



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**CARACTERIZACIÓN DEL AEROSOL ATMOSFÉRICO EN LA PENÍNSULA DE
YUCATÁN Y SU POTENCIAL INFLUENCIA EN LOS PATRONES DE
PRECIPITACIÓN REGIONALES**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Química. **MARÍA FERNANDA CÓRDOBA BENAVIDES**

ASESOR

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

Ciudad de México, junio 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

El presente trabajo se desarrollo 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 asesoría del Doctor Luis Antonio Ladino.

JURADO ASIGNADO

Presidente Dr. Juan Raúl Álvarez

Vocal Dra. Telma Gloria Castro Romero

Vocal Dr. Hugo Saldarriaga Noreña

Vocal Dra. Olivia Zamora Martiínez

Secretario Dr. Giovanni Alberto Carabalí Sandoval

CONGRESOS

María Fernanda Córdoba, Luis A Ladino, Manuel Andino, Javier Juárez, Javier Miranda, Allan Bertram, Irma Rosas, Eva Salinas, Leticia Martínez, Erika Quintana, Luis Maldonado, Harry Álvarez, Graciela Raga, Bernardo Figueroa. *Caracterización del aerosol marino en la Península de Yucatán y su potencial influencia en los patrones de precipitación regionales*. Reunión anual 2018 Unión Geofísica Mexicana (RAUGM2018). Llevado a cabo en Puerto Vallarta, Jalisco, México. 28 de octubre al 2 de noviembre de 2018.

María Fernanda Córdoba, Luis A Ladino, Manuel Andino, Javier Juárez, Javier Miranda, Allan Bertram, Irma Rosas, Eva Salinas, Leticia Martínez, Erika Quintana, Luis Maldonado, Harry Álvarez, Graciela Raga, Bernardo Figueroa. *Caracterización del aerosol marino en la Península de Yucatán y su potencial influencia en los patrones de precipitación regionales*. Red Temática sobre Investigación en Contaminación Atmosférica y Mitigación del Cambio Climático. (REDCAM). Llevado a cabo en Ciudad de México, México. 10 de octubre de 2018.

*“Un jarrón perfecto nunca ha salido de las
manos de un mal artesano.”*

(Proverbio Japonés)

Agradecimientos

- A mi mamá y a mi hermanillo David, por el apoyo y el amor incondicional que siempre me han brindado para seguir adelante.
- A mi asesor, el Dr. Luis Ladino, por aceptarme en el grupo de investigación, por su apoyo y dirigir mi trabajo de maestría. Gracias por su compartir su conocimiento y tiempo conmigo, gracias por su motivación y paciencia.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, por la oportunidad de realizar mis estudios de Maestría.
- Al Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) por la estructura, espacio y material facilitado para llevar a cabo el presente trabajo de investigación.
- Al soporte financiero de los proyectos CONACYT Fronteras de la Ciencia I000/781/2016 y PAPIIT IA108417 que hicieron posible la realización de esta investigación y por la beca que me fue otorgada por medio de estos proyectos.
- A los miembros del jurado por las revisiones y correcciones: Dra. Telma Castro, Dra. Olivia Zamora, Dr. Raúl Alvarez, Dr. Giovanni Carabalí y el Dr. Hugo Saldarriaga.
- A Alfredo Rodríguez responsable del taller de instrumentación y observación atmosférica, Wilfrido Gutiérrez y Manuel García responsables del taller de electrónica del CCA, por su colaboración en la construcción del equipo para aplicar la técnica de congelación de gota (DFT, por sus siglas en inglés).

- Al Dr. Bernardo Figueroa del Instituto de Ingeniería de la Unidad Académica de Sisal (UNAM), quien facilitó el espacio para la toma de muestras.
- A la Dra. Graciela Binimelis de Raga, directora del grupo de Investigación de Interacción Micro y Mesoescala del CCA, por el apoyo durante mi estancia investigativa.
- Al Dr. Javier Miranda y Juan Carlos Pineda del Instituto de física (UNAM), por su apoyo con la técnica de fluorescencia de rayos X.
- Al Dr. Harry Álvarez Ospina de la Facultad de Ciencias (UNAM), y a la Dra. Telma Gloria Castro, a la Química María Isabel Saavedra y al Dr. Oscar Augusto Peralta Rosales del CCA por su apoyo con la técnica de cromatografía de intercambio iónico.
- A la Dra. Irma Rosas, la Mtra. Leticia Martínez y la Mtra. Eva Salinas del CCA, por su apoyo con la colección y análisis de los microorganismos biológicos.
- Al personal del almacén y compras del CCA.
- A Sinsa Krytox por la donación de la pasta lubricante Krytox.
- A la Oficina Nacional de Administración Oceánica y Atmosférica (NOAA, por sus siglas en inglés), por el modelo HYSPLIT, que facilitó el análisis del presente trabajo de investigación.
- A Carolina Ramírez y Diego Cabrera con quienes compartí momentos inigualables mientras construíamos el equipo para aplicar la técnica de congelación de gota (DFT, por sus siglas en inglés).

- A Javier Juárez, Javier Rodríguez, Aurora, Sandris, Fabi, Joshua, y Monse por brindarme su amistad, apoyo y comprensión en su amado país, México.
A Orlando Peña y Diana Pereira por permitirme conocerlos y compartir buenos momentos.

Índice

| | |
|---------------------------------------------------------------|----|
| Índice de tablas | 11 |
| Índice de figuras | 12 |
| Abreviaturas | 17 |
| Resumen..... | 20 |
| 1. Capítulo I Introducción | 22 |
| 1.1 Aerosol atmosférico..... | 22 |
| 1.1.1 Fuentes..... | 22 |
| 1.1.2 Concentración..... | 23 |
| 1.1.3 Tamaño | 24 |
| 1.1.4 Composición química | 27 |
| 1.2 . Efecto directo e indirecto del aerosol atmosférico..... | 31 |
| i) El efecto directo | 32 |
| ii) El efecto indirecto | 33 |
| 1.3 Nubes..... | 36 |
| 1.3.1 Clasificación de las nubes | 37 |
| 1.4 Núcleos de glaciación | 38 |
| 1.5 Mecanismos de nucleación heterogénea del hielo..... | 41 |

| | | |
|-------|------------------------------------------------------|----|
| 1.5.1 | Nucleación por depósito | 42 |
| 1.5.2 | Congelamiento por Condensación..... | 42 |
| 1.5.3 | Congelamiento por Contacto | 43 |
| 1.5.4 | Congelamiento por Inmersión..... | 44 |
| 1.6 | Núcleos de glaciación de origen marino..... | 47 |
| 1.6.1 | Proceso de rompimiento de burbujas (sea spray) | 47 |
| 1.7 | Hipótesis | 56 |
| 1.8 | Objetivos | 56 |
| 1.8.1 | General..... | 56 |
| 1.8.2 | Específicos | 56 |
| 2 | Capitulo II Metodología | 57 |
| 2.1 | Descripción del lugar de muestreo..... | 57 |
| 2.1.1 | Coordenadas geográficas y límites..... | 57 |
| 2.1.2 | Descripción del paisaje de Sisal | 58 |
| 2.1.3 | Demografía de Sisal | 59 |
| 2.1.4 | Climatología de Sisal | 60 |
| 2.2 | Toma de muestras y datos..... | 64 |
| 2.2.1 | Colección de datos | 64 |
| 2.2.2 | Colección de muestras | 69 |

| | | |
|-------|-------------------------------------------------------|-----|
| 2.2.3 | Concentración de núcleos de glaciación | 77 |
| 2.2.4 | Análisis químico..... | 83 |
| 3 | Capítulo III Resultados y Análisis..... | 90 |
| 3.1 | Caracterización química..... | 90 |
| 3.1.1 | Espectroscopia de fluorescencia de rayos X..... | 90 |
| 3.1.2 | Análisis de especies iónicas | 97 |
| 3.2 | Concentración de partículas..... | 101 |
| 3.3 | Análisis meteorológico para invierno 2017 | 104 |
| 3.4 | Análisis de imágenes satelitales | 109 |
| 3.5 | Retrotrayectorias de las masas de aire (HYSPLIT)..... | 111 |
| 3.6 | Núcleos de glaciación | 117 |
| 3.6.1 | Concentración de INPs experimentales..... | 117 |
| 4 | Conclusiones..... | 128 |
| 5 | Recomendaciones | 130 |
| 6 | Bibliografía | 131 |

Indice de tablas

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1.1. Concentración y porcentaje en masa de los constituyentes del agua de mar..... | 29 |
| Tabla 2.1. Concentración y porcentaje en masa de los constituyentes del agua de mar | 61 |
| Tabla 2.2. Rango de tamaño de las partículas medidas por el Lasair II 310A. | 67 |
| Tabla 2.3. Tamaños nominales y número de orificios en un MOUDI de 8 etapas. | 74 |

Indice de figuras

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1. Concentración de partículas de aerosol. | 24 |
| Figura 1.2. Distribución de número de partículas en función de su tamaño..... | 26 |
| Figura 1.3. Elementos observados en partículas de aerosol a altitudes por encima de 5 km | 28 |
| Figura 1.4. Esquema de las interacciones aerosol-radiación y aerosol-nube. | 32 |
| Figura 1.5. Esquema sobre los efectos del aerosol en el sistema climático (a) efecto semi-directo (b) efecto del albedo y efecto de tiempo de vida de la nube (c) efecto de glaciación y termodinámico | 35 |
| Figura 1.6. Forzamiento radiativo (FR) de cambio climático mostrado por los componentes emitidos de 1750 y 2011..... | 36 |
| Figura 1.7. Clasificación según la posición altitudinal.. | 37 |
| Figura 1.8. Representación esquemática de los modos de nucleación de hielo. ... | 41 |
| Figura 1.9. Comparación de diferentes materiales que pueden actuar como INPs por el mecanismo de inmersión..... | 46 |
| Figura 1.10 Diagrama que representa la formación de partículas de aerosol de la microcapa superficial del océano a través del spray marino | 48 |
| Figura 1.11. Composición química del aerosol marino..... | 51 |
| Figura 1.12. Enriquecimiento en materia orgánica y microbios en muestras de aerosol provenientes de agua de mar | 54 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.1. Localización del sitio de muestreo, Unidad Académica de la Universidad Nacional Autónoma de México..... | 58 |
| Figura 2.2. Diagrama climático basado en 30 años de simulaciones de modelos meteorológicos por hora..... | 60 |
| Figura 2.3. Alrededores del sitio de muestreo. Unidad Académica de la Universidad Nacional Autónoma de México..... | 63 |
| Figura 2.4. (a) Fotografía del CPC y (b) esquema del funcionamiento del CPC. ... | 65 |
| Figura 2.5. (a) Fotografía del Lasair II 320A PMS y (b) esquema del funcionamiento de un contador óptico de partículas. | 66 |
| Figura 2.6. (a) Montaje del minivol para la toma de muestras verano-2018. (b) Parte trasera y parte frontal del minivol..... | 70 |
| Figura 2.7. QuickTake30 Sample Pump Standard Biostage. (a) Muestreo invierno-2017, (b) verano- 2018..... | 71 |
| Figura 2.8. Imágenes de microorganismos colectados en verano-2018. | 72 |
| Figura 2.9. (a) MOUDI (b) Partes del MOUDI (c) filtro con muestra (d) filtros almacenados..... | 74 |
| Figura 2.10. Esquema simplificado del MOUDI (Modificada. Mason, 2015). | 76 |
| Figura 2.11. Técnica de congelación de gota (DFT, por sus siglas en inglés). (a) área de estudio, (b) sistema de enfriamiento, (c) sistema de adquisición de datos, (d) sistema de video, (e) sistema de alimentación de aire húmedo y seco. | 78 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.12. (a) Base de la celda fría que posee una depresión para posicionar el filtro con la muestra retirado del MOUDI (b) cuerpo de la celda de flujo (c) sección transversal de la celda de flujo alineada con el eje óptico del microscopio..... | 81 |
| Figura 2.13. Gotas después de la condensación a 0 °C y parcialmente reducidas en tamaño (izquierda) y gotas congeladas durante la rampa de temperatura (derecha)..... | 82 |
| Figura 2.14. Representación de fluorescencia de rayos X usando el modelo atómico de Bohr | 84 |
| Figura 2.15. (a) marcos de plástico (b) dispositivo de posicionamiento de la muestra (c) espectrómetro de fluorescencia de rayos X. | 86 |
| Figura 2.16. Esquema de cromatografía de intercambio iónico | 88 |
| Figura 3.1. Composición elemental de las partículas de aerosol para el verano 2018. | 92 |
| Figura 3.2. Composición elemental de partículas de aerosol para el invierno del 2017 | 93 |
| Figura 3.3. Concentración másica de las partículas de aerosol para verano 2018. | 95 |
| Figura 3.4. Concentración masica de las partículas de aerosol para invierno 2017. | 96 |
| Figura 3.5. Concentración de iones para verano 2018..... | 98 |
| Figura 3.6. Concentración de iones para invierno 2017 | 99 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 3.7. Concentración de partículas para verano 2018..... | 101 |
| Figura 3.8. Concentración de partículas para invierno 2017 | 102 |
| Figura 3.9. Concentración de partículas mayores a 0.03 μm para invierno 2017. | 103 |
| Figura 3.10. Velocidad de viento para invierno 2017. | 104 |
| Figura 3.11. Simbología presente en mapas de superficie invierno 2017..... | 105 |
| Figura 3.12. Mapas de superficie - primer frente (invierno 2017)..... | 106 |
| Figura 3.13 Mapas de superficie - segundo frente. | 108 |
| Figura 3.14. Aerosol Optical Thickness..... | 110 |
| Figura 3.15. Retrotrayectorias para la temporada de verano-2017. Columna izquierda se corrieron a 72 h y la columna derecha se corrieron a 13 días | 112 |
| Figura 3.16. Retrotrayectorias para la temporada de verano-2017. Columna izquierda se corrieron a 72 h y la columna derecha se corrieron a 13 días | 113 |
| Figura 3.17. Retrotrayectorias para la temporada de invierno-2017. | 115 |
| Figura 3.18. (Continuación) Retrotrayectorias para la temporada de invierno-2017. Columna izquierda se corrieron a 72 h y la columna derecha se corrieron a 13 días. | 116 |
| Figura 3.19. Concentración experimental de INPs en Sisal. (a) verano-2018, (b) invierno-2017..... | 118 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 3.20. (a) Comparación de concentración de INPs en Sisal en función de la temperatura (-15 °C, -20 °C y -25 °C), y (b) concentración total de INPs para el verano-2018 y el invierno-2017..... | 119 |
| Figura 3.21. Serie de tiempo para concentración de INPs en Sisal a -15 °C, -20 °C y -25°C. (a) verano-2018, (b) invierno-2017..... | 120 |
| Figura 3.22. T ₀ de INPs en Sisal para diferentes tamaños de aerosol. | 122 |
| Figura 3.23. Concentración de INPs en función del tamaño (a) verano-2018 a -15 °C, (b) invierno-2017 a -15 °C, (c) verano-2018 a -20 °C, (d) invierno-2017 a -20 °C, (e) verano-2018 a -25 °C, (f) invierno-2017 a -25 °C..... | 123 |
| Figura 3.24. Concentración de bacterias después de 24 horas. (a) verano-2018 y (b) invierno-2017. | 126 |
| Figura 3.25. Concentración de hongos después de 72 horas. (a) verano-2018 y (b) invierno-2017..... | 127 |

Abreviaturas

| | |
|---------|-----------------------------------------------------------------------|
| AD | Polvo del desierto de Asia |
| AMS | Espectrometría de masas para partículas de aerosol |
| AR4 | Cuarto informe de evaluación |
| ATD | Polvo del desierto de Arizona |
| CCN | Núcleo de condensación de nube |
| CID | Polvo de las Islas Canarias |
| cm | Centímetro |
| CPC | Contador de partículas por condensación |
| DFT | Técnica de congelación de gota. |
| DIGAOHM | Dirección General Adjunta de Oceanografía, Hidrografía y Meteorología |
| DMS | Dimetil sulfuro |
| DOC | Carbono orgánico disuelto |
| EMA | Agar de extracto de Malta |
| EMP | Microsonda electrónica |
| GC-MS | Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas |
| GYM | Agar de glucosa-levadura-maltosa |
| HBA | Alta actividad biológica |

| | |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| ID | Polvo de Israel |
| INEGI | Instituto Nacional de Estadística y Geografía |
| INP | Núcleos de glaciación o Partículas nucleadoras de hielo |
| IPCC | Panel Intergubernamental del cambio climático |
| ITCZ | Zona de Convergencia Intertropical |
| LBA | Baja actividad biológica |
| MOUDI | Impactador en casacada de depósito uniforme de micro-orificios. |
| MSA | Metanosulfonato |
| OMM | Organización Meteorológica Mundial |
| PHYSAT | Phytoplankton Spectrale Satellitaires |
| PM ₁₀ | Material particulado cuyo diámetro es menor a 10 micras |
| PM _{2.5} | Material particulado cuyo diámetro es menor a 2.5 micras |
| POC | Carbono orgánico particulado |
| RFaci | Forzamiento radiativo de las interacciones de aerosoles con las nubes |
| RFari | Forzamiento radiativo de las interacciones aerosol-radiación |
| RHi | Humedad relativa respecto al hielo |
| RUOA | Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos |
| SEM | Microscopía electrónica de barrido |

| | |
|------|----------------------------------------|
| SH | Polvo del desierto del Sahara |
| SML | Microcapa superficial del océano |
| SSW | Agua sub-superficial |
| TEM | Microscopía electrónica de transmisión |
| TSA | Agar de soya y tripticaseína |
| WIOC | Carbono orgánico insoluble en agua |
| WSOC | Carbono orgánico soluble en agua |
| XRF | Fluorescencia de rayos X |
| µm | Micrómetro |

Resumen

Es conocido que las partículas de origen biológico y polvo mineral presentan importantes propiedades para actuar como núcleos de glaciación (INP, por sus siglas en inglés), las cuales funcionan como catalizadores en la formación de nubes y por lo tanto, pueden influenciar el ciclo hidrológico (Kanji et al., 2017). Debido a que existe poca información acerca de INPs en México y en los Trópicos en general, es de gran importancia su estudio y su caracterización. Sólo de esta manera podremos mejorar nuestro entendimiento sobre los factores que afectan la formación de nubes, y por ende los patrones de precipitación a nivel regional.

Por tal motivo, en el presente trabajo se realizó una comparación del aerosol atmosférico colectado en Sisal, Yucatán durante el verano del 2018 e invierno del 2017, donde se logró obtener una cuantificación y caracterización química del aerosol en esa zona trópic. Para el desarrollo de este estudio se hizo uso de instrumentos como el contador de partículas, impactadores de cascada (MOUDI, por sus siglas en inglés), impactadores de bajo volumen (minivol), bioimpactadores y la técnica de congelación de gota (DFT, por sus siglas en inglés), para evaluar la capacidad que tienen las partículas de aerosol para comportarse como INPs. Se evidenció que las partículas colectadas en invierno fueron más eficientes que las colectadas en verano, ya que la concentración de INPs a - 15 y - 20 °C fue mayor. Esta “alta” eficiencia fue asociada con los bioaerosoles dado que para las fechas donde los INPs fueron más eficientes, la concentración de los microorganismos colectados fue más alta. Sin embargo, la concentración total de los INPs fue mayor en verano, debido a que durante esta

temporada llegaron masas de aire provenientes de África. Lo anterior, fue confirmado después de realizar un análisis de composición química, donde se encontró una alta concentración de elementos como Si, Al, K, Fe y Ca, los cuales son característicos del polvo mineral. Por el contrario, en la temporada de invierno el aerosol estaba compuesto principalmente de Na, Cl y S, particulares del aerosol marino.

