 357(1423), 937–943.
- Mahowald, N., Albani, S., Kok, J. F., Engelstaeder, S., Scanza, R., Ward, D. S., & Flanner, M. G. (2013). The size distribution of desert dust aerosols and its impact on the Earth system. *Aeolian Research*, 15, 53–71.
- Mahowald, N. M., Rivera, G. D., & Luo, C. (2004). Relative importance of climate and land use in determining present and future global soil dust emission. *Geophysical Research Letters*, 31(5).
- Maki, L. R., Galyan, E. L., Chang-Chien, M. M., & Caldwell, D. R. (1974). Ice nucleation induced by pseudomonas syringae. *Applied Microbiology*, 28(3), 456–459.
- Manahan, S. (2010). The Geosphere and Geochemistry. In *Environmental Chemistry*. (pp. 385–390). CRC press.
- 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.
- Martínez, L., Prieto, G., López, A., Domínguez, S., & Sánchez, Á. (2015). Geología del PN de los alcornocales en torno a Alcalá de los Gazules.
- Mason, J., & Maybank, J. (1960). The fragmentation and electrification of freezing water drops. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 86(368), 176-185
- Mason, R. H., Chou, C., McCluskey, C. S., Levin, E. J. T., Schiller, C. L., Hill, T. C. J., Huffman, J. A., DeMott, P. J., & Bertram, A. K. (2015a). 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), 2449–2462.

- Mason, R. H., Si, M., Li, J., Chou, C., Dickie, R., Toom-Sauntry, D., Pöhlker, C., Yakobi-Hancock, J. D., Ladino, L. A., Jones, K., Leaitch, W. R., Schiller, C. L., Abbatt, J. P.D., Huffman, J. A., Bertram, A. K. (2015b). Ice nucleating particles at a coastal marine boundary layer site: Correlations with aerosol type and meteorological conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(21), 12547–12566.
- Mason, R. H., Si, M., Chou, C., Irish, V. E., Dickie, R., Elizondo, P., Wong, R., Brintnell, M., Elsasser, M., Lassar, W. M., Pierce, K. M., Leaitch, W. R., MacDonald, A. M., Platt, A., Toom-Sauntry, D., Sarda-Estève, R., Schiller, C. L., Suski, K. J., Hill, T. C.J., Abbatt, J. P.D., Huffman, J. A., DeMott, P. J., & Bertram, A. K. (2016). Size-resolved measurements of ice-nucleating particles at six locations in North America and one in Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(3), 1637–1651.
- Medina, G., Cabañas, B., Ruiz, A., Madero, J., Rubio, S., Rumayor, A., Luna, M., Gallegos, C., Gutiérrez, R., Bravo, A. (2003). Potencial productivo de especies agrícolas en el estado de Zacatecas. Manual Técnico No. 1. México.
- Mirzabaev, A., J., Wu, J., Evans, F., García-Oliva, I. A. G., Hussein, M. H., Iqbal, J., Kimutai, T., Knowles, F., Meza, D., Nedjraoui, F., Tena, M., Türkeş, R.J., Vázquez, M., & Weltz. (2019). Desertification. In: Climate Change and Land: an IPCC special report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems.
- Möhler, O., DeMott, P. J., Vali, G., & Levin, Z. (2007). Microbiology and atmospheric processes: The role of biological particles in cloud physics. *Biogeosciences*, 4(6), 1059–1071.
- Mölders, N., & Kramm, G. (2014). Clouds and precipitation. In *Lectures in meteorology*. (pp. 107–147). Springer
- Montgomery, D. R., Zabowski, D., Ugolini, F. C., Hallberg, R. O., & Spaltenstein, H. (2000). Soils, watershed processes, and marine sediments. Earth System Science-From Biogeochemical Cycles to Global Change, 72, 159.
- MSP Corporation. (2015). Aerosol Products- Product Information.
- Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra. Norma Mexicana NMX-AA-132-SCFI-2016. Diario Oficial de la Federación, 6 de marzo de 2017.
- Mülmenstädt, J., Sourdeval, O., Delanoë, J., & Quaas, J. (2015). Frequency of occurrence of rain from liquid-, mixed-, and ice-phase clouds derived from A-Train satellite retrievals. *Geophysical Research Letters*, 42(15), 6502–6509.
- Municipio de Morelos. (2018). Morelos plan de desarrollo municipal.