A partir de los resultados obtenidos, se infiere que las partículas que llegaron a Sisal en el invierno del 2017 y el verano del 2018 pueden comportarse como eficientes INPs y tienen el potencial de afectar el ciclo hidrológico de esta región del país. De igual manera, del presente estudio se puede sugerir que el ciclo hidrológico no es principalmente afectado por partículas locales o regionales, sino posiblemente por partículas transportadas desde otros lugares hacia territorio mexicano.

1. Capítulo I Introducción

La química atmosférica se enfoca en estudiar la composición y las transformaciones que ocurren en la atmósfera (American Meteorological Society, 2015). El 80 % de la atmósfera está compuesta por la troposfera, capa en la cual procesos atmosféricos como la formación de nubes y precipitación se llevan a cabo (Wallance, 2006). Aunque la troposfera está compuesta por gases como O_2 , N_2 , Ar, Kr, Ne, He, H_2 , CH_4 , N_2O , O_3 y vapor de agua, también existen otros compuestos conocidos como partículas de aerosol que juegan un papel importante en el sistema climático y la microfísica de las nubes (Murphy et al., 1998; Bellouin, 2015; Quinn, 2017; Ramanathan et al., 2001; Ban et al., 2015).

1.1 Aerosol atmosférico

Es definido como un conjunto de partículas sólidas o líquidas (excluyendo las partículas de nube) suspendidas en un gas, como el aire para el caso de la atmósfera terrestre (Wallance & Hobbs, 2006). El radio de las partículas varía entre 1.5 nm a 10 μm (Lohmann et al., 2016). Características como el tamaño, concentración, y composición química son importantes para las funciones que desempeñara el aerosol en la atmósfera.

1.1.1 Fuentes

Cuando el aerosol es emitido directamente a la atmósfera, se habla de aerosol primario, pero si el aerosol proviene de reacciones químicas con otras partículas o con gases, se le conoce como aerosol secundario (Buseck, 2003). El aerosol

puede ser producido por diferentes procesos tanto de origen natural como antropogénico.

1.1.1.1 Naturales

Como su nombre lo indica, es aquel aerosol emitido como resultado de procesos naturales. Estas partículas pueden provenir por ejemplo de erupciones volcánicas, erosión de suelos, polvo mineral (desiertos), spray marino (estallido de burbujas), fragmentos de plantas, polen y microorganismos, entre otros (Pöschl, 2005).

1.1.1.2 Antropogénicas

Hace referencia a aquel aerosol que es producido por actividades humanas. Pueden ser emitidos por procesos como lo son la quema de biomasa y combustión incompleta de combustibles fósiles donde sus principales fuentes son emisiones de automóviles, aviones, barcos, procesos industriales y prácticas agrícolas (Wang, 2016).

1.1.2 Concentración

De acuerdo a Andreae et al. (2008), las concentraciones del aerosol varían a nivel global y dependen en gran medida de las fuentes de emisión. Como se puede observar en la figura 1.1, la mayor concentración de partículas de aerosol se presenta en el hemisferio norte, donde los continentes contribuyen significativamente, debido a la presencia de diferentes fuentes de emisión como desiertos, volcanes, árboles, fábricas y automóviles.

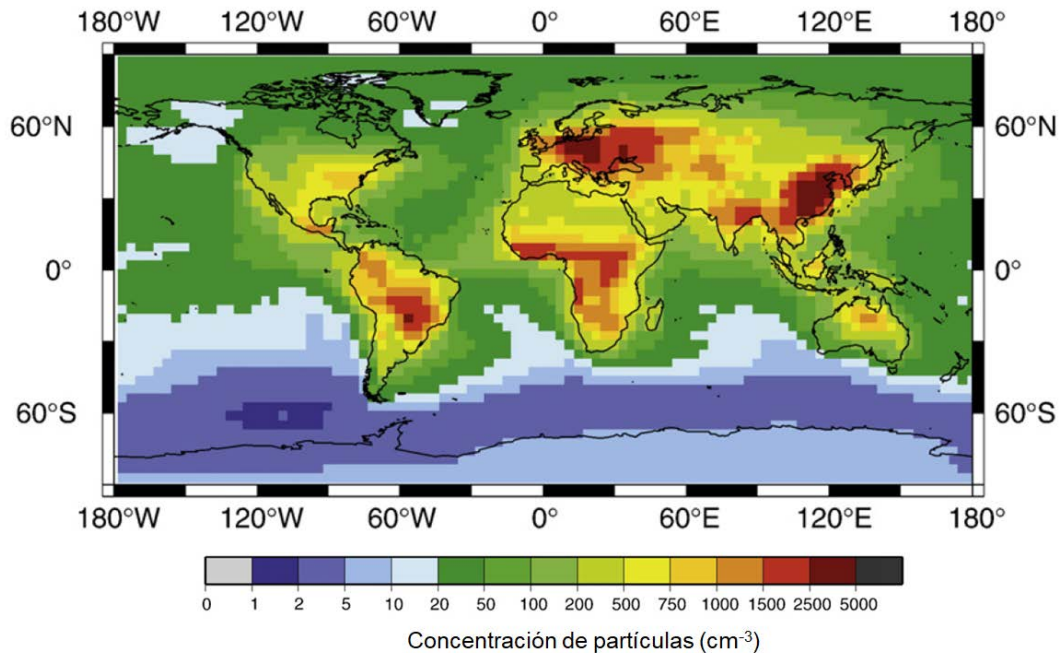


Figura 1.1. Concentración de partículas de aerosol (Modificada. Andreae, 2008).

Komalapatti et al. (2009), Hinds (1999), y Buseck et al. (2003) muestran que la concentración es mayor en las zonas urbanas que rurales y marítimas. Sin embargo, de las zonas nombradas las partículas de mayor tamaño son encontradas en ambientes marinos. La concentración de partículas puede estar dada en número de partículas/ cm^3 , $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ y $\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$ (Seinfeld & Pandis, 2006)

1.1.3 Tamaño

El tamaño de las partículas de aerosol influye en las propiedades físicas, químicas y en su tiempo de vida (Buseck, et al., 2003). Los tamaños oscilan entre 0.001-10 μm de radio (Haywood, 2016). De acuerdo a Seinfeld & Pandis (2006), Jacob (1999), Zhong (2017), y Lohmann et al. (2016), basándose en las distribuciones de número, superficie, y volumen de partículas de aerosol, se reconocen diferentes

modas, las cuales están relacionadas con el mecanismo de formación (figura 1.2). Las partículas encontradas en la moda de **nucleación**, generalmente presentan un radio entre 1.5-5 nm. Este tipo de partículas pueden permanecer en la atmósfera de minutos a algunas horas, son formadas de precursores gaseosos emitidos directamente a la atmósfera como H_2SO_4 o NH_3 y pueden coagular rápidamente con otras partículas. En la moda **Aitken** las partículas de aerosol presentan un radio entre 5 nm y $0.05 \mu\text{m}$ las cuales pueden ser primarias o secundarias. Aquellas con un radio entre 0.05 y $0.5 \mu\text{m}$ se encuentran clasificadas en la moda de **acumulación**. Estas partículas se pueden originar a partir del crecimiento de partículas Aitken y son las que tienen un mayor tiempo de vida media en la atmósfera. Por último, están las partículas cuyo radio es mayor a $0.5 \mu\text{m}$, que son generadas por procesos mecánicos como erosión de superficies terrestres o rompimiento de burbujas en los océanos. Las partículas con estas características están dentro de la moda **gruesa**.

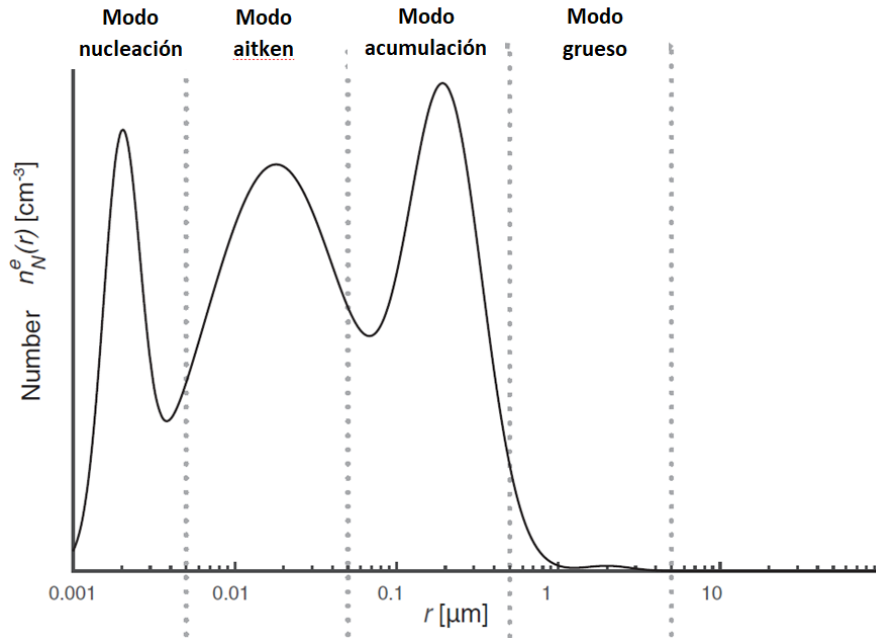


Figura 1.2. Distribución de número de partículas en función de su tamaño (Modificada. Lohmann et al., 2016).

Aunque la atmósfera marina está enormemente enriquecida por partículas de carácter marino, también pueden existir partículas de aerosol de origen continental debido al transporte de masas de aire que llevan consigo. Por lo tanto, el número, la concentración, la composición química, y el tamaño varían con la distancia desde la costa hacia mar adentro (Quinn et al., 2015; Xia et al., 2015; Kellogg et al., 2006).

Estudios realizados por Clarke et al. (2006), Fuentes et al. (2010), y Heintzenberg et al. (2000), sugieren que el aerosol del spray marino menor a 10 μm de diámetro presenta una distribución trimodal donde los picos están en los diámetros alrededor de 0.02-0.05 μm , 0.1-0.2 μm , y 2-3 μm y corresponden a las modas

aitken, acumulación y gruesa, respectivamente. Las partículas de aerosol que tienen un radio mayor a 5 μm son consideradas como partículas gigantes las cuales afectan las propiedades de la nube y por ende la precipitación al actuar como eficientes núcleos de condensación de nube, CCN (Posselt et al., 2008; Feingold et al., 1999). Sin embargo, estas propiedades también pueden ser modificadas por los núcleos de glaciación o INPs. De acuerdo a DeMott et al. (2010) partículas de aerosol con diámetro mayor a 0.5 μm pueden ser posibles candidatos de INPs, lo que indica que éste es un parámetro fundamental para predecir la concentración de estas partículas a partir de datos experimentales.

1.1.4 Composición química

La identificación química del aerosol es crítica para entender sus efectos en la química atmosférica y el sistema climático (Kalberer, 2015). Sin embargo, no es sencillo realizar esta caracterización debido a que existe gran variedad de partículas, las cuales son el resultado de reacciones que se llevan a cabo vía radicales como el OH debido a la fotólisis (Hamilton et al., 2004).

En la figura 1.3 Murphy et al. (1998) muestran los elementos químicos que fueron encontrados en mediciones que realizaron entre 5 y 19 km de altitud (troposfera y estratosfera) utilizando espectrometría de masas. Los autores encontraron que la mayoría de partículas estaban conformadas por H, C, O, N y S (color rojo) mostrando un carácter orgánico. Sin embargo, ellos notaron la presencia de otros elementos como Na, Mg, K, Ca, Cr, Fe, Al y Ni (color naranja), los cuales los asocian con material proveniente de meteoros cuando son medidos en la

estratosfera y de polvo mineral de desiertos cuando el aerosol es medido en la troposfera.

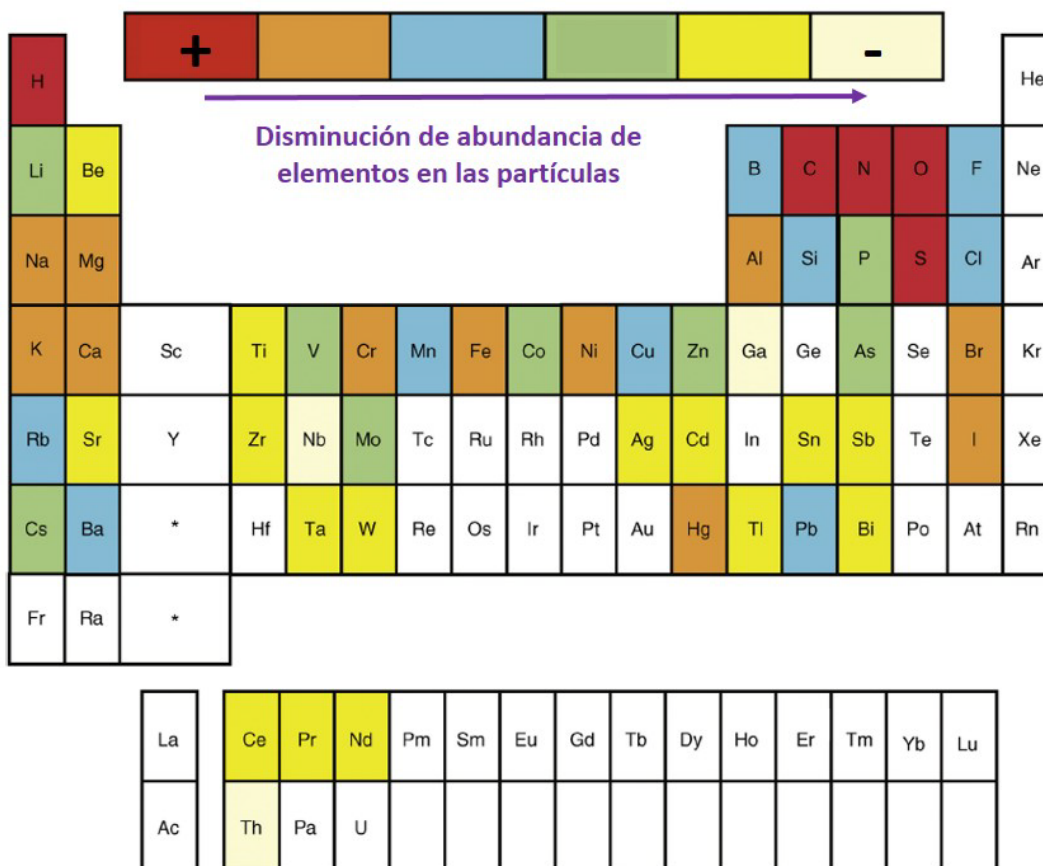


Figura 1.3. Elementos observados en partículas de aerosol a altitudes por encima de 5 km (Murphy et al., 1998).

Diversas técnicas e instrumentos han sido usadas para el análisis del aerosol atmosférico tales como microsonda electrónica (EMP, por sus siglas en inglés) (Armstrong et al., 1975; Liu et al., 2000), microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) (Kim et al., 1988; Laskin et al., 2001), fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés) (Hernández et al., 2016) y de reflexión

total (Schmeling et al., 2000), microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) (Pósfai et al.,1999), cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS, por sus siglas en inglés) (Graham et al., 2002), resonancia magnética nuclear de protón (¹HNMR, por sus siglas en inglés) (Suzuki et al., 2001) y espectrometría de masas para partículas de aerosol (AMS, por sus siglas en inglés) (Ng et al., 2010).

La mayor proporción de las partículas en la tropósfera están conformadas por sales inorgánicas, minerales y compuestos orgánicos y su detallada composición depende del tipo de fuentes de emisión (Kalberer, 2015). La composición típica para el aerosol de tipo continental urbano es carbono orgánico (alcanos, hidrocarburos poliaromáticos, ácidos grasos, ácidos carboxílicos, cetonas, alcoholes, esteres, peróxidos), carbono elemental (hollín), sulfatos, nitratos, amonio y metales (Liang et al., 2016; McMurry, 2015; Decesari et al., 2006; Pant & Harrison, 2012). Sin embargo, el 71 % de la tierra está representado por los océanos (Murray, 1992) y los principales constituyentes del agua del mar son resumidos por Jacobson (2005) en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Concentración y porcentaje en masa de los constituyentes del agua de mar. (Modificada. Jacobson, 2005).

| Constituyente | Concentración (mg/L) | Porcentaje de masa |
|----------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| Agua | 1000000 | 96.78 |
| Sodio | 10800 | 1.05 |

| | | |
|----------|-------|--------|
| Cloro | 19400 | 1.88 |
| Magnesio | 1290 | 0.125 |
| Azufre | 905 | 0.0876 |
| Calcio | 412 | 0.0398 |
| Potasio | 399 | 0.0386 |
| Carbono | 28 | 0.0027 |

O'Dowd et al. (1997) clasifican al aerosol marino en dos tipos, el primero *sal marina* producida por procesos mecánicos cuyas concentraciones son fuertemente dependientes de la velocidad del viento, y el segundo tipo son los sulfatos y especies orgánicas. Sin embargo, Fitzgerald (1991) también incluyó a los nitratos y propuso que el aerosol marino también es influenciado por polvo mineral, transportado de zonas áridas como desiertos hacia los océanos. Un precursor para la formación de los sulfatos en ambientes marinos es el dimetilsulfuro (DMS, por sus siglas en inglés), el cual es producido por el fitoplancton. La transferencia del DMS desde el mar a la atmósfera depende de la velocidad del viento y además de la diferencia de temperatura de estos dos medios (Andreae & Crutzen, 1997). Un precursor del DMS es el metanosulfonato (MSA, por sus siglas en inglés), un compuesto de origen natural que es producido por microorganismos marinos (Heintzenberg et al., 2000). En cuanto a las especies orgánicas, éstas son divididas en carbono orgánico particulado (POC, por sus siglas en inglés) que

incluye fitoplancton, zooplancton y bacterias (Quinn et al., 2015) y el carbono orgánico disuelto (DOC, por sus siglas en inglés) que consiste de partículas coloidales como vesículas, geles y virus que contienen polisacáridos, proteínas, ácidos nucleicos, y lípidos (Hansell et al., 2009).

1.2 . Efecto directo e indirecto del aerosol atmosférico

Las partículas de aerosol pueden tener dos efectos en el sistema climático, el efecto directo y el efecto indirecto. Boucher et al. (2013) en la figura 1.4 presentan la relación entre la antigua terminología (efectos directos, semi-directo, e indirecto) del cuarto informe de evaluación (AR4, por sus siglas en inglés) con la nueva terminología (forzamiento radiativo de las interacciones de aerosoles con las nubes (RFaci, por sus siglas en inglés) y forzamiento radiativo de las interacciones aerosol-radiación (RFari, por sus siglas en inglés) presentado en el quinto informe de evaluación (AR5, por sus siglas en inglés) del Panel Intergubernamental de Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés).

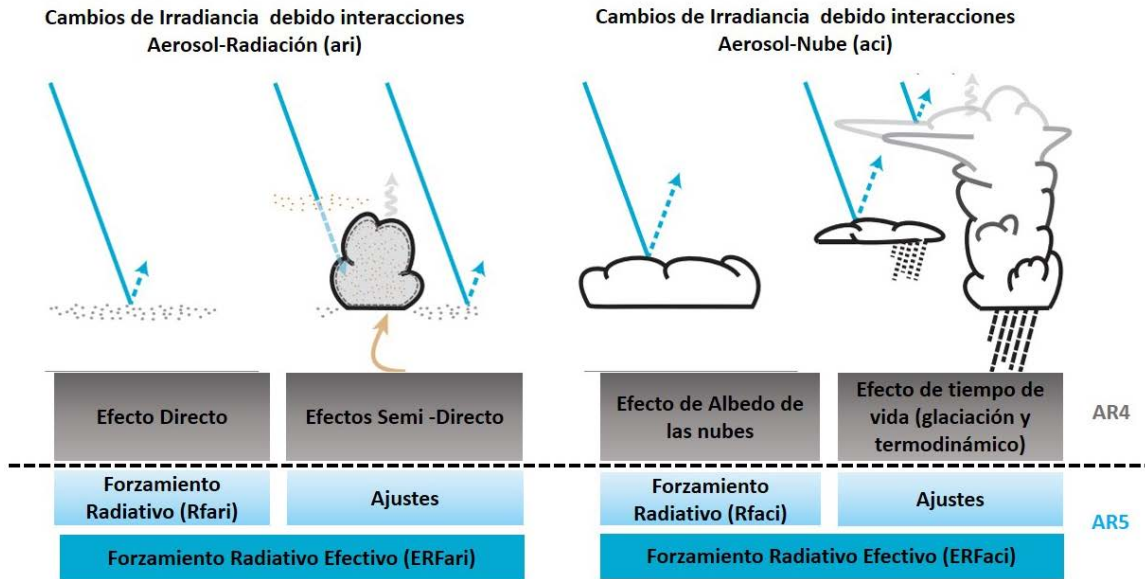
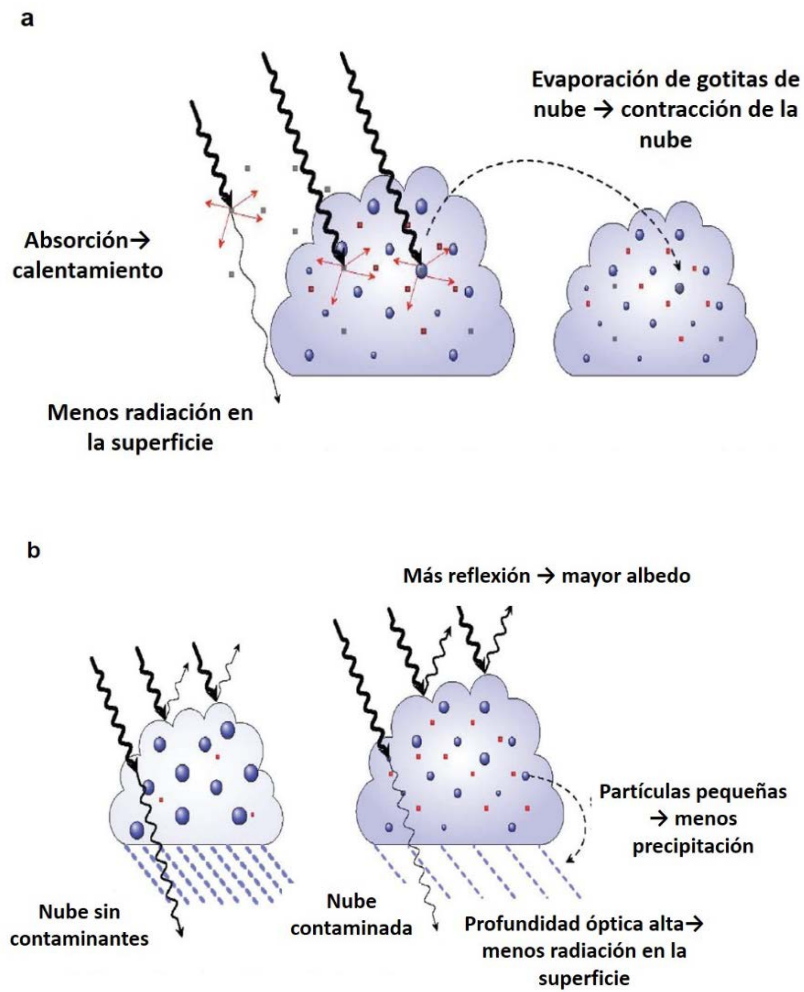


Figura 1.4. Esquema de las interacciones aerosol-radiación y aerosol-nube. (Modificada. Boucher et al., 2013).

i) **El efecto directo** es aquel relacionado con el balance radiativo de la tierra, donde la energía que proveniente tanto del sol como de la tierra puede ser directamente dispersada o absorbida por las partículas de aerosol (Ming et al., 2005). En la figura 1.4 (izquierda) se observan los procesos de interacción de la radiación (ya sea terrestre o solar) con el aerosol, cuando el aerosol dispersa la radiación puede causar un enfriamiento a nivel superficial, mientras que la absorción de dicha radiación por parte del aerosol pueden provocar un calentamiento local afectando la formación de la nube como se observa en la figura 1.5a. Penner et al. (2001), Ramanathan et al. (2001), y Hansen et al. (1997), aclaran que esto depende de la forma, el tamaño, y la composición química del aerosol.

ii) El efecto indirecto hace referencia a que las partículas de aerosol pueden servir como catalizadores en la formación de nubes, modificando sus propiedades microfísicas, su tiempo de vida, y su albedo (Lohmann et al., 2010). En el aerosol se puede encontrar dos subconjuntos, los núcleos de condensación de nube (CCN), partículas que catalizan la formación de las nubes cálidas y los núcleos de glaciación (INP) quienes catalizan la formación de hielo en las nubes frías o de fase mixta (Kanji et al., 2017). En la figura 1.5b se puede observar que, al tener mayor concentración de partículas de aerosol, se tendrá mayor concentración de gotitas de nube, las cuales también pueden reflejar la radiación solar (aumento del albedo de las nubes), ocasionando un enfriamiento a nivel superficial. Este proceso es llamado primer efecto indirecto o efecto Twomey (Twomey, 1997). Sin embargo, esta alta concentración de partículas de aerosol también puede ocasionar una competencia por la cantidad de agua presente en la nube, generando gotas de nube más pequeñas y por lo tanto la supresión de la precipitación e incrementando el tiempo de vida de la nube. A este proceso se lo conoce como el segundo efecto indirecto o efecto de tiempo de vida de la nube (figura 1.4, derecha y figura 1.5b) (Albrecht, 1989). Por último, en la figura 1.5c se muestra el efecto indirecto de glaciación el cual se refiere a que al existir un incremento en INPs habrá una formación de cristales de hielo más eficiente y un rápido crecimiento de cristales, los cuales alcanzarán un tamaño que les

permitirá precipitar (Lohmann, 2002) y el efecto termodinámico se refiere a que las gotas de nube más pequeñas generan un retraso en la congelación y por lo tanto, las nubes super enfriadas se extiendan a temperaturas más frías (Denman et al., 2007).



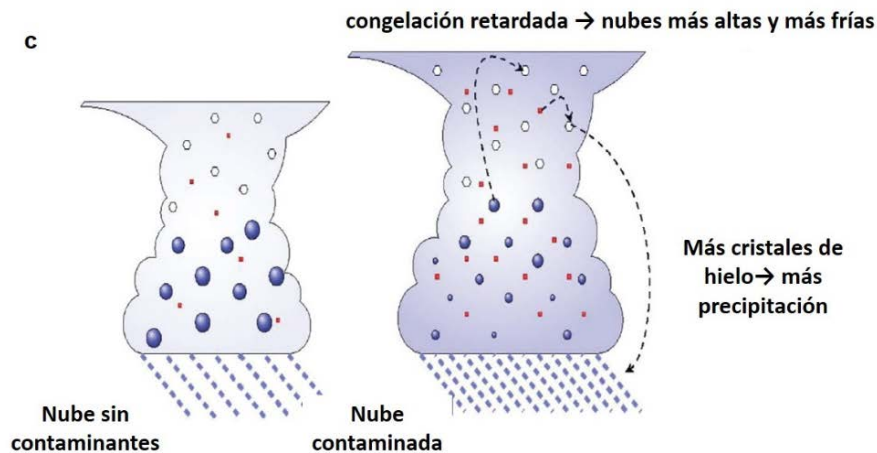


Figura 1.5. Esquema sobre los efectos del aerosol en el sistema climático (a) efecto semi-directo (b) efecto del albedo y efecto de tiempo de vida de la nube (c) efecto de glaciación y termodinámico (Modificada. Denman et al., 2007).

Por otra parte, en el AR5 (IPCC, 2013), se reportó que la mejor estimación de forzamiento radiativo (variación del flujo radiativo en la tropopausa, debida a una variación del causante externo del cambio climático) total por interacción aerosol-radiación es de -0.35 [-0.85 a $+0.15$] Wm^{-2} con un nivel de confianza alto y el cual es causado por diferentes tipos de partículas de aerosol como sulfatos, carbono negro, aerosol orgánico primario, quema de biomasa, aerosol orgánico secundario, nitratos, y polvo mineral. Sin embargo, en el mismo informe se presenta el forzamiento radiativo efectivo (forzamiento debido a la perturbación por un aerosol que comprende ajustes rápidos al cambio inicial en radiación), el cual es de -0.10 [-0.30 a $+0.10$] Wm^{-2} para la interacción aerosol-radiación y -0.45 [-1.20 a $+0.00$] Wm^{-2} para la interacción aerosol-nube. Como se puede observar en la figura 1.6, aunque el carbono negro presenta un forzamiento positivo indicando un calentamiento, ambas interacciones (aerosol-radiación y aerosol-nube)

contribuyen a un forzamiento radiativo negativo, traducándose en un enfriamiento a nivel superficial.

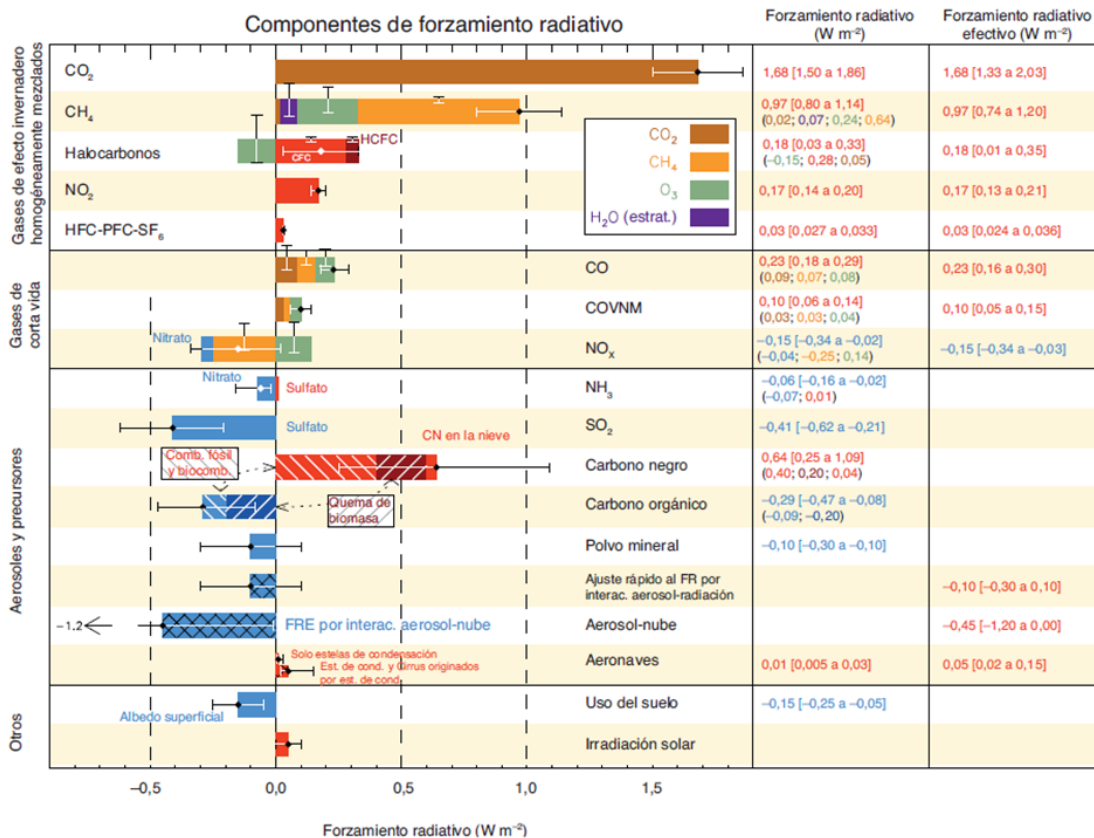


Figura 1.6. Forzamiento radiativo (FR) de cambio climático mostrado por los componentes emitidos de 1750 y 2011. Las barras horizontales indican la incertidumbre general y las verticales representan incertidumbre de componentes individuales (IPCC, 2013).

1.3 Nubes

Las nubes están formadas por gotas de agua o cristales de hielo suspendido en la atmósfera. Son de gran importancia porque como se mencionó anteriormente influyen en el balance radiativo, en el ciclo hidrológico, ayudan en la remoción de

material particulado presente en la atmósfera, y proveen un medio para que ocurran reacciones químicas (Lohmann et al., 2016).

1.3.1 Clasificación de las nubes

De acuerdo al nuevo atlas internacional de las nubes, la Organización Meteorológica Mundial (OMM) ha identificado 10 géneros de nubes, las cuales son clasificadas en tres niveles de acuerdo a la posición altitudinal tal como se muestra en la figura 1.7. Para la región tropical las nubes altas están ubicadas a más de 6 km, las nubes medias de 2 a 6 km y las nubes bajas desde la superficie de la tierra hasta los 2 km (OMM, 2017).

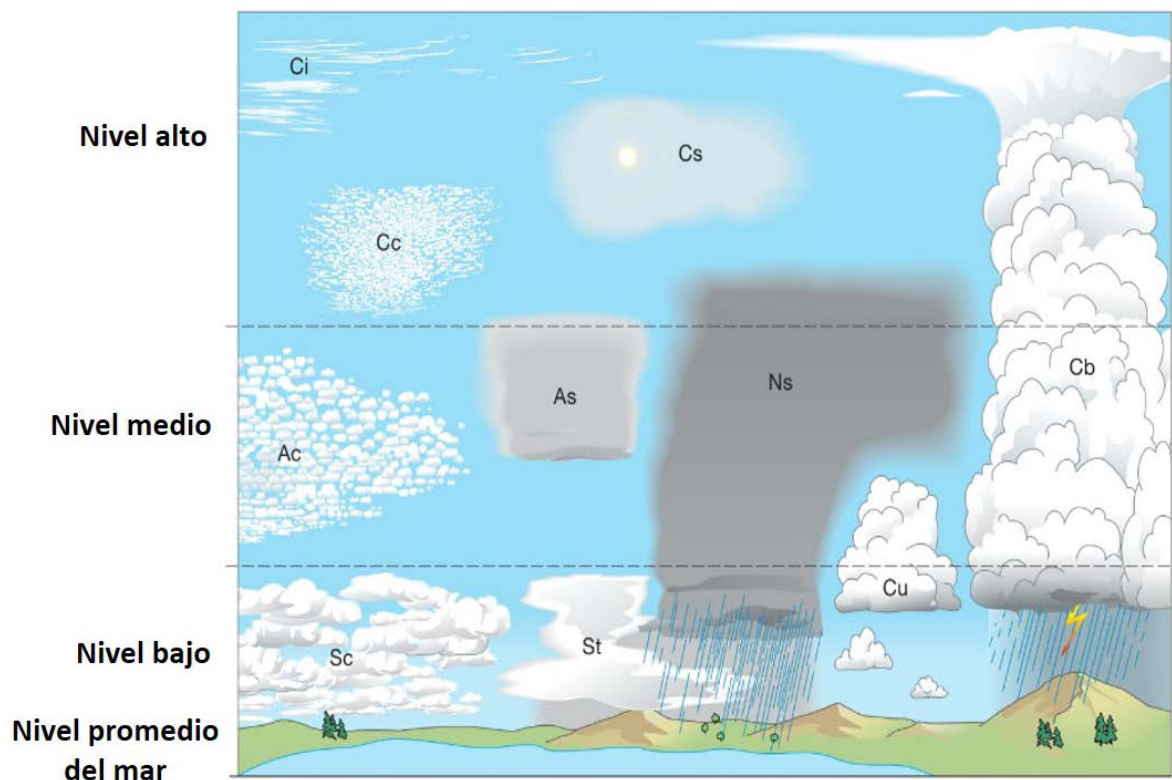


Figura 1.7. Clasificación según la posición altitudinal. Nubes altas: cirrus (Ci), cirrostratus (Cs) y cirrocumulus (Cc). Nubes medias: altocumulus (Ac), altostratus (As) y nimbostratus (Ns). Nubes bajas: stratus (St), stratocumulus (Sc), cumulus (Cu) y cumulonimbus (Cb) (Modificada. OMM, 2017).

De acuerdo a la composición, también se pueden encontrar nubes cálidas, compuestas esencialmente de gotas de agua líquida, nubes de fase mixta, compuestas por la mezcla de gotas de agua líquida y cristales de hielo, y nubes frías, conformadas únicamente por cristales de hielo (Heymsfield, 1993). La lluvia fría, es aquella precipitación que es producida por nubes frías o nubes de fase mixta. Se ha encontrado que este tipo de lluvia domina en la Zona de Convergencia Intertropical (ITCZ, por sus siglas en inglés) y sobre todo en los continentes (Mülmenstädt et al., 2015). Dado que en los trópicos existen pocos estudios sobre la formación de nubes mixtas, la presente tesis se enfoca en el estudio de este tipo de nubes.

Los cristales de hielo que influyen en la lluvia fría pueden formarse a través de dos caminos, el primero puede ser la *nucleación homogénea*, la cual ocurre a temperaturas menores a $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ y humedad relativa respecto al hielo (RHi, por sus siglas en inglés) mayor a 140 %; la segunda, es la *nucleación heterogénea* donde el proceso puede ocurrir a temperaturas cercanas a 0°C y RHi menores a 140 %. Estas condiciones termodinámicas se deben a la presencia de partículas de aerosol que actúan como INPs (Kanji et al., 2017).

1.4 Núcleos de glaciación

Los INPs se definen como partículas parcial o totalmente sólidas que funcionan como catalizadores en el proceso de nucleación del hielo. Estas partículas se encargan de disminuir la barrera energética para la formación del embrión de

hielo, lo cual hace que comience nuclear a temperaturas superiores a $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ y supersaturaciones respecto al hielo inferiores a 140 % (Mason et al., 2015).

La superficie de los INPs puede funcionar como una semilla donde moléculas de vapor de agua o agua líquida se unen y forman agregados dando lugar a cristales de hielo (Schrod et al., 2017). No todas las partículas de aerosol pueden comportarse como INPs y su concentración depende del lugar y de la temporada del año (Spracklen et al., 2010). Por ejemplo, en el aire urbano se tiene una concentración total de partículas de aerosol del orden de 10^8 L^{-1} ; sin embargo, solo una partícula de toda esta concentración (i.e., 10^8 L^{-1}) tienen la capacidad de actuar como INP a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Wallance & Hobbs, 2006).