- Murray, B. J., Broadley, S. L., Wilson, T. W., Atkinson, J. D., & Wills, R. H. (2011). Heterogeneous freezing of water droplets containing kaolinite particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(9), 4191–4207.
- NASA. (2005). The importance of understanding clouds. *NASA Facts*, Disponible en: https://earthobservatory.nasa.gov/
- O'Sullivan, D., Murray, B. J., Malkin, T. L., Whale, T. F., Umo, N. S., Atkinson, J. D., Price, H. C., Baustian, K. J., Browse, J., & Webb, M. E. (2014). Ice nucleation by fertile soil dusts: Relative importance of mineral and biogenic components. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(4), 1853–1867.
- Paramonov, M., Drossaart van Dusseldorp, S., Gute, E., Abbatt, J. P. D., Heikkilä, P., Keskinen, J., Chen, X., Luoma, K., Heikkinen, L., Hao, L., Petäjä, T., & Kanji, Z. A. (2019).
  Condensation/immersion mode ice nucleating particles in a boreal environment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 0(11), 6687-6706.

Particle Measuring Systems. (2012). LasAir III.

- Peckhaus, A., Kiselev, A., Hiron, T., Ebert, M., & Leisner, T. (2016). A comparative study of K-rich and Na/Ca-rich feldspar ice-nucleating particles in a nanoliter droplet freezing assay. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(18), 11477–11496.
- Peña-Méndez, E. M., Havel, J., & Patočka, J. (2005). Humic substance Compounds of still unknown structure: Applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. *Journal of Applied Biomedicine*, 3(1), 13–24.
- Petroff, A., & Zhang, L. (2010). Development and validation of a size-resolved particle dry deposition scheme for application in aerosol transport models. *Geoscientific Model Development*, 3(2), 753–769.
- Picard, D., Attoui, M., & Sellegri, K. (2019). B3010: A boosted TSI 3010 condensation particle counter for airborne studies. *Atmospheric Measurement Techniques*, 12(4), 2531–2543.
- Pinti, V., Marcolli, C., Zobrist, B., Hoyle, C. R., & Peter, T. (2012). Ice nucleation efficiency of clay minerals in the immersion mode. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(13), 5859–5878.
- Plant Village. (2020). Bean. Disponible en: https://plantvillage.psu.edu/topics/bean/infos
- Presley, D., & Tatarko, J. (2009). Principles of wind erosion and its control. Kansas State University.
- Prospero, J. M. (1999). Long-term measurements of the transport of African mineral dust to the southeastern United States: Implications for regional air quality. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 104(D13), 15917–15927.
- Prospero, J. M., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S. E., & Gill, T. E. (2002). Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. *Reviews of Geophysics*, 40(1), 2-1.
- Pruppacher, H. R., & Klett, J. D. (1997). Microphysics of Clouds and Precipitation. Springer Science & Business Media.

- Pryor, S. C., Crippa, P., Sullivan, R. C., & Et, A. (2015). Atmospheric Chemistry. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences (Encyclopedia of Atmospheric Sciences).*
- Quante, M. (2004). The role of clouds in the climate system. *In Journal de Physique IV (Proceedings)* (pp. 61-86). EDP sciences.
- Ramírez-Romero, M. C. (2019). Influencia del polvo mineral y la quema de biomasa en la formación en la formación de nubes mixtas en la Península de Yucatán. (Tesis de Maestría), Universidad Nacional Autónoma de México.
- Rauber, R. M., & Tokay, A. (1991). An explanation for the existence of supercooled water at the top of cold clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*. 48(8), 1005-1023.
- Rogers, R. R., & Vali, G. (1978). Recent Developments in Meteorological Physics. *Physics Reports*, 2(2), 65–177.
- Rosenfeld, D., Lohmann, U., Raga, G. B., O'Dowd, C. D., Kulmala, M., Fuzzi, S., Reissell, A., Andreae,
  M. O. (2008). Flood or drought: How do aerosols affect precipitation? *Science*, 321(5894), 1309–1313.
- Salinas, A. (2015). Zacatecas primer lugar en producción de chile. Disponible en: http://ntrzacatecas.com/2015/04/14/zacatecas-primer-lugar-en-produccion-de-chile-2/
- Schepanski, K., Mallet, M., Heinold, B., & Ulrich, M. (2016). North African dust transport toward the western Mediterranean basin: Atmospheric controls on dust source activation and transport pathways during June-July 2013. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(22), 14147–14168.
- Schnell, R. C., & Vali, G. (1972). Atmospheric ice nuclei from decomposing vegetation. *Nature*, 236(5343), 163–165.
- Schultze, M., & Rockel, B. (2018). Direct and semi-direct effects of aerosol climatologies on long-term climate simulations over Europe. *Climate Dynamics*, 50(9–10), 3331–3354.
- Seinfeld, J. H. (2015). Tropospheric chemistry and composition: Aerosols/particles. In *Encyclopedia* of *Atmospheric Sciences*. (pp. 182–187). Elsevier.
- Seinfeld, John H., & Pandis, S. N. (1998). Atmospheric trace constituents. In *Atmospheric chemistry: from air pollution to climate change.* (pp. 55–63). John Wiley & Sons.
- Sepúlveda, O., & Torres, A. (2012). El cultivo del trigo. Temas de Orientación Agropecuaria. Disponible http://www.sidalc.net/cgibin/wxis.exe/?IsisScript=BAC.xis&method=post&formato=2&cantidad= 1&expresion=mfn=014718
- Shao, Y., Wyrwoll, K. H., Chappell, A., Huang, J., Lin, Z., McTainsh, G. H., Mikami, M., Tanaka, T. Y.,
  Wang, X., & Yoon, S. (2011). Dust cycle: An emerging core theme in Earth system science. *Aeolian Research*, 2(4), 181–204.
- Shaw, R. A., Durant, A. J., & Mi, Y. (2005). Homogeneous surface crystallization observed in undercooled water. *Journal of the Physical Chemistry Letters*, 109, 9865–9868.
- Si, M., Irish, V. E., Mason, R. H., Vergara-Temprado, J., Hanna, S. J., Ladino, L. A., Yakobi-Hancock, J. D., Schiller, C. L., Wentzell, J. J. B., Abbatt, J. P.D., Carslaw, K. S., Murray, B. J., & Bertram,

Página | 92

A. K. (2018). Ice-nucleating ability of aerosol particles and possible sources at three coastal marine sites. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(21), 15669–15685.

- Steinke, I., Funk, R., Busse, J., Iturri, A., Kirchen, S., Leue, M., Möhler, O., Schwartz, T., Schnaiter, M., Sierau, B., Toprak, E., Ullrich, R., Ulrich, A., Hoose, C., & Leisner, T. (2016). Ice nucleation activity of agricultural soil dust aerosols from Mongolia, Argentina, and Germany. *Journal of Geophysical Research*, 121(22), 13,559-13,576.
- Suski, K. J., Hill, T. C. J., Levin, E. J. T., Miller, A., DeMott, P. J., & Kreidenweis, S. M. (2018). Agricultural harvesting emissions of ice nucleating particles. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 18(18), 13755-13771.
- Tegen, I., Werner, M., Harrison, S. P., & Kohfeld, K. E. (2004). Relative importance of climate and land use in determining present and future global soil dust emission. *Geophysical Research Letters*, 31(5).
- Tegen, I., & Fung, I. (1994). Modeling of mineral dust in the atmosphere: Sources, transport, and optical thickness. *Journal of Geophysical Research*, 99, 22897–22914.
- Tegen, I., & Fung, I. (1995). Contribution to the atmospheric mineral aerosol from land surface modification. *Journal of Geophysical Research*, 100(D9), 18707–18726.
- Tegen, I., Hollrig, P., Chin, M., Fung, I., Jacob, D., & Penner, J. (1997). Contribution of different aerosol species to the global aerosol extinction optical thickness: Estimates from model results. *Journal* of Geophysical Research: Atmospheres, 102(20), 23895–23915.
- Tegen, I., & Schepanski, K. (2018). Climate feedback on aerosol emission and atmospheric concentrations. *Current Climate Change Reports*, 4(1), 1–10.
- Telloli, C., Malaguti, A., Mircea, M., Tassinari, R., Vaccaro, C., & Berico, M. (2014). Properties of agricultural aerosol released during wheat harvest threshing, plowing and sowing. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 26(9), 1903–1912.
- Tobo, Y., DeMott, P. J., Hill, T. C. J., Prenni, A. J., Swoboda-Colberg, N. G., Franc, G. D., & Kreidenweis, S. M. (2014). Organic matter matters for ice nuclei of agricultural soil origin. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(16), 8521–8531.
- Tomlin, J. M., Jankowski, K. A., Rivera-Adorno, F. A., Fraund, M., China, S., Stirm, B. H., Kaeser, R, Eakins, G. S., Moffet, R. C., Shepson, P. B., & Laskin, A. (2020). Chemical imaging of fine mode atmospheric particles collected from a research aircraft over agricultural fields. ACS Earth and Space Chemistry, 4(11), 2171–2184.
- Torres, Ponce., R. L., Ponce., R. L., Morales-Corral., D., Ballinas-Casarrubias., M. de L., Nevárez-, G.
   V., & Moorillón. (2015). El nopal: planta del semidesierto con aplicaciones en farmacia, alimentos y nutrición animal. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 66, 1129–1142.
- TSI. (2002). Model 3010 condensation particle counter instruction manual.
- TSI. (2013). Monitor De aerosoles Dusttrak TM Drx modelos 8533, 8533EP y 8534.
- TSI. (2014). Dusttrak DRX aerosol monitor.
- Vali, G. (1966). Sizes of atmospheric ice nuclei. Nature, 2(2), 407-408.