Características como tamaño, composición química, insolubilidad, higroscopicidad, poseer una estructura cristalina similar al hielo (hexagonal), o la presencia de sitios activos son de gran importancia y podrían influir en la eficiencia de un INP (Hasenkopf et al., 2016; Vali et al., 2015; Pruppacher & Klett, 1997). Sin embargo, en el campo experimental no son criterios absolutos, ya que algunas partículas han mostrado habilidad para nuclear hielo sin cumplir los requisitos propuestos. Por ejemplo, Wagner et al. (2011) realizó experimentos con una emulsión de ácido oxálico (compuesto ternario formado por ácido oxálico dihidratado y cloruro de sodio NaCl/OA/H₂O) el cual mostró habilidad de nucleación por el modo de inmersión. Murray et al. (2010) llevaron a cabo estudios de nucleación heterogénea con partículas de aerosol vidriosas (glassy) las cuales son soluciones acuosas ricas en materia orgánica. Por otra parte, Welti et al. (2009) realizaron pruebas de nucleación por depósito con muestras de polvo mineral como

montmorillonita, caolinita, illita y polvo del desierto de Arizona (ATD, por sus siglas en inglés) con diferentes tamaños de partículas (100, 200, 400 y 800 nm). Sus resultados muestran la dependencia de tamaño, ya que las partículas de polvo mineral con tamaños de 800 nm mostraron mejor eficiencia de nucleación dado que requirieron RH_i más bajas para activarse en comparación con las partículas más pequeñas.

Los sitios activos son cavidades, grietas, imperfecciones, defectos de superficie o sitios hidrofílicos, los cuales ayudan en el proceso de activación de las partículas nucleadoras de hielo (Fletcher, 1969). Kanji & Abbatt (2010) y Archuleta et al. (2005) afirman que hay una relación entre los sitios activos y el tamaño de las partículas, ya que partículas de polvo mineral con gran tamaño (diámetro > 200 nm) proporcionan un mayor número de sitios activos y esto se ve reflejado en la eficiencia del INP. Los sitios activos han sido estudiados en feldespatos por Kiselev et al. (2016) y en arcillas por Marcolli (2014).

Adicionalmente, los sitios activos están relacionados con la composición química, ya que deben existir ciertos compuestos presentes en las partículas los cuales promuevan la nucleación de hielo, y esto solo puede ocurrir cuando existan enlaces con las moléculas de agua. Por ejemplo, la presencia de grupos hidroxilos en los minerales de arcilla de aluminosilicato (Freedman, 2015) o también presentes en la caolinita (Cox et al., 2013), pueden formar enlaces de hidrógeno. Como eficientes INP han sido identificadas las bacterias, entre ellas la *Pseudomonas syringae*, a la cual se le atribuye que su sitio activo son las proteínas presentes en su membrana, proteínas que son claves en el enlace con las

moléculas de agua (Wolber et al., 1986). Además, microorganismos de origen marino como *Thalassiosira pseudonana*, fueron identificados como material biológico que se comporta como eficientes INPs (Knopf et al., 2010; Wilson et al., 2015), así como también, especies de *Nannochloris atomus* reportadas por Alpert et al. (2011) de las cuales se hablará más adelante.

1.5 Mecanismos de nucleación heterogénea del hielo

La nucleación es un proceso en el cual hay una transición de fase, donde un cluster termodinámicamente estable se forma y crece a partir de un ambiente metaestable (Lohmann et al., 2016). Los cristales de hielo formados por nucleación heterogénea pueden ser obtenidos por diferentes mecanismos los cuales están representados en la figura 1.8.

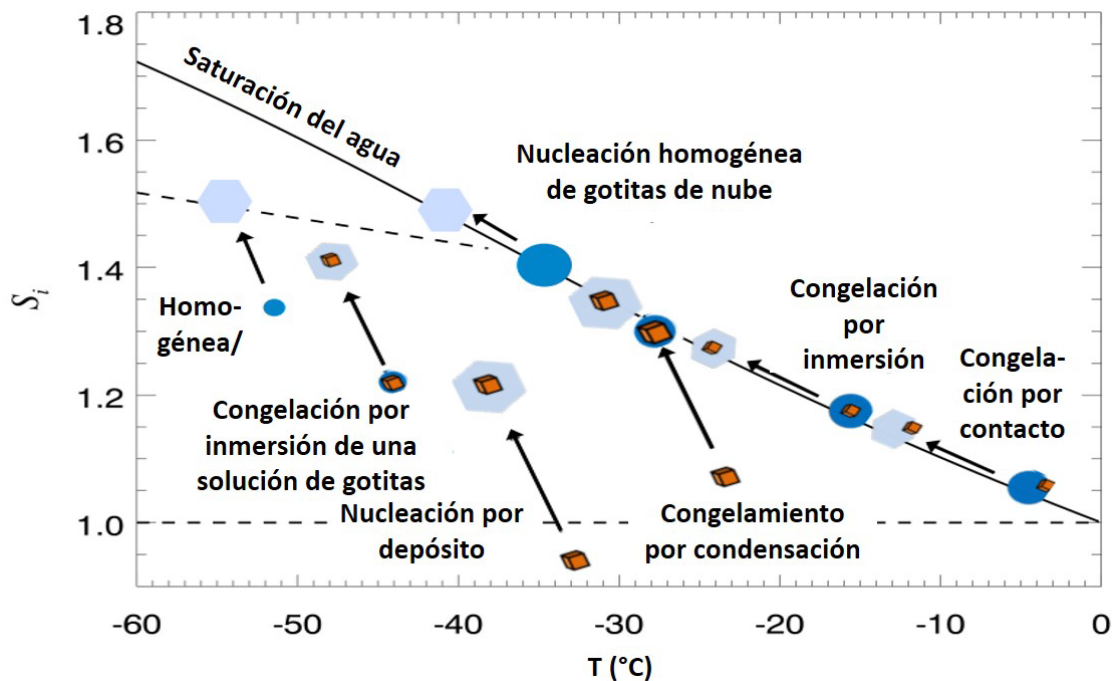


Figura 1.8. Representación esquemática de los modos de nucleación de hielo (Modificada. Hoose & Möhler, 2012).

1.5.1 Nucleación por depósito

Este proceso ocurre cuando el vapor de agua se deposita sobre el INP formando la fase de hielo. La nucleación por depósito suele ocurrir a temperaturas muy bajas tal como se observa en la figura 1.8. Ejemplos de este tipo de nucleación es mostrado por Knopf & Koop (2006) cuando trabajaron con polvo de Arizona (ATD) puro y cubierto con H_2SO_4 . Aunque, en ambos casos las temperaturas de nucleación encontradas estuvieron por debajo de $-33.15\text{ }^{\circ}C$, las humedades relativas de algunas partículas fueron más bajas (105 – 110 % respecto al hielo) que la requerida para una nucleación homogénea ($\sim 140\%$), indicando que un subconjunto del ATD son partículas ineficientes por este modo de nucleación. Los autores atribuyen este comportamiento a la variada composición mineral del ATD. Otro estudio donde se observó una tendencia similar (disminución de humedad relativa) fue el realizado por Kanji et al. (2008), donde se estudiaron diferentes muestras como ATD, caolinita, montmorillonita, sílice y sílice recubierta con octano y ácido oxálico dihidratado. Los autores encontraron que la temperatura de congelamiento para la sílice fue de $-40.15\text{ }^{\circ}C$, pero el rango de RH_i fue de 100-130 %, siendo las más bajas para las muestras “puras” y las mayores para las muestras cubiertas con los compuestos orgánicos.

1.5.2 Congelamiento por Condensación

Vali et al. (2015) lo definieron como el congelamiento iniciado simultáneamente a la formación del líquido sobre un CCN a temperaturas superfrías. En este proceso

el vapor de agua se condensa en el INP e inmediatamente se congela formando el embrión de hielo, como se observa en la figura 1.8. Aunque los autores ponen en duda su existencia debido a la falta de evidencia experimental.

Diehl et al. (2001) experimentó con cuatro clases de polen (polen de Abedul, de pino, de roble, y de césped) para saber si estos se comportaban como INPs. El experimento fue realizado por condensación y por depósito; sin embargo, los resultados mostraron que estas partículas fueron solo activos por el primer método mostrando una temperatura de activación a $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Welti et al. (2014) sometieron partículas de caolinitas de diferentes tamaños (200, 400 y 800 nm) a temperaturas entre -55.15 y $-15.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ y RH_i entre 100 % y 180 % con el objetivo de identificar a qué condiciones estas partículas nucleaban el hielo por diferentes mecanismos (inmersión, depósito, y condensación). De los resultados obtenidos observaron que el mecanismo más eficaz que siguieron estas partículas de caolinita fue por condensación.

1.5.3 Congelamiento por Contacto

Describe la formación de hielo a partir de la colisión entre una gota superenfriada y una partícula seca que ingresa desde el exterior, donde el embrión se forma en una triple interfase aire-líquido-partícula (Ladino et al., 2013). Hoffmann et al. (2013) utilizó partículas minerales de illita y encontraron que la temperatura a la cual se producía el congelamiento por contacto dependía del tamaño de la partícula de illita. Esto indica que la probabilidad de este congelamiento es proporcional al área superficial del INP, desechando el concepto de que la

nucleación se da en sitios específicos de contacto entre la gota y la partícula. En trabajos más recientes, Niehaus & Cantrell, (2015) muestran que el congelamiento por contacto se puede dar con sustancias solubles (en este caso sales delicuescentes) las cuales al impactarse con las gotas superenfriadas deben tener un tamaño apropiado ($d > 25\text{-}250\ \mu\text{m}$), ya que en el momento en que sucede el choque, las partículas introducen una energía mecánica al líquido metaestable y por lo tanto desencadenan la nucleación por contacto.

1.5.4 Congelamiento por Inmersión

Proceso en el cual el INP está dentro de un cuerpo líquido (solución acuosa o gota de agua). Primero se produce una condensación sobre la partícula formando una gota y quedando dicha partícula inmersa en ésta a temperaturas superiores a 0 °C. A medida que la temperatura comienza a disminuir se puede dar el congelamiento si las condiciones termodinámicas están dadas para que el INP actúe como catalizador (Kanji et al., 2017).

En análisis de congelamiento por inmersión, varios instrumentos como la Técnica de Placa Fría, Calorímetro de Barrido Diferencial (DSC, por sus siglas en inglés), Túnel de Viento, Cámara de enfriamiento en modo inmersión (IMCA, por sus siglas en inglés) y Simulador de Interacción aerosol-nube Leipzig (LACIS, por sus siglas en inglés) han sido utilizados (Ladino et al., 2013). También se han realizado diferentes experimentos utilizando gran variedad de partículas. Broadley et al. (2012) trabajó con NX-IIIita la cual mostró habilidad de nucleación a $-27\ \text{°C}$; Pummer et al. (2012) trabajaron con polen de coníferas y el rango en el cual

nucleaban era de -13.15 a -18.15 °C; mientras que Niemand et al. (2012) realizaron experimentos con diferentes polvos minerales como polvo asiático (AD, por sus siglas en inglés), polvo del desierto del Sahara (SH, por sus siglas en inglés), polvo de las Islas Canarias (CID, por sus siglas en inglés), polvo de Israel (ID, por sus siglas en inglés), y ATD encontrando que el rango de nucleación variaba entre -12 a -28 °C (según el material usado). Se observó que los polvos de SH e ID presentaban potenciales INPs. Alpert et al. (2011) experimentaron con organismos marinos como el *Nannochloris atomus* y la *Emiliana Huxleyi* (fitoplancton) inmersos en gotas de NaCl, donde la mejor capacidad para nuclear por inmersión fue reportada por la *N. atomus* ya que se obtuvieron temperaturas de nucleación mayores a -13.15 °C para los diversos experimentos realizados.

En la figura 1.9, Murray et al. (2012) proporcionan un resumen en el cual comparan diferentes muestras utilizadas en experimentos de nucleación por inmersión donde se puede apreciar que la mejor capacidad para nuclear hielo la presentan las bacterias ya que sus temperaturas de congelamiento son cercanas a 0 °C.

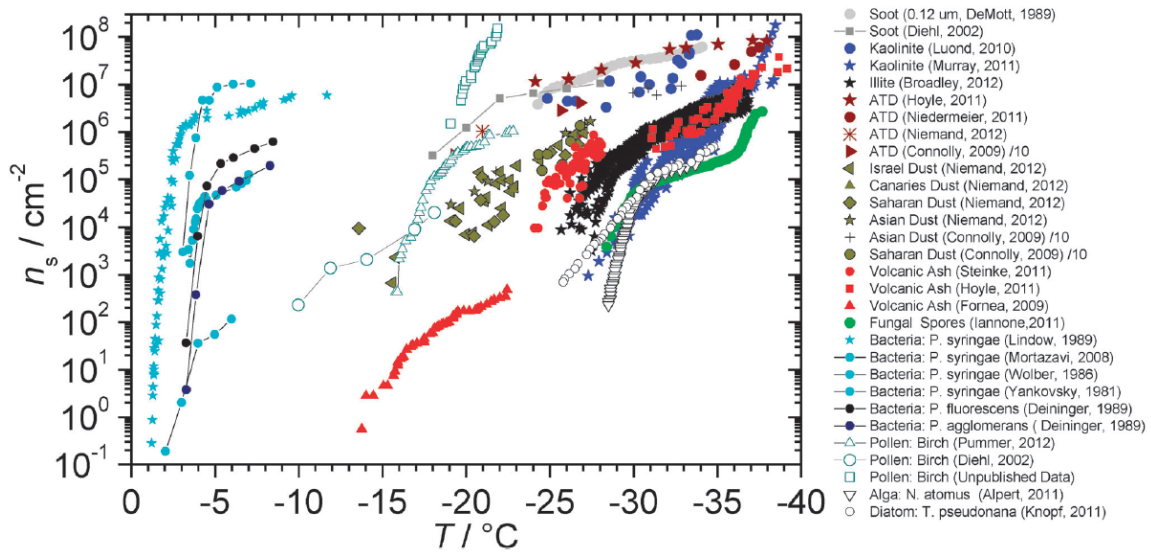


Figura 1.9. Comparación de diferentes materiales que pueden actuar como INPs por el mecanismo de inmersión (Murray et al., 2012).

Aunque el congelamiento por contacto e inmersión son los más eficientes debido a que suceden a temperaturas más altas que -25°C (figura 1.8), los estudios de la nucleación por contacto están limitados debido a que este mecanismo solo ha sido comprobado en experimentos de laboratorio ya que las eficiencias de colisión entre gotas de nube y partículas de aerosol en la atmósfera son altamente inciertas (Ladino et al., 2013).

En el presente estudio el mecanismo por el cual se estudiarán las partículas aerosol, en los alrededores de Sisal, para actuar como INPs será por el modo de inmersión. Este mecanismo ha sido referenciado como el más eficiente para la formación de hielo en nubes mixtas (Murray et al., 2012).

1.6 Núcleos de glaciación de origen marino

En la atmósfera, además de tener partículas inorgánicas, también se pueden encontrar partículas de origen biológico como fibras de pelo, fragmentos de piel, fragmentos de plantas, polen, esporas, bacterias, algas, hongos, virus, y cristales de proteínas (Jaenicke, 2005), donde una fuente importante de algunos de estas partículas son los océanos. Un pionero en hablar acerca del aerosol marino fue Blanchard (1964) cuando planteó que del mar provenía materia orgánica, la cual fue capturada en unos alambres de platino en la primavera de 1963 en la costa de Hawái. Él planteó que esta materia era emitida a la atmósfera a través del rompimiento de burbujas.

1.6.1 Proceso de rompimiento de burbujas (sea spray)

Entre la atmósfera y el océano se forma una capa que es llamada microcapa superficial del océano (SML, por sus siglas en inglés). Esta microcapa ésta enriquecida en compuestos orgánicos, fitoplancton, bacterias, y material biológico los cuales son una fuente potencial de INPs (Mason et al., 2015). Mediante el proceso de oleaje se forman unas burbujas de aire dentro del océano, las cuales ascienden a la superficie por diferencias de presión. Durante el ascenso a la superficie del océano, a las burbujas se les va adhiriendo material orgánico el cual se concentra o enriquece en la superficie del océano o en la SML y cuando las burbujas salen a la atmósfera se rompen, generando partículas de aerosol, los cuales son de gran importancia en la formación de nubes de hielo y de fase mixta

debido a la presencia de INPs (Burrows et al., 2013; DeMott et al., 2010) (ver figura 1.10).

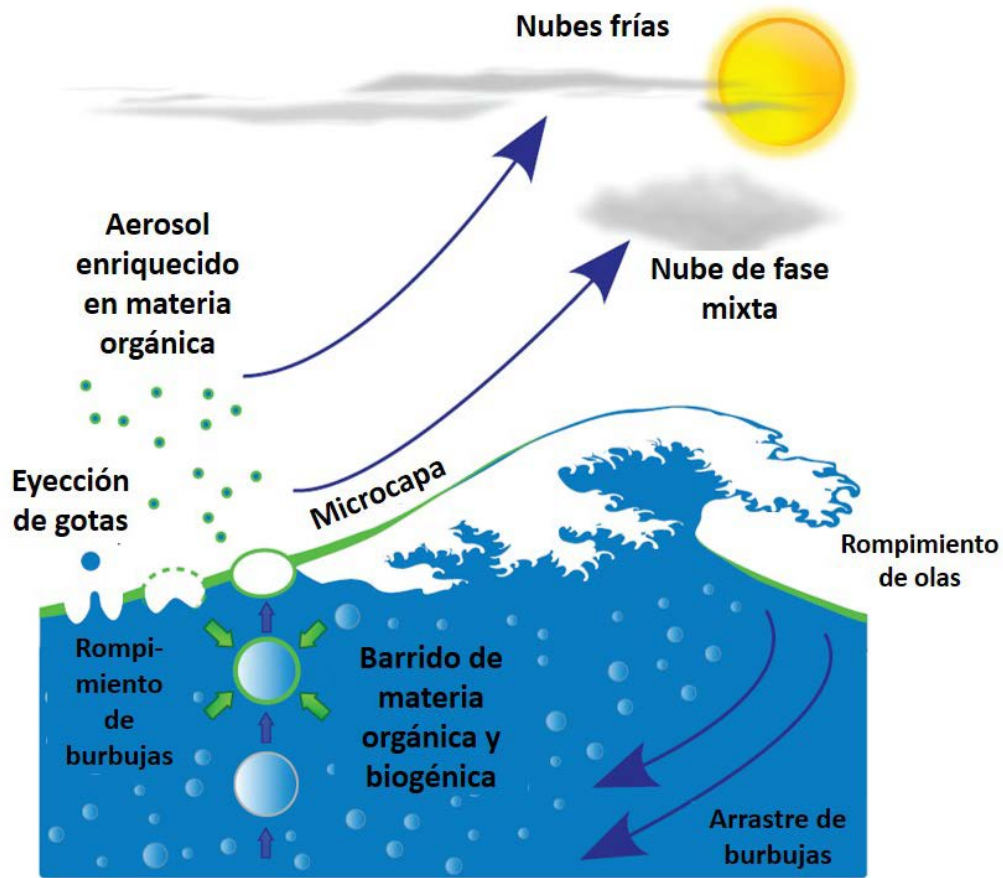


Figura 1.10 Diagrama que representa la formación de partículas de aerosol de la microcapa superficial del océano a través del spray marino (Modificada. Wilson et al., 2015).

Schnell & Vali (1975) tras analizar muestras de la Cuenca de Bedford en la Costa Atlántica canadiense y utilizando la técnica de congelación de gota (método de inmersión), observaron que la concentración de INPs era similar a muestras colectadas en las Nassau, Bahamas (abril), Vancouver (enero) y Huntington, California (junio). Sin embargo, las muestras de Bedford congelaban a $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$,

haciéndolas mejores nucleadoras de hielo respecto a los otros estudios. Después de someterse a agitación y filtración, su temperatura de congelamiento aumentó (-4.5°C), atribuyendo la eficiencia de nucleación al fitoplancton. Esto sugiere que partículas de origen biológico y marino muestran gran capacidad para comportarse como INPs.