- Vali, G., DeMott, P. J., Möhler, O., & Whale, T. F. (2015). Technical Note: A proposal for ice nucleation terminology. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(18), 10263–10270.
- Vardiman, L. (1978). The generation of secondary ice particles in clouds by crystal–crystal collision. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 35(11), 2168–2180.
- Wallace, J. M., & Hobbs, P. V. (2006). Atmospheric chemistry. In Atmospheric science, an introductory survey. (pp. 153–262). Elsevier.
- Welker, R. W. (2012). Size analysis and identification of particles. In *Developments in Surface Contamination and Cleaning*. (pp. 179-213). William Andrew Publishing.
- Welti, A., Lüönd, F., Stetzer, O., & Lohmann, U. (2009). Influence of particle size on the ice nucleating ability of mineral dusts. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(18), 6705–6715.
- Wilson, W. E., & Suh, H. H. (1997). Fine particles and coarse particles: Concentration relationships relevant to epidemiologic studies. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 47(12), 1238–1249.
- WMO. (1975). International cloud atlas. Volume I: Manual on the observation of clouds and other meteors. WMO Publication.
- Zacatecas, E. (2018). Zacatecas, principal productor de chile: Secampo. Disponible en: https://www.expresszacatecas.com/economia/38062-zacatecas-principal-productor-de-chile
- Zerpa, J. (2012). Estudio de los parámetros de humificación en suelos contaminados con residuos sólidos urbanos.
- Zimmermann, F., Weinbruch, S., Schütz, L., Hofmann, H., Ebert, M., Kandler, K., & Worringen, A. (2008). Ice nucleation properties of the most abundant mineral dust phases. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 113(23), 1–11.
- Zolles, T., Burkart, J., Häusler, T., Pummer, B., Hitzenberger, R., & Grothe, H. (2015). Identification of ice nucleation active sites on feldspar dust particles. *Journal of Physical Chemistry A*, 119(11), 2692–2700.

# 8.ANEXOS

## A. Sitios de muestreo



**Figura A.1.** Suelo asociado a un cultivo de frijol. (a) Suelo antes de actividades de labranza y (b) Suelo después de la labranza. El muestreo de este suelo se realizó durante la campaña Zacatecas (2020). La figura corresponde a un suelo labrado por primera vez después del ciclo del cultivo de frijol.



**Figura A.2**. Suelo asociado a un cultivo de chile. (a) Suelo antes de actividades de labranza y (b) Suelo después de la labranza. El muestreo de este suelo se realizó durante la campaña Zacatecas (2020). La figura corresponde a un suelo labrado por primera vez después del ciclo del cultivo de chile.



**Figura A.3.** Suelo asociado a un cultivo de trigo. (a) Suelo antes de actividades de labranza y (b) Suelo después de la labranza. El muestreo de este suelo se realizó durante la campaña Zacatecas (2020). La figura corresponde a un suelo labrado en varias ocasiones después del ciclo del cultivo de trigo.



**Figura A.4.** Suelo asociado a un cultivo de cebolla. (a) Suelo antes de actividades de labranza y (b) Suelo después de la labranza. El muestreo de este suelo se realizó durante la campaña Zacatecas (2020). La figura corresponde a un suelo labrado en varias ocasiones después del ciclo del cultivo de cebolla.



**Figura A.5.** Terreno generalmente implementado para la siembra de maíz en Hunucmá. La muestra de suelo de este lugar fue proporcionada por el Mtro. Daniel Rosas. En este caso, el terreno no fue sembrado, para reposar la tierra.



Figura A.6. Tipos de suelos de los diferentes estados del territorio mexicano (SAGARPA, 2017).

#### B. Análisis detallado de las concentraciones de INPs

Para el cálculo de las concentraciones de INPs, primero se asigna la temperatura de congelación de cada gota que conforma el sistema a partir de los datos reportados por el termopar y los videos de los experimentos. La congelación de cada gota se identifica debido al cambio en la opacidad dada por el cambio de fase, como se indicó en la Sección 2.3.2.

A partir de las temperaturas de congelación se determina la curva de fracción congelada f (adimensional) mediante la **Ecuación B1**:

$$f = \left(\frac{N_f(T)}{N_o}\right) \tag{B1}$$

 $N_f(T)$  (adimensional) representa el número de gotas congeladas a una temperatura T y  $N_o$  (adimensional) es el número total de gotas que conforman el sistema.