El estudio de Rosinki et al. (1987) fue realizado en el Pacífico ecuatorial durante el periodo de afloramiento del fitoplancton. Ellos encontraron que las partículas colectadas de origen marino iniciaban la nucleación a -4°C (su concentración fue de $40 \pm 5 \text{ L}^{-1}$). Además, el tamaño de las partículas variaba entre 0.1 y 0.3 μm . Por último, al realizar un análisis de composición química elemental encontraron elementos como Na, Cl, Si, P, S, Mg, Al, K, Ca, siendo los cuatro primeros los de mayor concentración. Adicionalmente, los autores encontraron que las partículas colectadas estaban cubiertas por iones sulfato los cuales eran muy importantes en el mecanismo de nucleación ya que ayudaban en la activación de éstas.

Más tarde, Rosinski et al. (1988) realizaron una investigación acerca de partículas de aerosol que nucleaban hielo en el Golfo de México durante los meses de julio y agosto. Los investigadores reportaron que una baja concentración de partículas de origen marino cuyo diámetro está entre 0.1-0.4 μm nucleaban a -4 °C. Además, descubrieron que este aerosol estaba conformado por partículas mixtas, las cuales poseían una matriz orgánica o inorgánica. Al comparar el análisis elemental del aerosol colectado en el Golfo de México con el Océano Pacífico, encontraron que el silicio, hierro, azufre, aluminio y potasio fueron los elementos de mayor concentración. Por último, al observar que la composición química, la

concentración de partículas orgánicas y elementos traza como cromo, manganeso, níquel y cobre variaba con el tiempo de muestreo, ellos concluyen que la actividad biogénica no es igual en todo el Golfo de México.

Por otra parte, O'Dowd et al. (2004) se centraron en estudiar la contribución de materia orgánica en el aerosol marino. En muestras tomadas al Norte del Océano Atlántico, se pudo observar diferencias muy marcadas para dos temporadas: *invierno*, donde hay baja actividad biológica (LBA, por sus siglas en inglés, figura 1.11a) y en *primavera-otoño* donde hay alta actividad biológica (HBA, por sus siglas en inglés, figura 1.11b). En el periodo LBA, observaron que la sal marina (sea-salt) dominaba y las partículas pertenecían al modo de acumulación donde el tamaño se encuentra entre 0.125-0.5 μm , mientras que en el período HBA se ve una disminución de la sal marina y un aumento de amonio, sulfato, nitrato, carbono orgánico soluble en agua (WSOC, por sus siglas en inglés), carbono orgánico insoluble en agua (WIOC, por sus siglas en inglés) y carbono negro. Parte de estas partículas orgánicas se encuentran en el modo Aitken (0.06-0.125 μm) y otra parte en el modo de acumulación. Por último, para evaluar el impacto del aerosol orgánico de fuentes marinas en la microfísica de nubes, utilizaron el modelo de gota de nube (Cloud droplet model) con el cual encontraron que este tipo de aerosol aumentaba la concentración del número de gotas de nube, y por lo tanto modificarían el albedo y el tiempo de vida de las nubes.

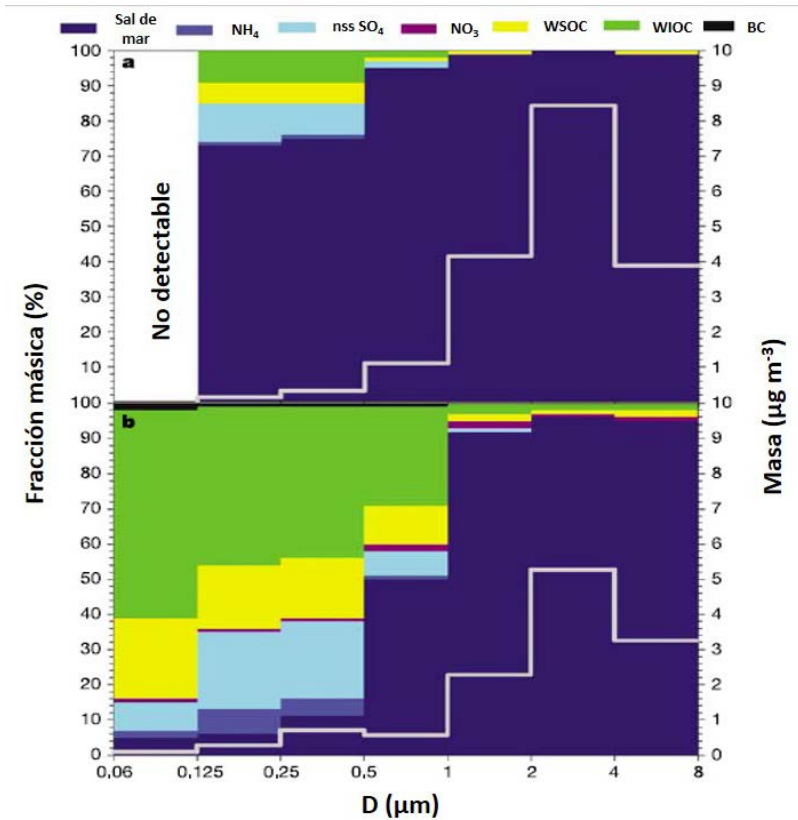


Figura 1.11. Composición química del aerosol marino (Modificada. O'Dowd et al., 2004).

En el 2008, Alvain y colaboradores, realizaron un análisis mensual de los grupos de fitoplancton más dominantes a escala global usando sensores remotos, para lo cual se utilizó un método llamado *Phytoplankton Spectrale Satellitaires* (PHYSAT por sus siglas en francés) con el que identificaron grupos como *Nanoecaryotes*, *Prochlorococcus*, *Synechococcus*, *diatomeas*, y *Phaeocystis-like* en los océanos Antártico, Atlántico Norte, y Pacífico ecuatorial. Los datos satelitales fueron tomados desde 1998 a 2006. Los resultados mostraron que los grupos más abundantes fueron los *Nanoecaryotes* los cuales están presentes a latitudes altas y medias, durante todo el año. Los *Synechococcus* y *Prochlorococcus* prevalecen en aguas tropicales, contribuyendo los primeros en un 15 % y los segundos en 10

% a la biomasa global. Por último, están las *diatomeas* y *Phaescystis-like* las cuales dependen de la temporada de florecimiento y por lo general abundan en el hemisferio sur durante los meses de noviembre a febrero cuando estas aguas son ricas en nutrientes y hierro.

En el océano las especies de diatomeas, algas microscópicas presentes en el fitoplancton pueden actuar como INP. Knopf et al. (2010) trataron a la *Thalassiosira pseudonana*, una diatomea la cual nucleó hielo a temperaturas alrededor de $-23.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (modo de inmersión), $\text{RHi} > 90\%$. Esta actividad observada se le atribuye a la pared celular que posee dicha alga. Su efectividad fue afectada, tras realizar experimentos en los cuales se disolvía la *Thalassiosira pseudonana* en una solución acuosa de NaCl.

Wilson et al. (2015) tomaron muestras de la SML y aguas sub-superficiales (SSW, por sus siglas en inglés) en el Ártico, Atlántico Norte, y Pacífico Norte. Después de calentar las muestras por encima de 100°C observaron que la capacidad de nuclear se redujo, indicando presencia de material biológico. También, realizaron filtraciones de muestras de SML, encontrando que partículas con tamaños entre 0.2 y $0.02\ \mu\text{m}$ pueden nuclear hielo. Sus resultados mostraron que la nucleación de hielo se llevaba a temperaturas más altas que las requeridas para la nucleación homogénea y que las muestras de SML eran mejores nucleadoras que las muestras de SSW ya que estas estaban enriquecidas en material orgánico (fitoplancton o sus exudados). Después de realizar microscopia de rayos X de transmisión, encontraron que la *T. pseudonana* era responsable de esta

efectividad, al igual que los exudados de diatomeas ya que nucleaban a temperaturas entre - 9 y - 13 °C.

Posteriormente, DeMott et al. (2016) realizaron una comparación de la concentración de INP encontrados en trabajo de campo en diferentes lugares marinos y en el laboratorio. Para coleccionar el aerosol en el laboratorio se diseñó un sistema que le permite reproducir el proceso de rompimiento de burbujas. Los resultados muestran que las altas concentraciones de INPs estaban relacionadas con partículas cuya distribución de tamaño era del modo de acumulación. De igual manera, los autores confirmaron que un fuerte aumento de INP en las emisiones de spray marino está asociado con las floraciones de fitoplancton.

En este orden de ideas, un experimento similar fue realizado por Rastelli et al. (2017), quienes simularon el sistema de rompimiento de burbujas para producir aerosol marino primario con muestras tomadas de aguas del Océano Atlántico Nor-oriental a 400 Km de la costa de Irlanda. En dichas muestras se encontraron carbohidratos, proteínas, lípidos, ADN extracelular (producido por lisis o ruptura de virus, células procariotas y eucariotas), virus y células procariotas. Como se puede ver en la figura 1.12 (izquierda), en partículas de aerosol con diámetros $d < 1.2 \mu\text{m}$ los compuestos mayoritarios fueron los lípidos. Por otro lado, en aquellas partículas $d > 1.2 \mu\text{m}$ el más abundante fue ADN extracelular, seguido por los carbohidratos. De igual manera, como se puede ver a la derecha de la figura 1.12, los virus fueron los dominantes en ambos tamaños de partículas. Con lo anterior, los autores confirmaron la presencia de restos celulares, exudados, materiales

coloidales, y otros compuestos orgánicos de origen fitoplanctónico presentes en el aerosol colectado y generado en el laboratorio.

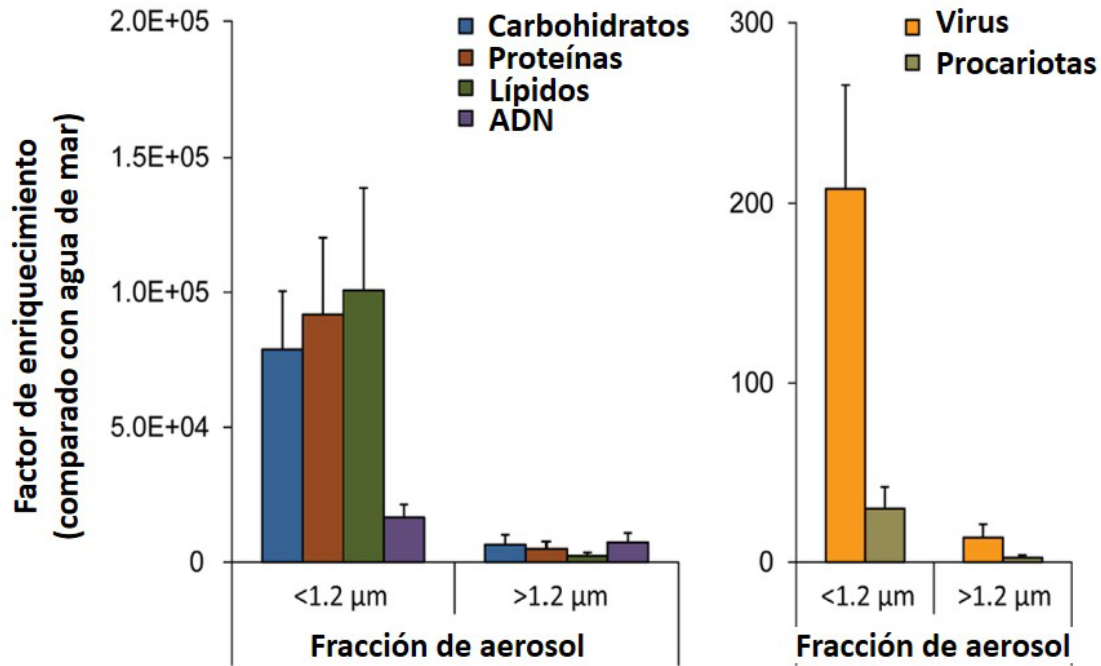


Figura 1.12. Enriquecimiento en materia orgánica y microbios en muestras de aerosol provenientes de agua de mar (Modificada. Rastelli, 2017).

Por último, Welti et al. (2018), realizaron mediciones desde el 2009 al 2013 en Cabo Verde un conjunto de islas ubicadas al occidente de la costa de África, una zona subtropical en el Atlántico. Mediante el uso del Muestreador de Filtro Digital (DHA-80, por sus siglas en inglés) y del Espectrómetro para la Cámara de Núcleos de Hielo (SPIN, por sus siglas en inglés) encontraron que los INPs colectados nucleaban desde $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$; sin embargo, su concentración era muy baja para esta temperatura. En general, la concentración típica de INPs en Cabo Verde varía dentro de dos órdenes de magnitud, además al observar que la concentración de

INPs iba aumentando exponencialmente al disminuir la temperatura indicaron que los núcleos de glaciación poseen diferentes propiedades como tamaño, composición y sitios activos. En cuanto a la composición química, los investigadores identificaron iones como Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, también carbono orgánico y carbono elemental. De acuerdo a esta información, aunque ellos no identificaron exactamente la fuente de los INPs, concluyen que estos provienen de polvo mineral y partículas biológicas advectadas de fuentes marítimas y desiertos.

1.7 Hipótesis

El aerosol marino colectado durante la temporada de invierno 2017 y verano 2018 en Sisal, Yucatán presentan variaciones en su composición química y por lo tanto la capacidad de nucleación de los INPs presentes en este aerosol es diferente.

1.8 Objetivos

1.8.1 General

Cuantificar y caracterizar el aerosol marino colectado en Sisal, Yucatán para las temporadas de verano 2018 e invierno 2017 e inferir su potencial influencia en los patrones de precipitación regionales.

1.8.2 Específicos

1. Caracterizar el aerosol marino colectado en la Península de Yucatán mediante espectroscopia de fluorescencia de rayos X y cromatografía de intercambio iónico.
2. Medir las concentraciones de INPs en función de tamaño y temperatura mediante la técnica de DFT (droplet freezing technique) y el modo de nucleación por inmersión.
3. Analizar los datos obtenidos de los contadores de partículas obtenidos para las dos temporadas y relacionarlos con la concentración de INPs.
4. Identificar las partículas biológicas colectadas en las dos temporadas.

2 Capítulo II Metodología

2.1 Descripción del lugar de muestreo

2.1.1 Coordenadas geográficas y límites.

Los equipos de muestreo fueron instalados en la azotea del Instituto de Ingeniería de la Unidad Académica de la Universidad Nacional Autónoma de México, ubicada en Sisal (Figura 2.1), la cual está localizada en el estado de Yucatán (21°16'45" Norte y 90°04'84" Oeste). Sisal está ubicado a 49 km de la ciudad de Mérida, ciudad capital con 777,615 habitantes (Instituto Nacional de Estadística y Geografía. INEGI, 2010), delimita al norte con el Golfo de México, al sur con la Ciénega los Ejidos de Sisal y de Hunucmá y la reserva estatal "Ciénegas y Manglares de la costa norte de Yucatán", al oeste con la Reserva Estatal El Palmar y al este con el puerto de Chuburna (Santoyo, 2017). Adicionalmente, a 41 km de Sisal se encuentra el Puerto de Progreso, lugar que se dedica a turismo, actividades portuarias, actividades industriales, agricultura, pesca, explotación de recursos naturales, y minerales (Vásquez et al., 2009)

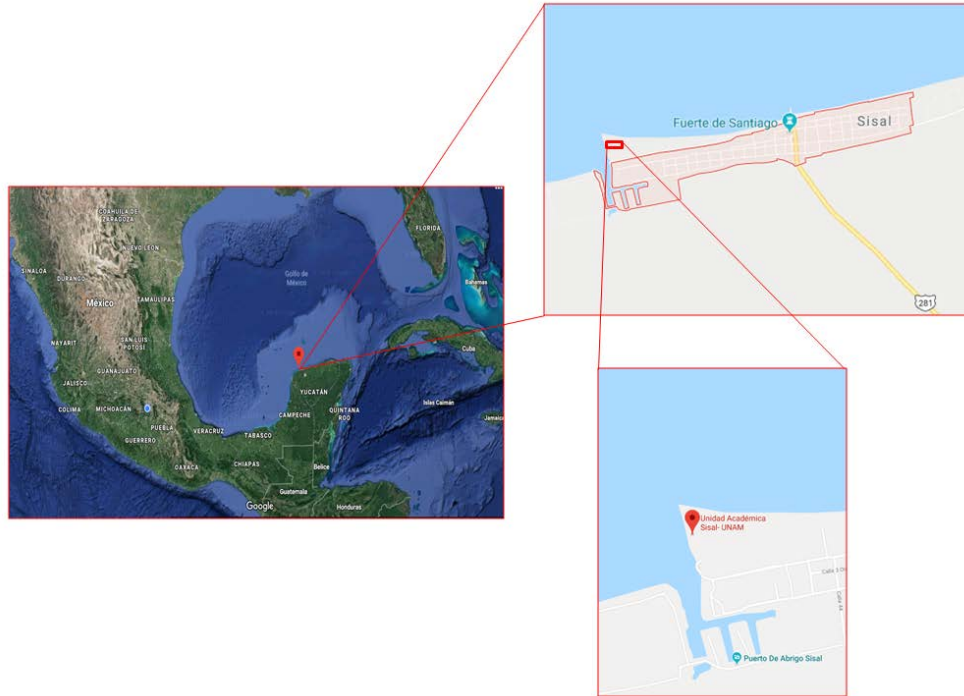


Figura 2.1. Localización del sitio de muestreo, Unidad Académica de la Universidad Nacional Autónoma de México (Google maps).

2.1.2 Descripción del paisaje de Sisal

Sisal presenta cinco paisajes naturales: *llanura litoral* que alberga el arrecife de Sisal, el arrecife Madagascar y el arrecife Serpiente, los cuales presentan 33 especies de coral y vida marina (Zarco et al., 2013). También posee *playas* formada por arena fina y almacenamiento de conchas. Las corrientes marinas tienen dirección hacia el oeste con una velocidad de 0.93 Km/h y posee olas con alturas que se encuentran entre 30.5 y 91.4 cm (1 a 3 pies) (DIGAOHM). Durante el año se presentan fenómenos como la “marea roja”, la cual es percibida como un cambio de color azul a rojizo en el mar, debido a la proliferación de algas, microorganismos unicelulares como los dinoflagelados los cuales pueden

sintetizan biotoxinas afectando a peces y pulpos. De igual manera, es evidente la presencia de sargazo después de la llegada de un frente frío y la existencia de la duna, que es la vegetación que crece en la playa, las cuales sirven como hábitat de insectos, mamíferos y aves (Santoyo, 2017). Otro paisaje son los **cuerpos lagunares y ciénagas con manglares**. Debido a que la Península de Yucatán no posee ríos, el agua se filtra a través de grietas formando cenotes o cuerpos lagunares. “La ciénaga” es una laguna formada del flujo de agua dulce y en sus alrededores crecen “los petenes”, que es vegetación arbórea alta y es hogar de reptiles, peces, invertebrados, anfibios, mamíferos y diferentes aves residentes y migratorias que pueden ser acuáticas o terrestres. El cuarto paisaje natural presente en Sisal es **la sabana y selva baja inundable** que son pastos bajos que ocupan suelos arcillosos. Por último, en Sisal se encuentra **la selva mediana**, que consiste de vegetación conformada por selva baja caducifolia y por selva mediana subperenifolia (Santoyo, 2017). Lo antedecrito demuestra que Sisal presenta gran diversidad tanto de flora, como fauna.

2.1.3 Demografía de Sisal

Según el censo del 2010 realizado por el INEGI, Sisal cuenta con 1837 habitantes de los cuales 940 eran hombres y 897 eran mujeres. Sin embargo, de acuerdo al censo realizado por el Centro de Salud de Sisal en el 2015 el número de habitantes disminuyó a 1577, distribuidos en 854 hombres y 723 mujeres (Santoyo, 2017). Los pobladores por lo general habitan casas de uno o dos niveles, no hay actividad industrial en la zona y la principal actividad económica es la pesca.

2.1.4 Climatología de Sisal

Se describe al clima de Sisal como cálido semi-seco. Por lo general, la temperatura varía entre 20 y 34 °C. En sisal se reconocen dos estaciones **temporada de lluvias** que inician aproximadamente desde el mes de mayo y terminan en octubre, es la temporada más nublada del año. **La temporada de secas** comprenden el período de noviembre hasta abril como se muestra en la figura 2.2 (Santoyo, 2017).

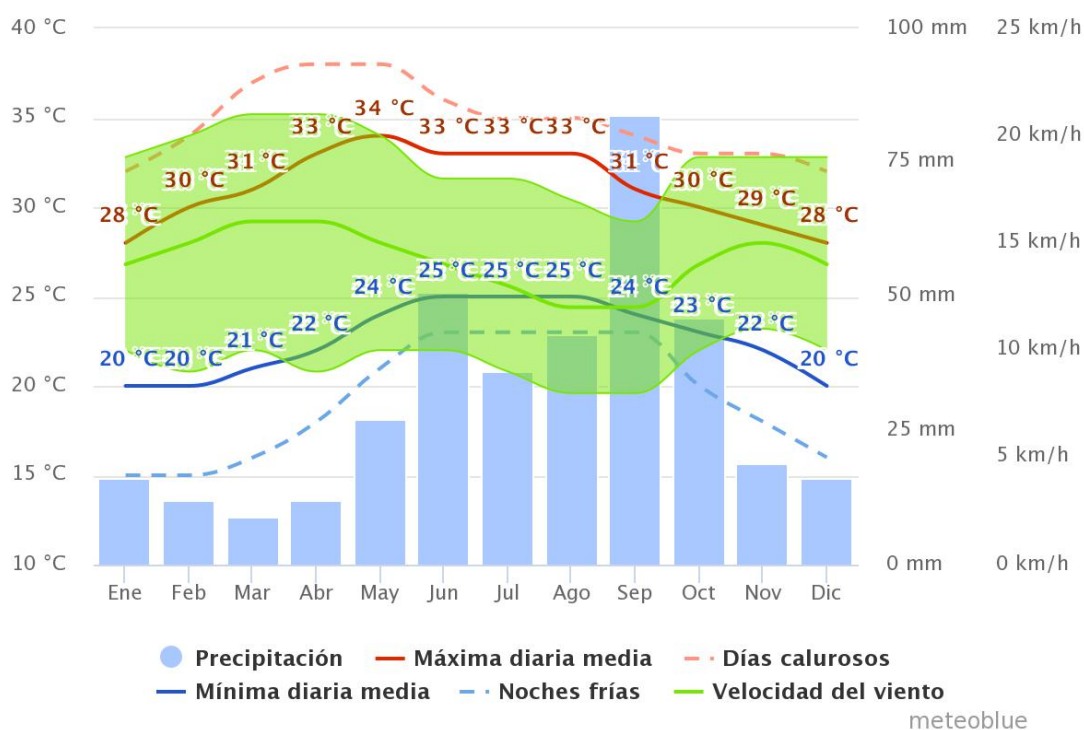


Figura 2.2. Diagrama climático basado en 30 años de simulaciones de modelos meteorológicos por hora. La línea roja continua muestra la temperatura máxima de un día por cada mes. La línea azul, temperatura mínima. Las líneas rojas y azules discontinuas muestran la media del día más caliente y noche más fría de cada mes. Las barras azules muestran la precipitación en mm y en color verde se representa la velocidad de viento (Meteoblue, 2019).

Por lo general, la Península de Yucatán es influenciada por los vientos Alisios que provienen del Este, Nornordeste (NNE) a Sudsudeste (SSE) con velocidades de 10 y 15 km/h y soplan con dirección nordeste (NE) sureste (SO) que lleva consigo gran cantidad de humedad (DIGAOHM; Santoyo, 2017). A finales de abril se presenta “la turbonada”, un fenómeno hidrometeorológico que consiste del choque de dos masas de aire, viento frío del norte con viento caliente del sur. Para los meses de septiembre y octubre se han registrado vientos superiores a 120 km/h con presencia de huracanes. En la tabla 2.1 se resume la variedad climática de Sisal a lo largo del año.

Tabla 2.1. Concentración y porcentaje en masa de los constituyentes del agua de mar (Modificada. Santoyo, 2017).

| Mes | Temporada/clima/tiempo | | |
|----------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| Enero | Posibles lluvias | Vientos moderados estables | Frentes fríos (Nortes más largos) |
| Febrero | Secas | | |
| Marzo | | | |
| Abril | Fin de los Nortes | | |
| Mayo | Resaca* | | |
| | Fin de la sequia | Turbonada de mayo | |
| | Inicio de lluvias | | |
| Junio | 1° lluvia segura | Inicio de Huracanes | |
| Julio | Lluvias | | Vientos alisios NE-SO |
| | | | Ciclones Tropicales o |

| Mes | Temporada/clima/tiempo | | |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------|
| Agosto | Lluvias intensas | | Huracanes |
| Septiembre | | | Intensos Huracanes |
| Octubre | Lluvias | Vientos superiores a 120 Km/h | Intensos Huracanes |
| | | | |
| Noviembre | Posibles lluvias | Vientos del oeste | Norte |
| | | Vientos Noroeste | Fuertes Nortes |
| Diciembre | | | |

*Resaca, cambios en los vientos de manera brusca y gradual

Como se puede observar en la figura 2.3, alrededor del sitio de muestreo está el océano, la reserva estatal el Palmar, dunas¹, edificios de la UNAM y el caserío ubicado cerca del muelle (aprox. 1.5 km). Además, de acuerdo a la información anterior se puede observar que la influencia de aerosol antropogénico es mínima, lo que es útil para esta investigación puesto que se requiere coleccionar aerosol de origen natural, en especial el emitido por el océano. Otro punto muy importante, es que Sisal se encuentra en un lugar estratégico, dado que alrededor de los meses de julio y agosto llegan masas de aire a la península de Yucatán, las cuales

¹ Dunas: Vegetación que crece a lo largo de la costa, considerada una halófito porque esta presente en suelos con alto contenido de sales solubles (Durán, 2010)

proviene del desierto del Sahara, África (Prospero et al., 2014), pudiendo traer consigo INPs (Hoose and Möhler, 2012; Das et al., 2013).



Figura 2.3. Alrededores del sitio de muestreo. Unidad Académica de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Puesto que se quiere hacer una comparación del aerosol marino durante dos temporadas del año para evaluar la variación en la composición y la eficiencia de los núcleos de glaciación capturados, se realizaron dos muestreos, los que se clasificaron como invierno-2017 (21 de enero al 2 de febrero del 2017) y verano-2018 (03 de julio al 16 de julio del 2018).

2.2 Toma de muestras y datos

El trabajo de investigación consistió de dos etapas, en la primera se desarrolló el **trabajo de campo**, donde en el sitio de muestreo, se utilizaron equipos como el Contador de Partículas por condensación (CPC) y Lasair II 310A para contabilizar la concentración de partículas de aerosol que llegaron a Sisal. De igual manera, se utilizó el MiniVol™ TAS (Tactical Air Sampler), con el cual se colectaron muestras de aerosol para su posterior análisis por espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF) y cromatografía de intercambio iónico (IC). Para determinar la concentración de INPs se colectaron partículas de aerosol con la ayuda del MOUDI y finalmente, para coleccionar aerosol de tipo biológico se utilizó un bioimpactador.

La segunda etapa radicó en realizar el **trabajo de laboratorio**, en el cual se realizó la construcción del equipo para determinar la concentración de los INPs por la técnica de congelación de gota (DFT). Así mismo, se realizaron los análisis de las muestras por XRF e IC. Cabe aclarar que también se hizo uso de otras herramientas como las corridas de retrotrayectorias y datos obtenidos de las estaciones meteorológicas.

2.2.1 Colección de datos

Contador de partículas por condensación (CPC)

Es un contador de partículas totales de aerosol modelo 3010 (TSI), el cual mide aquellas partículas de aerosol mayores a $0.03 \mu\text{m}$ con un flujo de 1 L/min. Este equipo solo fue usado en la temporada de invierno-2017, funcionando las 24

horas/día durante toda la campaña. Los datos se reportan en número de partículas/cm³ cada segundo (figura 2.4a).

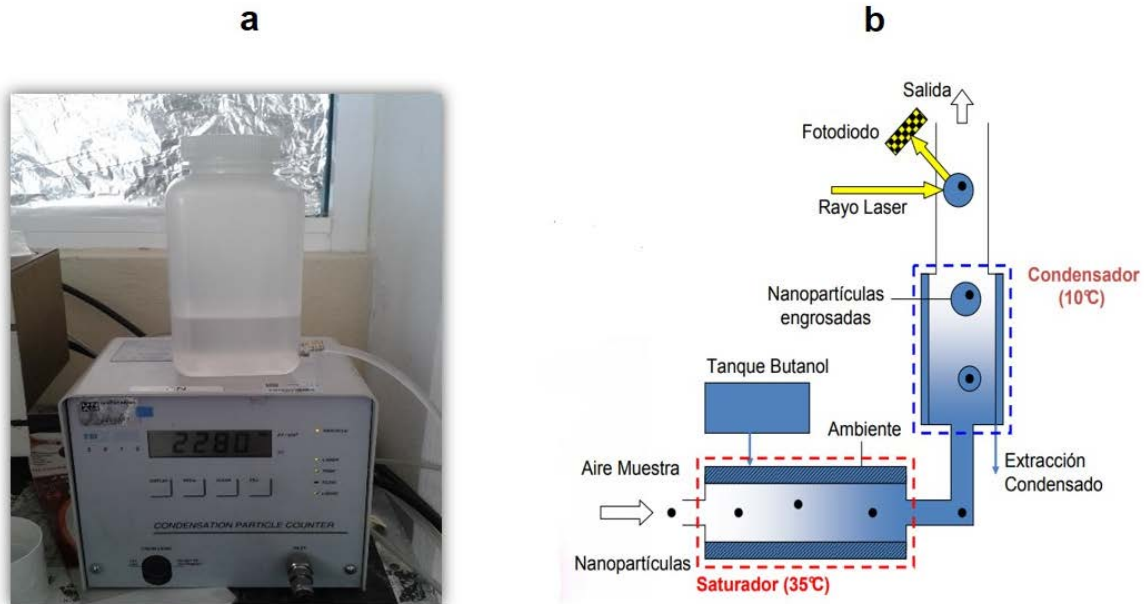


Figura 2.4. (a) Fotografía del CPC y (b) esquema del funcionamiento del CPC (Modificada. Manual de operación CPC model 5.401 y 5.403 Grimm).

Descripción del principio físico del CPC

El equipo consta de un sistema de entrada, por el cual pasa el aire con las partículas ambientales y llegan a la cámara de saturación, la que contiene vapor de *n*-buntanol y donde experimentan temperaturas del orden de 35 °C. El butanol se mezcla con el flujo de aire entrante y a continuación, son dirigidas al condensador que se encuentra a una temperatura de 10 °C con la ayuda de una bomba termoeléctrica de enfriamiento. En esta parte, debido a que existe una supersaturación del alcohol, las partículas aumentan su tamaño por condensación del butanol en ellas. Inmediatamente, las gotas de aerosol son dirigidas a la

cámara de detección, donde un rayo láser incide sobre ellas y posteriormente se produce la dispersión de esta luz, la cual es dirigida por los colimadores hasta llegar al fotodetector, dispositivo que cuantifica la radiación óptica convirtiéndola en pulsos eléctricos para finalmente transformarlos en concentración a través de un microprocesador (figura 2.4b). (Condensation Particle Counter, Manual de operación. Modelo 3010, TSI Inc.; Sem, 2002)

Lasair II 310A PMS

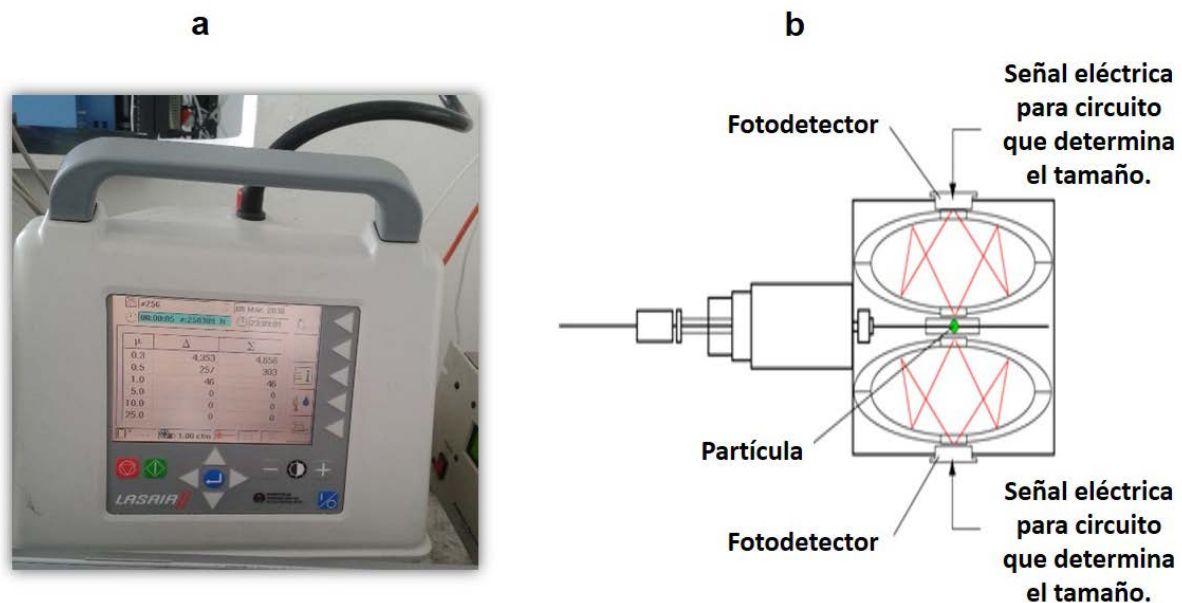


Figura 2.5. (a) Fotografía del Lasair II 320A PMS y (b) esquema del funcionamiento de un contador óptico de partículas (Modificada. Humphries, A, 2010).

El LasAir es un contador de partículas de aerosol óptico portable y diseñado para cuantificar la concentración de partículas de aerosol en función de su tamaño (figura 2.5a). En la tabla 2.2 se enlistan los rangos de tamaños para cada canal a un flujo de 28.3 L/min. La concentración es reportada en número de partículas/m³

cada 11 segundos. El equipo fue usado durante las dos temporadas, las 24 horas/día.

Tabla 2.2. Rango de tamaño de las partículas medidas por el Lasair II 310A.

| Rango de tamaño de partículas (μm) |
|-------------------------------------------------|
| 0.3-0.5 |
| 0.5-1 |
| 1-5 |
| 5-10 |
| 10-25 |
| > 25 |

Descripción del principio físico del contador de partículas óptico

El Lasair posee una bomba de succión con la cual extrae muestras de aire de la atmósfera. La muestra es introducida a una cámara de análisis en la cual es irradiada por un haz de luz proveniente de un diodo láser. Las partículas que son incididas con esta luz, la dispersan en diferentes direcciones, pero con la ayuda de una serie de espejos, la luz dispersada es redirigida al fotodetector, el cual la convierte en un pulso eléctrico. La altura de la señal corresponde a un determinado tamaño de partículas y el número de pulsos son equivalentes a su concentración (figura 2.5b) (Humphries, 2010).

Los datos obtenidos por los dos contadores de partículas fueron registrados en un sistema de adquisición de datos con la ayuda de un programa escrito en LabView.

Estaciones meteorológicas

Los datos meteorológicos para la temporada de invierno-2017 fueron proporcionados por una estación meteorológica Davis, Vantage PRO2 ubicada en la Unidad Académica de Sisal, UNAM y para la temporada de verano-2018 fueron proporcionados por la estación meteorológica de la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA) Sisal ubicada a ocho metros sobre el nivel del mar (m.s.n.m) en el Instituto de Ingeniería de la Unidad Académica de Sisal, UNAM (coordenadas 21.1645° N, 90.0484° W).

Las variables que se midieron fueron temperatura, humedad relativa, velocidad y dirección del viento cada hora.

Retrotrayectorias de masas de aire

Las retrotrayectorias de las masas de aire fueron calculadas para un período que abarca entre tres y trece días utilizando el modelo Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT), proporcionado por la NOAA. Para obtener las imágenes en el HYSPLIT se usó la base de datos Global Data Assimilation System (GDAS) 0.5 grados para 0, 250 y 500 metros de altura sobre el nivel del suelo.

2.2.2 Colección de muestras

Como el tamaño del aerosol varía desde unos pocos nanómetros hasta unos cuantos micrómetros, es necesario el uso de ciertos equipos especializados para la captura de estas partículas. Por tal motivo, en el presente numeral se describirán las condiciones y los dispositivos que se utilizaron para la colección del aerosol marino en Sisal, Yucatán.

MiniVol

Es un muestreador de material particulado de PM₁₀ y PM_{2.5}, portátil, de la marca Airmetrics (Minivol, 2018). El minivol fue ubicado aproximadamente a tres metros de la superficie de la azotea del instituto de Ingeniería (figura 2.6). Las partículas de aerosol se colectaron en filtros de teflón de 47 mm de la marca Pall. El equipo cuenta con una bomba que succiona aire con un flujo de 4.5 L/min, haciendo que el aerosol quede impactado sobre los respectivos filtros. El minivol solo fue usado para la temporada de verano-2018. Las muestras se colectaron por 48 horas desde el 03 al 9 julio y desde el 11 al 16 de julio se colectaron cada 24 horas. Una vez terminado el tiempo de muestreo, los filtros retirados se colocaron en una caja Petri de 60 mm sellada con parafilm y guardados en el refrigerador a 4 °C. Posteriormente, se realizó el análisis químico del aerosol colectado en los filtros por espectroscopia de fluorescencia de rayos x y cromatografía de intercambio iónico.



Figura 2.6. (a) Montaje del minivol para la toma de muestras verano-2018. (b) Parte trasera y parte frontal del minivol.

Bio-Impactador

El bioimpactador utilizado es el QuickTake30 Sample Pump Standard Biostage que consta de una sola etapa de la marca *SKC*. Posee un cono de entrada y la etapa posee 400 orificios por los cuales cruzan los microorganismos hasta el medio de cultivo. Este equipo fue utilizado para muestrear hongos y bacterias presentes en la atmósfera, los cuales fueron impactados en la superficie de los medios ya que el equipo cuenta con una bomba que tiene un flujo de 26 L/min. Como se muestra en la figura 2.7, el impactador fue localizado a un metro de altura aproximadamente para la temporada de verano y a unos 50 cm del suelo para la temporada de invierno. El tiempo de muestreo fue de cinco minutos por cada medio (BioStage Single-stage Impactor, SKC Inc).



Figura 2.7. QuickTake30 Sample Pump Standard Biostage. (a) Muestreo invierno-2017, (b) verano- 2018.