Luego, se calcula la fracción de gotas no congeladas  $\mu$  usando la **Ecuación B2**:

$$\mu = \left(\frac{N_u(T)}{N_o}\right) = 1 - \left(\frac{N_f(T)}{N_o}\right) \tag{B2}$$

A partir de la fracción de gotas no congeladas, se determina el número de INPs, #INPs(T), mediante la **Ecuación B3**:

$$#INPs(T) = -ln(\mu)N_o f_{nu,0.25-0.1.mm} f_{ne}$$
(B3)

El factor  $f_{nu,0.25-0.1.mm}$  (adimensional) se asocia a la incertidumbre del área analizada bajo el microscopio para cada una de las etapas del MOUDI en un rango de resolución de 0.25 a 0.10 mm. El factor  $f_{ne}$  (adimensional) está asociado a la incertidumbre del número de eventos de nucleación en cada experimento. Estos factores y sus expresiones, fueron reportados previamente por Mason et al. (2015a) y se resumen en la **Tabla B.1**.

La concentración de máxima y mínima de INPs para cada etapa del MOUDI, se derivan de la **Ecuación B4**:

$$[INPs(T)] = \#INPs(T)\left(\frac{1}{V}\right) f_{nu,1\ mm\ (max,min)}$$
(B4)

Página | IV

Donde V (L) es el volumen de aire muestreado, y  $f_{nu,1 mm (max,min)}$  es el factor de corrección de homogeneidad en una escala de 1 mm que considera las relaciones entre el área del substrato muestreado y el área de análisis.

	f <sub>nu,1mm(r</sub>	nax,min)	f <sub>nu,0.25-0.10mm</sub>				
Etapa	Max.	Min.	Expresión				
2	1281.545	741.887	$0.6506e^{-7.331\mu} + 1.234e^{-0.2126\mu}$				
3	302.507	281.240	$0.04718e^{-14.15\mu} + 1.023e^{-0.02347\mu}$				
4	579.581	466.273	$0.04252e^{-13.06\mu} + 1.024e^{-0.02386\mu}$				
5	455.057	398.059	$0.03023e^{-14.97\mu} + 1.015e^{-0.01515\mu}$				
6	476.469	372.275	$0.5799e^{-10.57\mu} + 1.148e^{-0.1408\mu}$				
7	444.790	356.611	$0.1151e^{-10.66\mu} + 1.072e^{-0.07029\mu}$				
8	508.393	434.442	$1.03e^{-12.79\mu} + 1.268e^{-0.2422\mu}$				

Tabla B.1. Factores de corrección de no homogeneidad, basados en Mason et al. (2015a).

Finalmente, la concentración de INPs se obtiene del promedio de la [INPs(T)max] y [INPs(T)min]. La concentración mínima se reporta cuando la congelación de las gotas ocurre a temperaturas de nucleación homogénea.

A continuación, se presenta un ejemplo del cálculo de las concentraciones de INPs para la etapa 2 de la muestra asociada a un cultivo de frijol colectada en Zacatecas durante la labranza del suelo (**Figura B.1, Figura B.2**).



**Figura B.1.** Identificación de la temperatura de congelación en un sistema conformado por 21 gotas líquidas, asociado a la etapa 2 del MOUDI, para partículas de aerosol colectadas en campo con un cultivo previo de frijol. Las gotas más pequeñas no se consideran en el cálculo, debido a que su tamaño no es comparable al resto de gotas del sistema.

H	🕤 • 💣 🗧 Calculo concentracion - Excel (Error de activación de productos)								<b>A</b> –					
Archivo	Inicio	Insertar	Diseño de págin	a Fórmulas	Datos R	evisar Vista								
14	Ŧ	E X V	<i>f</i> <sub>x</sub> 4,74	3864518										
	А	В	С	D	E	F	G	н	1	J	к	L	м	N
1														
2		DATOS DE ZAC A1 E2/ Frijol												
3		т	GOTAS	F	μ	-ln(μ)N <sub>0</sub>	<b>f</b> <sub>nu,0.25-0.10</sub>	#INPs(T)	f <sub>ne</sub>	max[INPs(T)]	min[INPs(T)]	[INPs(T)]	[INPs(T)]	
4		-19,3	1	0,04761905	0,95238095	1,02459345	1,00841922	1,03321972	4,74386452	3,37667955	NA	1,68833977	1,68833977	
5		-19,5	2	0,0952381	0,9047619	2,10175263	1,01892635	2,14153114	3,14789681	4,6441877	NA	2,32209385	2,32209385	
6		-20,5	3	0,14285714	0,85714286	3,23716428	1,02964327	3,33312442	2,58455218	5,9347402	NA	2,9673701	2,9673701	
7		-21	4	0,19047619	0,80952381	4,43749097	1,0406151	4,61772009	2,28837976	7,27981902	NA	3,63990951	3,63990951	
8		-21,2	5	0,23809524	0,76190476	5,71060803	1,05190535	6,00701911	2,10260698	8,70125704	NA	4,35062852	4,35062852	
9		-21,2	6	0,28571429	0,71428571	7,06591697	1,06360366	7,51533516	1,97373261	10,2188389	NA	5,10941944		
10		-21,2	7	0,33333333	0,66666667	8,51476727	1,07583668	9,16049893	1,87830197	11,853577	NA	5,92678849		
11		-21,5	8	0,38095238	0,61904762	10,0710347	1,0887835	10,9651764	1,80433122	13,6300286	NA	6,81501428	6,81501428	
12		-21,5	9	0,42857143	0,57142857	11,7519315	1,10269759	12,9588266	1,74502405	15,5787274	NA	7,7893637	7,7893637	
13		-21,7	10	0,47619048	0,52380952	13,5791705	1,11793789	15,1806692	1,69622192	17,7393813	NA	8,86969067	8,86969067	
14		-21,8	11	0,52380952	0,47619048	15,5806842	1,13501279	17,6842759	1,65522857	20,165553	NA	10,0827765	10,0827765	
15		-22,4	12	0,57142857	0,42857143	17,7932551	1,15464264	20,544851	1,62021411	22,9319132	NA	11,4659566	11,4659566	
16		-22,6	13	0,61904762	0,38095238	20,2666988	1,17784828	23,8710963	1,58988993	26,1459427	NA	13,0729714	13,0729714	
17		-22,7	14	0,66666667	0,33333333	23,0708581	1,20607655	27,8252208	1,56332042	29,9675682	NA	14,9837841	14,9837841	
18		-23,4	15	0,71428571	0,28571429	26,3080223	1,24137828	32,6582074	1,53980865	34,6436769	NA	17,3218385	17,3218385	
19		-23,4	16	0,76190476	0,23809524	30,136775	1,28666062	38,7758017	1,51882398	40,5726256	NA	20,2863128		
20		-23,6	17	0,80952381	0,19047619	34,8227896	1,34604481	46,8730354	1,49995471	48,4357586	NA	24,2178793	24,2178793	
21		-24,4	18	0,85714286	0,14285714	40,8641131	1,42537337	58,2466188	1,48287613	59,503221	NA	29,7516105	29,7516105	
22		-25,2	19	0,9047619	0,0952381	49,3788804	1,53292923	75,6943293	1,4673284	76,5165801	NA	38,2582901	38,2582901	
23		-25,6	20	0,95238095	0,04761905	63,9349712	1,68045531	107,439862	1,45310094	107,553886	NA	53,7769431	53,7769431	
24		-27	21	1	0	#¡NUM!	1,8846	#¡NUM!	1,44002111	#¡NUM!	NA	#¡NUM!	#jNUM!	
25														

**Figura B.2**. Ejemplo del cálculo realizado para determinar la concentración de INPs en un sistema conformado por 21 gotas líquidas, asociado a la etapa 2 del MOUDI, para partículas de aerosol colectadas en campo con un cultivo previo de frijol.

## C. Concentraciones de PM<sub>2.5</sub>

El cálculo de las concentraciones promedio de  $PM_{2.5}$  y su respectiva desviación estándar se detalla en la **Tabla C.1**, los datos dados por el DustTrak se reportan en mg m<sup>-3</sup>. Sin embargo, para la comparación con la norma mexicana, se transforman sus unidades a µg m<sup>-3</sup>.

Tiempo (s)	PM <sub>2.5</sub> (mg/m <sup>3)</sup>							
	24/2/2020	25/2/2020	26/2/2020	27/2/2020				
900	0.015	0.031	0.018	0.101				
1800	0.010	0.031	0.019	0.054				
2700	0.012	0.066	0.018	0.058				
3600	0.011	0.058	0.020	0.071				
4500	0.014	0.03	0.017	0.038				
5400	0.011	0.023	0.017	0.056				
6300	0.009	0.021		0.023				
7200	0.010	0.017		0.023				
8100	0.012	0.017		0.071				
9000	0.011	0.021		0.022				
9900	0.013	0.020		0.020				
10800	0.011	0.019		0.020				
11700		0.016		0.019				
12600		0.015		0.027				
13500		0.014		0.019				
14400		0.014		0.050				
15300				0.026				
16200				0.019				
17100				0.024				
18000				0.017				
18900				0.061				
19800				0.223				
Promedio (mg/m <sup>3</sup> )	0.012	0.026	0.018	0.047				
Desv. Stand (mg/m <sup>3</sup> )	0.002	0.015	0.001	0.043				
Promedio (µg/m <sup>3</sup> )	12	26	18	47				
Desv. Stand (µg/m <sup>3</sup> )	1.6	15	1.0	43				
Lim. Sup. (µg/m <sup>3</sup> )	14	41	19	90				
Lim. Inf. (µg/m <sup>3</sup> )	10	11	17	4.0				