Para la temporada de invierno-2017 se utilizaron dos medios de cultivo, el agar de soya y tripticaseína (TSA) con 100 g/L de cicloheximida (para evitar el crecimiento de hongos) para el crecimiento de bacterias (Sigma Aldrich) y el agar de extracto de Malta (EMA) para el crecimiento de hongos. Se muestreó por cinco minutos con dos bioimpactadores encendidos al mismo tiempo (figura 2.7a). Posteriormente, se incubaron a temperatura ambiente y el conteo de bacterias se realizó a las 24 y 48 horas después de la incubación y el de hongos se realizó a las 48 y 72 horas (aproximadamente 37 °C). Al finalizar el período de incubación cada caja Petri se selló con parafilm, se almacenó en un refrigerador a 4 °C para su posterior traslado al laboratorio de microbiología del Centro de Ciencias de la Atmósfera, donde se realizó el aislamiento e identificación. Para la temporada de verano-2018 (figura 2.7b), se utilizaron cuatro medios TSA, EMA, agar de glucosa-levadura-maltosa (GYM) para actinobacterias terrestres y GYM mas sales marinas

(GYM*) para actinobacterias de origen marino. Los muestreos se realizaron, a las 4, 6, y 8 am. El tiempo requerido fue de cinco minutos por cada medio. Seguido de esto, se incubaron y se contaron como en la temporada de invierno-2017, excepto los medios de GYM, ya que se contaron después a las 48, 72 y 96 horas de incubación. Por último, estos se almacenaron a temperatura ambiente hasta su respectivo transporte.

En la parte superior de la figura 2.8 se muestran algunos microorganismos durante el periodo del conteo y en la parte inferior algunos hongos aislados de la temporada de verano-2018.

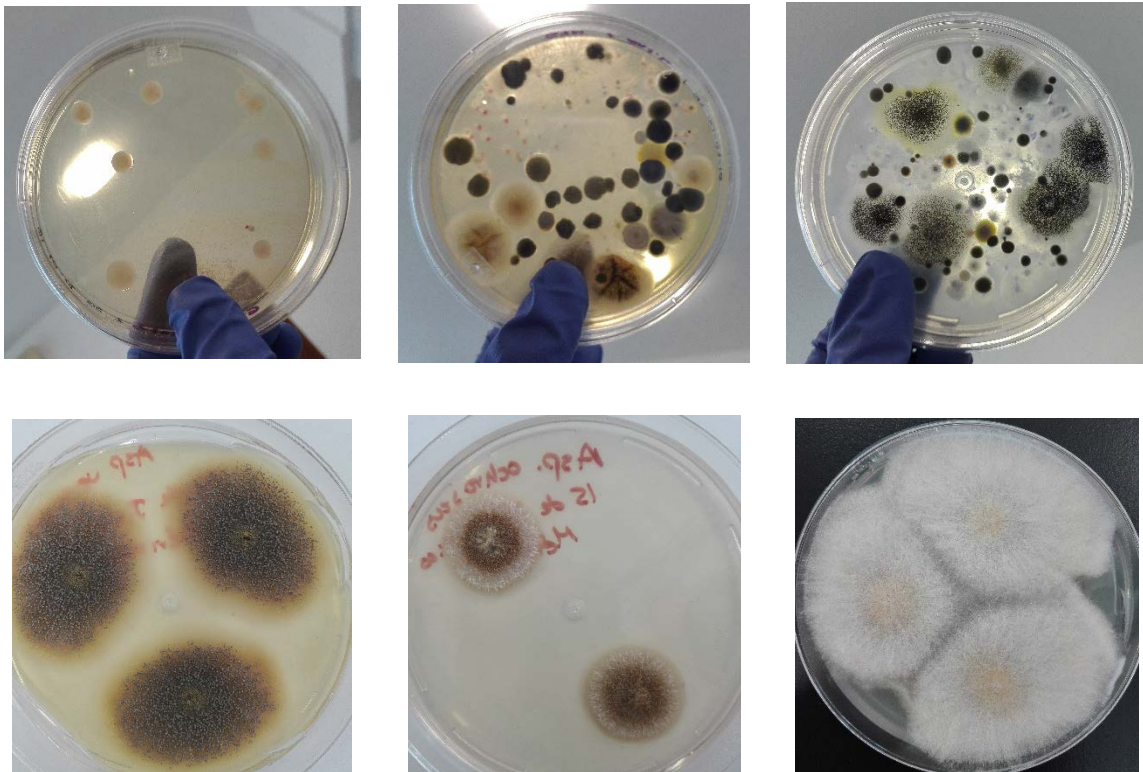


Figura 2.8. Imágenes de microorganismos colectados en verano-2018.

Impactador de cascada MOUDI

Descripción del equipo

El MOUDI es un impactador en cascada, modelo 100R que consta de 8 etapas y con la ayuda de una bomba de vacío extrae aire de la atmósfera. Este equipo colecta partículas por impactación inercial separándolas de acuerdo a su diámetro aerodinámico y de manera uniforme debido a su rotación (figura 2.9a). Cada etapa contiene micro-orificios, los cuales direccionan las partículas colectadas. Además, en la etapa se encuentra el plato de impactación que es donde se colocan los sustratos. En los sustratos se ubica el filtro colector de muestra (Siliconized Glass Square Cover Slides, Hampton Research, HR3-215, 22 mm) (figura 2.9b y 2.9c). (Marple et al., 1991; Mason et al., 2015).





Figura 2.9. (a) MOUDI (b) Partes del MOUDI (c) filtro con muestra (d) filtros almacenados.

Mason et al. (2015) diseñaron los holders (figura 21b), dispositivos de acero inoxidable, útiles para mantener fijo al filtro y con una configuración óptima para coleccionar de manera uniforme las partículas.

Tabla 2.3. Tamaños nominales y número de orificios en un MOUDI de 8 etapas (Modificada. Marple et al., 1991).

| Etapa | Tamaño nominal (μm) | Número de orificios |
|-------|-------------------------------------|------------------------|
| 1 | > 10 | 3 |
| 2 | 5.60-10 | 10 |
| 3 | 3.20-5.6 | 10 |
| 4 | 1.80-3.20 | 20 |

| | | |
|---|-----------|-----|
| 5 | 1.0-1.80 | 40 |
| 6 | 0.56-1.0 | 80 |
| 7 | 0.32-0.56 | 900 |
| 8 | 0.18-0.32 | 900 |

Principio de operación del MOUDI

Como se observa en la figura 2.10, el aire cargado de partículas entra por la parte superior del MOUDI, choca sobre el plato de impactación donde aquellas partículas que tengan un diámetro mayor que el tamaño del corte nominal (tabla 2.3) de la etapa serán colectadas en el filtro que esta sobre el plato de impactación, debido a que no pueden seguir las líneas de flujo. Las partículas más pequeñas que tienen poca inercia seguirán estas líneas y pasarán a la siguiente etapa, la cual posee orificios más pequeños. Al seguir avanzando en las etapas del MOUDI, los orificios son cada vez menores y, por lo tanto, las partículas se van separando y depositando por diferencia de tamaño. El depósito uniforme es alcanzado por el uso de múltiples orificios en cada etapa y la rotación del plato de impactación debajo de las boquillas (Marple et al., 1991).

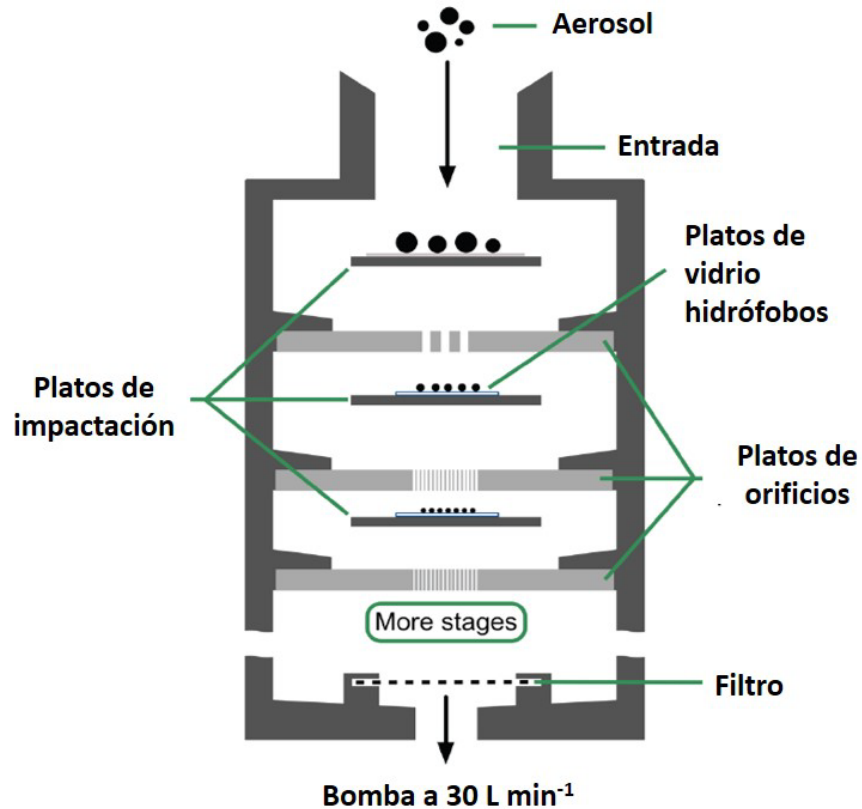


Figura 2.10. Esquema simplificado del MOUDI (Modificada. Mason, 2015).

Durante la temporada de invierno-2017, se utilizaron dos MOUDI (MOUDI 100R, MSP y MOUDI 100NR, MSP). Las partículas colectadas con el MOUDI 100NR fueron depositadas sobre filtros de teflón de 47 mm (Pall Science) por 48 h con un flujo de 30 L/min. Estas muestras se utilizaron para realizar la respectiva caracterización química, mientras que las partículas colectadas con el MOUDI 100R, se utilizaron para realizar el análisis de INPs por la técnica de congelación de gota (DFT). Para las muestras colectadas con el MOUDI 100R se utilizaron los filtros de vidrio y el muestreo fue llevado a cabo por 6 horas con un flujo de 30 L/min.

Para la temporada de verano-2018 solo fue utilizado el MOUDI 100R con un flujo promedio de 25.75 L/min, ya que las muestras colectadas con el Minivol fueron destinadas para el análisis químico. El MOUDI se colocó por 6 horas en la mañana (7:30-13:30), excepto en los días 11 y 12 de julio ya que se realizó un muestreo doble (uno, de 7:30-13:30 y otro de 14:00 a 20:00), debido a la llegada a la Península de Yucatán de una pluma con gran concentración de partículas del desierto del Sahara.

Una vez cumplido el tiempo de muestreo, los filtros fueron removidos de los platos de impactación, guardados en cajas Petri de 60 mm, selladas con parafilm y guardadas en el refrigerador a 4 °C (figura 2.9 d).

2.2.3 Concentración de núcleos de glaciación

2.2.3.1 Técnica de congelación de gota (DTF)

Descripción del equipo

El objetivo de la técnica DFT es encontrar la concentración de INPs en función de la temperatura y el tamaño de las partículas de aerosol, a través de la nucleación por inmersión. La técnica es basada en gran parte en los estudios realizados por Mason et al. (2015).

El equipo esta conformado por (a) el área de estudio, (b) sistema de enfriamiento, (c) sistema de adquisición de datos, (d) sistema de video, y (e) el sistema de alimentación de aire húmedo y seco (figura 2.11).



Figura 2.11. Droplet Freezing Technique (DFT). (a) área de estudio, (b) sistema de enfriamiento, (c) sistema de adquisición de datos, (d) sistema de video, (e) sistema de alimentación de aire húmedo y seco.

(a) El *área de estudio* es aquella parte donde el filtro con la muestra va a ser analizado. Como se muestra en la figura 2.12 c el área está compuesta por un bloque frío fabricado en acero inoxidable de cuatro cm de ancho por cuatro cm de largo y dos cm de espesor, por el cual circula el líquido refrigerante; un bloque caliente hecho en cobre de cuatro por cuatro por un cm. En la parte trasera del bloque caliente se encuentran dos resistencias de 100 W y 120 v. El bloque caliente se encarga de calentar el sistema para que la celda fría (se describe

adelante) tenga una temperatura de 0 °C y así poder formar las gotitas. Sobre el bloque caliente se encuentra la celda fría de acero inoxidable de cuatro por cuatro por un cm. La base de esta celda es representada en la figura 2.12 a y como se puede apreciar tiene una ligera concavidad que es donde se ubica perfectamente el filtro con la muestra. Encima del filtro colector se sitúa un empaque de teflón, para proveer un aislamiento térmico y evitar quebrar el filtro con la parte superior de la celda cuando se ensamble y se atornille (figura 2.12 b). Finalmente, un vidrio circular se coloca en la parte superior para aislar el sistema. Toda esta área de estudio es acoplada a un microscopio óptico Axiolab (Zeiss, Germany) con un objetivo 5x/0.12.

(b) El *sistema de enfriamiento* consiste de un equipo de recirculación (figura 2.11 b), que es un termostato LAUDA Modelo PRO-RP 1090, el cual utiliza un líquido refrigerante de polidimetilsiloxano, cuyo rango de temperatura es de 222 °C a -95 °C.

(c) Para el *sistema de adquisición de datos* se utilizó el dispositivo CAMBELL SCIENTIFIC INC, modelo CR10KD (USA), el cual registra los datos de fecha, hora, minutos, segundos y temperatura. Los datos son tomados cada segundo y son almacenados en una CPU marca DELL. Posteriormente los archivos son convertidos a un archivo de Excel. Los datos de temperatura registrados con una precisión de ± 1 °C con un detector de temperatura (RTD), el cual es localizado en el centro de la celda de fría (figura 2.12 c).

(d) En el *sistema de video* un video es grabado por cada experimento con una cámara de la marca JVLAB (Modelo MC500-W) localizada en la parte superior del

microscopio. El video obtenido es archivado en un Ipad Apple (figura 2.11 d) para su posterior análisis.

(e) El *sistema de generación de aire húmedo y seco* esta conformado por un tanque de nitrógeno cromatográfico grado 4.8 (INFRA), que al pasar a través del burbujeador (figura 2.11 e) de vidrio que contiene agua ultrapura (LAL Reagent Water, Associates of Cape Cod, Inc.) genera aire húmedo, ya que esta agua pasa de estado líquido a gaseoso, debido a la presión del nitrógeno (en la figura 2.11 e se indica en flechas azules). Por el contrario, si el nitrógeno no pasa por el burbujeador (esto se obtiene con el juego de válvulas), llegará puro a la celda fría (en la figura 2.11 se muestra en flechas naranjas).

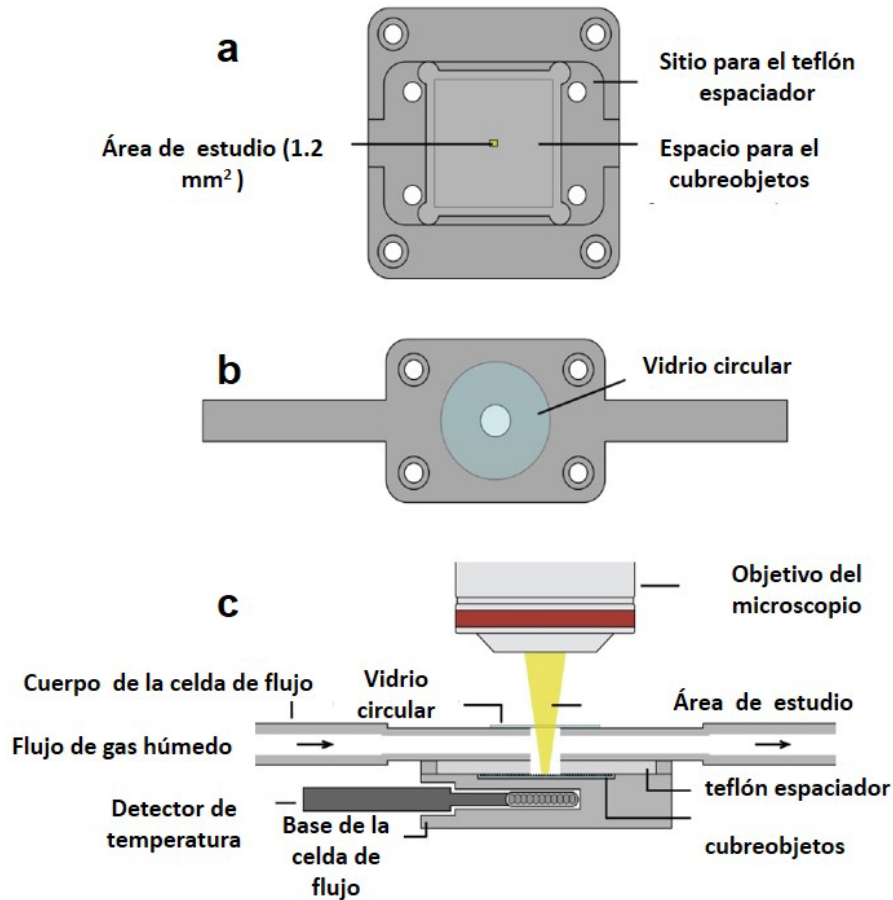


Figura 2.12. (a) Base de la celda fría que posee una depresión para posicionar el filtro con la muestra retirado del MOUDI (b) cuerpo de la celda de flujo (c) sección transversal de la celda de flujo alineada con el eje óptico del microscopio (Modificada. Mason et al. 2015).

Descripción del experimento

Una vez preparada la celda fría con el filtro que posee las partículas colectadas con el MOUDI, se hace pasar un flujo de aire húmedo cuando la temperatura en la celda de fría sea $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Durante el transcurso, debido a la existencia de sobresaturación de vapor de agua generada por el nitrógeno que entra en el burbujeador, el vapor de agua se condensa alrededor de las partículas generando gotitas.

Una vez formadas las gotitas y con las partículas inmersas dentro de ellas, se hizo pasar un flujo de aire seco para reducir el tamaño de las gotas, separándolas y así evitar un congelamiento por contacto entre ellas. Posteriormente, se procede a disminuir la temperatura desde 0°C hasta -40 °C con una tasa de enfriamiento de 10 °C por minuto. El congelamiento de las gotas se pudo evidenciar cuando las gotas se vuelven opacas (figura 2.13). Una vez todas las gotitas son congeladas, termina el experimento. En este punto el video y los datos de temperatura son almacenados y posteriormente analizados.

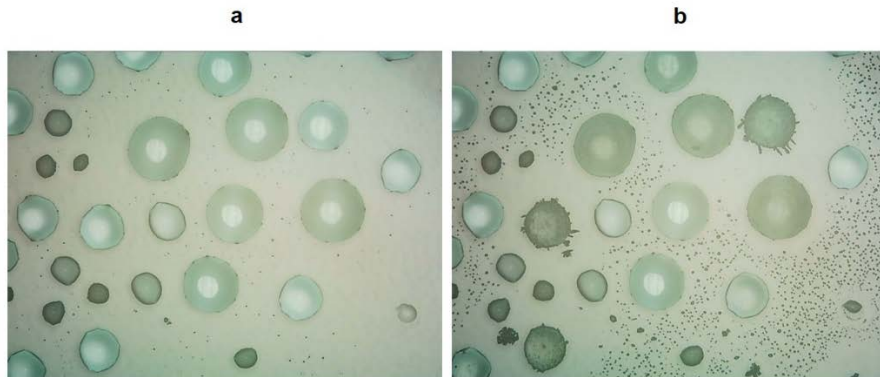


Figura 2.13. Gotas después de la condensación a 0 °C y parcialmente reducidas en tamaño (izquierda) y gotas congeladas durante la rampa de temperatura (derecha).