**Tabla C.1.** Valores de concentración de PM<sub>2.5</sub> y cálculo de promedios y desviaciones estándar.

### D. Análisis mineralógico

Los espectros de XRD para la identificación de las fases minerales presentes en las muestras de suelo (S) y aerosol (A) para los diferentes lugares de muestreo de los estados Morelos, CDMX, Zacatecas, y Yucatán se presentan en las **Figura D.1** a **Figura D.7**. Cada espectro incluye los porcentajes de las fases minerales identificadas. La cuantificación de las fases minerales se realizó con el método de Rietveld implementado en el software HIGHScore v4.5 y las bases de datos del ICDD (International Center for Diffraction DATA) y ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).



**Figura D.1.** Espectros de XRD para la muestra de suelo (S) y muestra de aerosol (A) asociados a un cultivo de maíz (Totolapan, Morelos).



**Figura D.2.** Espectros de XRD para la muestra de suelo (S) y muestra de aerosol (A) asociados a un cultivo de nopal (Milpa Alta, CDMX).



**Figura D.3.** Espectros de XRD para la muestra de suelo (S) y muestra de aerosol (A) asociados a un cultivo previo de frijol (Morelos, Zacatecas).



**Figura D.4.** Espectros de XRD para la muestra de suelo (S) y muestra de aerosol (A) asociados a un cultivo previo de chile (Morelos, Zacatecas).



**Figura D.5.** Espectros de XRD para la muestra de suelo (S) y muestra de aerosol (A) asociados a un cultivo previo de trigo (Morelos, Zacatecas).

Página | X



**Figura D.6.** Espectros de XRD para la muestra de suelo (S) y muestra de aerosol (A) asociados a un cultivo previo de cebolla (Morelos, Zacatecas).



**Figura D.7**. Espectros de XRD para la muestra de suelo (S) y muestra de aerosol (A) asociados a un cultivo previo de maíz (Hunucmá, Yucatán).

## E. Concentraciones de carbono orgánico

Los valores de concentración para OC y EC de las muestras sin calentar (SC) y calentadas (C), derivados a partir de la técnica termo-óptica se resumen en la **Tabla E.1**. El equipo proporciona valores de concentración por unidad de área. Considerando un área de depósito de muestra de 11.34 cm<sup>2</sup>, un flujo de 5 L min<sup>-1</sup> y tiempos de muestreo de 2 a 8 min, se obtienen las concentraciones por litro para el OC. Finalmente, se obtienen las masas de OC y EC para el cálculo de los porcentajes de cada componente en función de la masa colectada en los filtros de cuarzo con ayuda del MiniVol.

**Tabla E.1.** Resumen de lo valores de concentración de OC y EC de las muestras de aerosol sin calentar (SC) y calentadas (C).

	Concentración SC (µg/cm <sup>2</sup> )		Concentración C (µg/cm <sup>2</sup> )		Concent OC (	ración de µg/L)	Muestras SC		
	ОС	EC	ос	EC	SC	С	m <sub>oc</sub> (mg)	m <sub>EC</sub> (mg)	
Maíz	14.86	0	5.20	0.51	8.43	5,90	168,53	0	
Nopal	20.35	0	10.81	1.25	11.54	6,13	230,79	0	
Frijol	5.53	0	3.26	0	3.14	1,85	62,72	0	
Chile	3.59	0	3.96	0	2.04	2,25	40,71	0	
Trigo	5.39	0	7.41	0	3.06	4,20	61,13	0	
Cebolla	2.79	0	5.17	0	1.05	1,47	31,64	0	
Maíz 2	14.07	0.26	11.7	0.76	15.96	8,85	159,57	2,95	

#### F. Concentraciones de microorganismos

Las concentraciones de bacterias y esporas de hongos cerca de la superficie terrestre fueron simuladas por el modelo CAM-Oslo integrado durante cinco años para un resolución de  $2.8125^{\circ} \times 2.8125^{\circ}$  (Hoose et al., 2010). La tasa de emisión de las bacterias se estimó en 0.75 Tg año<sup>-1</sup>, mientras las esporas de hongo se emiten a 31 Tg año<sup>-1</sup>. Esta simulación (**Figura F.1**) indica que las concentraciones en aire de bacterias y esporas de hongos para el territorio mexicano oscilan entre  $10^4$  a  $10^5$  m<sup>-3</sup> y  $10^2$  a  $10^4$  m<sup>-3</sup>, respectivamente.



**Figura F.1.** Concentraciones anuales simuladas de partículas de aerosol biológicas cerca de la superficie. (a) Bacterias y (b) Esporas de hongos. Adaptada de Hoose et al. (2010).

En la **Figura F.2** se reporta la concentración de microorganismos (i.e., bacterias mesofilicas, gram-negativas, y hongos) para las muestras de suelo colectadas en Zacatecas. Los suelos asociados a los diferentes cultivos (i.e., frijol, chile, trigo, y cebolla) presentan una concentración elevada de bacterias mesofilicas, seguidas de hongos y bacterias gram-negativas. Se pueden observar concentraciones similares de bacterias mesofilicas y hongos que oscilan de 1.94x10<sup>6</sup> a 5.6x10<sup>6</sup> CFU g<sup>-1</sup> y 6.8x10<sup>4</sup> a 1.98x10<sup>5</sup> CFU g<sup>-1</sup>, respectivamente. En el caso de las bacterias gram-negativas, estas presentan una mayor variabilidad, con valores de concentración de 1.38x10<sup>4</sup>, 8x10<sup>2</sup>, 3.2x10<sup>3</sup>, y 2.4x10<sup>4</sup> CFU g<sup>-1</sup> para los suelos asociados a cultivos de frijol, chile, trigo, y cebolla.



**Figura F.2.** Concentraciones de bacterias mesofilicas, gram-negativas, y hongos encontradas en las muestras de suelo colectadas en Zacatecas. Cada barra reporta el resultado de un experimento.

Previamente, se han reportado las concentraciones en aire de hongos y bacterias cultivables en áreas agrícolas con enfoque en actividades de siembra con maquinaria. Por ejemplo, Lee et al. (2006) analizó las concentraciones de bacterias durante la siembra de maíz en una granja de Ohio, reportando valores entre  $3.5 \times 10^5$  y  $1.4 \times 10^6$  CFU m<sup>-3</sup>. Tomlin et al. (2020) indica que las concentraciones en aire de hongos o bacterias pueden alcanzar valores tan altos como  $10^9$  CFU m<sup>-3</sup>. Pese a que las concentraciones de microorganismos en aire no se midieron en este trabajo, los valores altos de concentraciones de bacterias y hongos en el suelo y, además, el hecho de que se han reportado contribuciones importantes de microorganismos en áreas agrícolas (Lee et al., 2006; Tomlin et al., 2020), sugieren que una fracción importante de microorganismos de suelos agrícolas del territorio mexicano pueden emitirse a la atmósfera.



**Figura G.1.** Variación de la eficiencia como INPs en términos de  $T_0$  y  $T_{50}$ , de las partículas de aerosol generadas en el laboratorio antes (barras rellenas) y después (barras con líneas) de la remoción de la materia orgánica.

# H. Trayectorias de las masas de aire

Las trayectorias de avance de las masas de aire a 50 m (línea roja), 250 m (línea azul) y 500 m (línea verde) sobre el nivel del suelo (AGL, por sus siglas en inglés *Above ground level*) para los días de muestreo de la campaña Zacatecas (2020) se presentan a continuación. Las **Figura H.1**, **Figura H.2**, **Figura H.3**, y **Figura H.4** se calcularon a través del modelo Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory model (HYSPLIT) de la NOAA para un periodo de 24 horas a partir del inicio del muestreo (16 UTC) de los días 24 (cultivo de frijol), 25 (cultivo de chile), 26 (cultivo de trigo), y 27 (cultivo de cebolla) de febrero, respectivamente (Ver **Tabla 2.2**).

Las trayectorias del avance de las masas de aire observadas en estas figuras sugieren que las partículas de aerosol generadas durante las actividades de labranza pueden ser transportadas a las localidades aledañas a los puntos de muestreo y allí influenciar el clima local. Además, algunas de las partículas emitidas pueden ser transportadas a través de largas distancias (Mahowald et al., 2013). En el caso de las **Figura H.1** y **Figura H.2**,, las masas de aire se desplazan mayoritariamente hacia el este, mientras las **Figura H.3**, y **Figura H.4** indican el movimiento de las masas de aire hacia el sur-oeste.



**Figura H.1.** Trayectoria de avance de las masas de aire a 50 m, 250 m, y 500 m sobre el nivel del suelo para el 24 de febrero de 2020 (Campaña de muestreo en Zacatecas).



**Figura H.2.** Trayectoria de avance de las masas de aire a 50 m, 250 m, y 500 m sobre el nivel del suelo para el 25 de febrero de 2020 (Campaña de muestreo Zacatecas).



**Figura H.3.** Trayectoria de avance de las masas de aire a 50 m, 250 m, y 500 m sobre el nivel del suelo para el 26 de febrero de 2020 (Campaña de muestreo en Zacatecas).



**Figura H.4.** Trayectoria de avance de las masas de aire a 50 m, 250 m, y 500 m sobre el nivel del suelo para el 27 de febrero de 2020 (Campaña de muestreo en Zacatecas).