Cálculo de concentración de INPs

Para encontrar la concentración de INPs en las muestras de aerosol colectadas, las ecuaciones utilizadas son basadas en Mason et al. (2015). Primero se encuentra el número de INPs a una temperatura dada ($\# \text{ INPs (T)}$) para cada experimento de congelamiento. Mediante la siguiente ecuación

$$\# \text{INP}_s (T) = -\ln \left(\frac{N_u (T)}{N_0} \right) N_0 f_{nu,0.25-0.10mm} \cdot f_{ne} \quad (1)$$

Donde $N_u(T)$ es el número de gotas sin congelar a una temperatura T, N_0 el número total de gotas formadas, $f_{nu,0.25-0.10mm}$ el factor que corrige la no homogeneidad del deposito y f_{nu} es un factor de corrección por una incertidumbre asociada a los eventos de nucleación para los casos donde hubo pocas gotas congeladas. Es importante mencionar que en la ecuacion 1 se tiene en cuenta la posibilidad de tener varios INPs dentro de un gota (Vali, 1971).

Una vez encontrados los # INPs (T), el siguiente paso es encontrar la concentración de INPs con la ayuda de la ecuación (2)

$$[\text{INPs} (T)] = \# \text{INP}_s(T) \left(\frac{A_{\text{deposit}}}{A_{\text{DFT}} V} \right) f_{nu,1mm} \quad (2)$$

Donde $[\text{INPs} (T)]$ es la concentración de INPs a una temperatura dada, A_{deposit} el área total de la muestra depositada sobre el plato de impactación del MOUDI, A_{DFT} el área de la muestra analizada por DFT, V el volumen de aire muestreado por el MOUDI, y f_{nu} el factor de corrección de no uniformidad presentada en el MOUDI.

2.2.4 Análisis químico

Espectrometría de fluorescencia de rayos X

La técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) provee información química cuantitativa ya que mide la energía proveniente de los niveles internos del átomo

(Nasrazadani & Hassani, 2016). En la figura 2.14 se muestra el modelo atómico de Bohr donde el núcleo del átomo está rodeado por diferentes niveles o capas representados con las letras K, L, M, N, O, P y Q. Los electrones presentes en las capas más internas son fuertemente atraídos hacia el núcleo por lo tanto se necesita una energía muy elevada para remover un electrón de estas capas, la cual es proporcionada por los rayos X.

Al aplicar rayos X a los átomos, un electrón de la capa K es excitado, dejando un lugar vacío que posteriormente será ocupado por un electrón de la capa L. En ese momento una energía característica es emitida, la cual llega al sistema de detección del espectrómetro de fluorescencia de rayos X. Cabe mencionar que estas energías son únicas de cada elemento ya que los fotones emitidos están relacionados con el número atómico de cada elemento (Streli et al., 1999; Kramar, 1999).

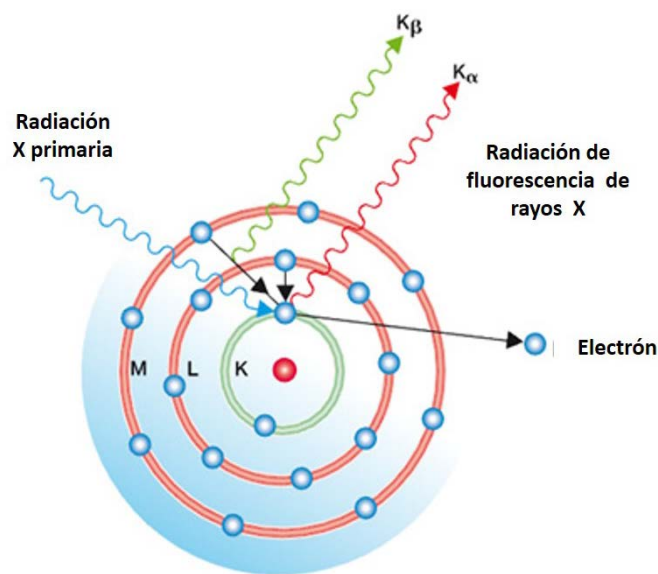


Figura 2.14. Representación de fluorescencia de rayos X usando el modelo atómico de Bohr (Modificada. Fischer Technology).

Para realizar el análisis elemental químico a las muestras colectadas en Sisal se utilizó el XRF que se muestra en la figura 2.15 a, el cual está ubicado en el Instituto de Física (UNAM) (Espinoza et al., 2012). La técnica utilizada para la determinación del contenido de los elementos que componen la muestra de aerosol atmosférico es rápida, sensible y no destructiva. El equipo consta de tres partes: una fuente de excitación, dispositivo de posicionamiento de la muestra, y el sistema de detección.

Los filtros con la muestra colectada fueron colocados en marcos de plástico de 50 mm x 50 mm (figura 2.15b) y posteriormente se colocaron en el dispositivo de posicionamiento de las muestras (figura 2.15c). Una vez introducido el dispositivo en el espectrómetro se irradió cada muestra por 15 min a 50 kv y 500 μ A con tubo de rayos X que poseía un anodo de rodio. El tubo de rayos X fue fabricado por Oxford Instruments X-Ray Technologies (Scott Valley, CA, USA). Para la calibración del sistema se usaron unas películas delgadas, de un espesor de 50 μ g/cm² de la marca MicroMatter (Vancouver, Canadá) Las películas son elementos o compuestos puros: NaCl, MgF₂, Al, SiO, GaP, CuS, KCl, CaF₂, ScF₃, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, ZnTe, Ge, CdSe, RbI, SrF₂, YF₃, ZrF₄, CsBr, GaAs, Pt, Au, AgHg, TlCl, Pb, Bi, Tl, TlCl, Pb, Bi, ThF₄, UF₄. Con estos patrones se obtienen curvas de respuesta del sistema de detección, función llamada k(Z): una para las líneas de rayos X K de los elementos Na a Zr (Z = 11 a Z = 40) y de líneas de rayos X L para los elementos de Pt en adelante (Z = 78 a Z = 92). En el sistema de detección se utilizó un detector Si-PIN modelo XR-100CR (Amptek,

Bedford, MA, USA) y por último, para encontrar la concentración de cada elemento en la muestra, los espectros fueron analizados con el software AXIL (QXAS).

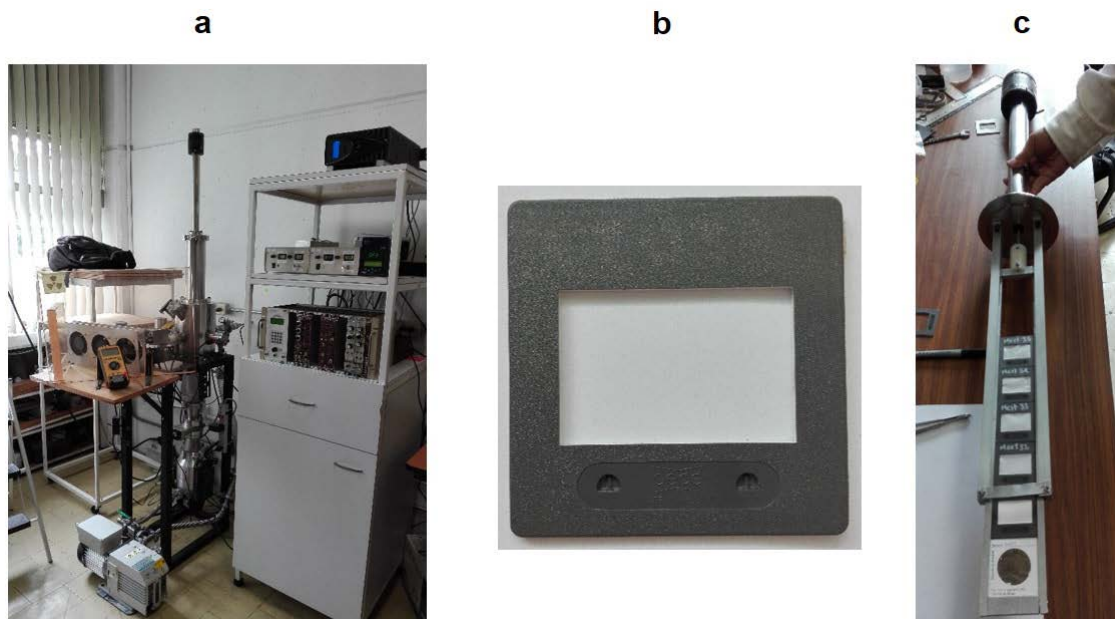


Figura 2.15. (a) marcos de plástico (b) dispositivo de posicionamiento de la muestra (c) espectrómetro de fluorescencia de rayos X.

Esta técnica provee información acerca de los elementos químicos, que están presentes en las muestras de aerosol, así como también, la cantidad de dichos elementos en la muestra. Por último, esta técnica, ayuda a inferir las posibles fuentes del aerosol muestreado.

Cromatografía de Intercambio iónico

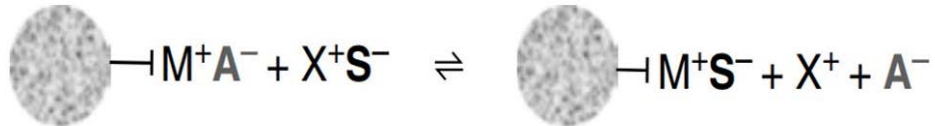
La cromatografía de intercambio iónico es utilizada para la separación y análisis de pequeñas moléculas iónicas tales como aniones y cationes inorgánicos (Moldoveanu & David, 2013). La separación por cromatografía se basa en las

interacciones iónicas (o electrostáticas) entre analitos iónicos y polares, iones presentes en la fase móvil y grupos funcionales iónicos presentes en la fase estacionaria (Bahadir, 2013).

Para aplicar una separación cromatográfica, se hace pasar una **fase móvil** (en este caso líquida), a través de una **fase estacionaria** con la cual es inmisible y es fijada a una columna o a una superficie sólida (en este caso se utiliza una resina de intercambio iónico). Aquellos componentes (iones) que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria, se mueven de manera lenta con el flujo de la fase móvil y a su vez los que son débilmente unidos a la fase estacionaria, se mueven más rápido. Por lo tanto, debido a esta diferencia en su movilidad, los componentes de la muestra de interés son separados. La identificación y cuantificación es llevada a cabo debido a la presencia del detector (Skoog et al., 2001). Después de este procedimiento se obtiene un cromatograma, que es un gráfico donde se observan señales o picos que corresponden a la concentración de un soluto frente al tiempo de elución. La posición de las señales en el eje del tiempo es útil para identificar los componentes de la muestra, mientras que las áreas bajo los picos proporcionan una medida cuantitativa de la cantidad de dichos componentes (Skoog et al., 2005). En la figura 2.16 se muestra un esquema de la cromatografía de intercambio iónico donde la fase estacionaria para intercambio anionico (i) es representada por grupos funcionales cargados positivamente (M^+) con un contra-anión (A^-) que puede ser desplazado por un soluto iónico (S^-) presente en la fase móvil. De igual manera para el intercambio cationico (ii) la fase estacionaria tiene grupos funcionales cargados negativamente

(M⁻) y el contra catión (C⁺) es desplazado por el cation (S⁺) de la fase móvil (Cummins et al., 2011).

(i) Intercambio aniónico



(ii) Intercambio catiónico

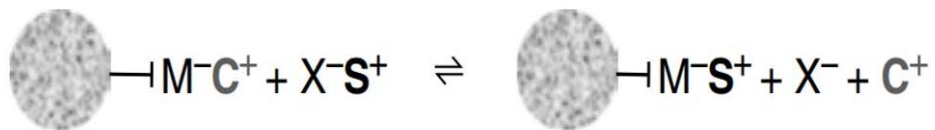


Figura 2.16. Esquema de cromatografía de intercambio iónico (Modificada. Cummins et al., 2011).

Para identificar los iones presentes en la muestra, lo primero que se hizo fue extraer la muestra colectada de los filtros de teflon. Esta clase de filtro es utilizada en esta técnica para evitar liberación de iones al medio y por lo tanto que no haya interferencias en el análisis dando resultados erróneos. Primero se cortaron los filtros de teflón 47 (los mismos utilizados en el análisis de XRF, ya que la técnica no era destructiva), y luego cada filtro se colocó en 10 mL de agua desionizada contenidos en un recipiente de poliuretano. Posteriormente se sometió a sonicación durante 1 hora y agitación mecánica a 350 rpm por seis horas. Se usaron acrodiscos para cromatografía iónica de 0.2 μm de la marca Pall Corporation para filtrar la muestra y el filtrado se almacenó en refrigeración hasta su posterior análisis, procedimiento reportado por Chow & Watson (1999).

Para la identificación y cuantificación de aniones (Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-}) y cationes (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , K^+) presentes en el aerosol muestreado, 500 μL del filtrado son inyectados en un cromatógrafo Dionex modelo ICS-1500. Para caracterizar los aniones se utilizó una columna Dionex IonPac™ AS23 (4 x 250 mm) Thermo Scientific con un módulo supresor electrolítico capilar Dionex CES 300 Thermo Scientific y de fase móvil una disolución de carbonato de sodio (Na_2CO_3) 4.5 mM y bicarbonato de sodio (NaHCO_3) 0.8 mM con un flujo de 1 mL/min. Para la caracterizar los cationes se usó una columna Dionex IonPac® CS12A (4 x 250 mm) Thermo Scientific con módulo supresor electrolítico capilar Dionex CES 300 Thermo Scientific y la fase móvil fue una solución del ácido metanosulfónico ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) 20 mM con un flujo de 1 mL/min. Los iones son identificados por un detector de conductividad, generando los respectivos cromatogramas de cada ion que son obtenidos con el software Chromeleon y las unidades están reportadas en microsimens por minuto ($\mu\text{S}/\text{min}$) (ICS-1500 ion chromatography system operator's manual, 2006). A continuación, se elaboraron curvas de calibración para cada ion en un rango de concentraciones de 0.05 - 8 mg/L. Una vez encontrada la concentración se multiplicó por 10 mL del agua que fue usada en la extracción, y posteriormente se dividió entre el flujo del minivol (o el MOUDI) y el tiempo de muestreo. La concentración de los iones es reportada en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Este procedimiento fue realizado tanto para aniones como para cationes y por duplicado.

3 Capítulo III Resultados y Análisis

Dado que el objetivo de la presente investigación es hacer una comparación del aerosol colectado en Sisal (Yucatán) durante dos temporadas, los datos e información correspondientes a la temporada de invierno serán tomados del estudio realizado por Ladino et al. (2019) durante los meses de enero y febrero del 2017.

3.1 Caracterización química

Para llevar a cabo una caracterización química del aerosol, se utilizó la técnica de espectroscópica de rayos X y cromatografía de intercambio iónico, con el fin de determinar la composición elemental e identificar la concentración de iones en las muestras recolectadas.

3.1.1 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X

En la figura 3.1 se presenta la composición elemental (ng/m^3) del aerosol muestreado para la temporada de verano. Como se puede observar, el aerosol muestreado está compuesto principalmente de Si, Al, Fe, K y Ca, los cuales son representativos del polvo mineral. No obstante, la presencia de Cl, Na y S durante esta temporada muestran un componente marino.

El polvo mineral es originado de la erosión de suelos áridos o semiáridos (Nowak et al., 2018) y suele estar compuesto fundamentalmente de minerales de arcillas de aluminosilicatos (compuestos formados por Al, Si y O como la caolinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ o la halloisita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), con algunos compuestos

adicionales como cuarzo (SiO_2), carbonatos (CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, FeCO_3), óxidos (Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, MnOOH , TiO_2), micas como la illita $(\text{K,H}_3\text{O})(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$ y feldespatos, entre los cuales se puede encontrar ortoclasa (KAlSi_3O_8), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) (Sihvonen et al., 2014; Bleam, 2017). La presencia de partículas de polvo mineral en Sisal en Julio del 2018 explica la alta concentración de Al, Si, Fe, K, y Ca. Rizzo et al. (2013) durante una campaña de mediciones en la Amazonía, evidenciaron la llegada de polvo de África al sitio de muestreo, donde sus resultados manifiestan un aumento en las concentraciones de Al, Si, Ti, Fe y K, elementos que también muestran la misma tendencia en este trabajo durante verano-2018.

Asimismo, está bien documentado cómo el polvo de África viaja a través del océano Atlántico, pasando por la cuenca del Caribe y llegando a México, mostrando un máximo en verano y un mínimo en invierno (Prospero & Lamb, 2003; Prospero & Mayol, 2013; Prospero et al., 2014).

Por otro lado, es importante aclarar que la Península de Yucatán se caracteriza por tener un suelo kárstico, donde su principal composición química es la caliza (CaCO_3 con trazas de MgCO_3), la dolomía ($[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$) y el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Herrera et al., 2004). Por lo tanto, se espera la presencia de elementos como Ca, Mg y S en ambas temporadas de estudio.

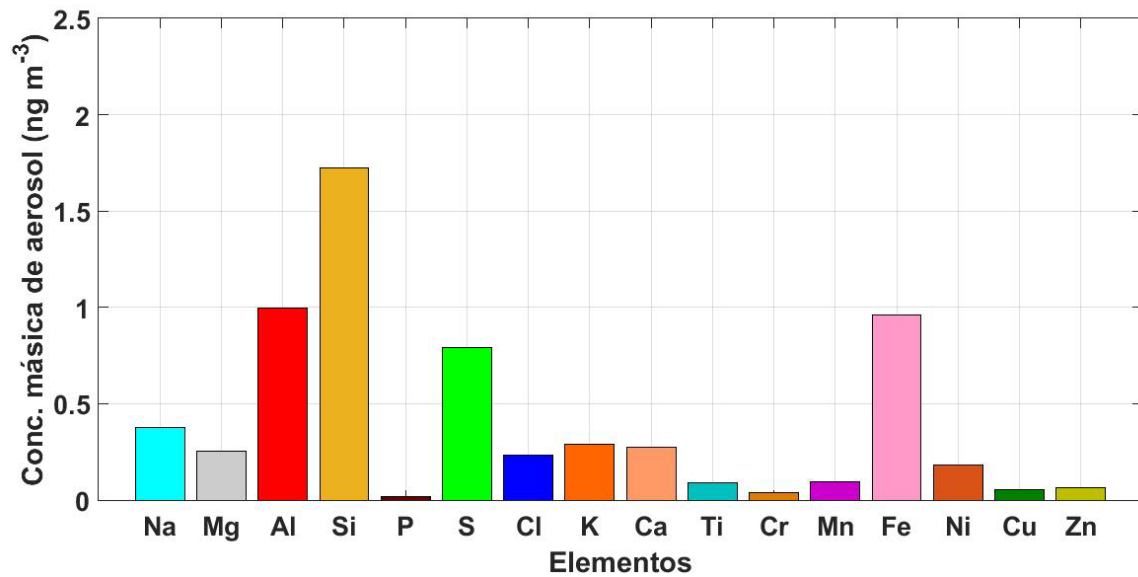


Figura 3.1. Composición elemental de las partículas de aerosol para el verano 2018.

La figura 3.2 muestra el análisis elemental (ng/m³) para la temporada de invierno (Ladino et al. 2019). Se observa que la composición del aerosol varía significativamente respecto a verano, ya que se encuentran en mayor concentración elementos como Cl, Na y S, seguidos de Ca, K, y Mg, indicando una composición marina. Estos elementos son comparables con los hallazgos de Prather et al. (2013), quienes afirman que dentro del ambiente marino se pueden clasificar cuatro tipos de partículas, entre las cuales se pueden encontrar además de cloruro de sodio, materia orgánica, bacterias y iones como sulfuro, magnesio y calcio, los cuales coinciden con los elementos encontrados por Ladino et al. (2019).

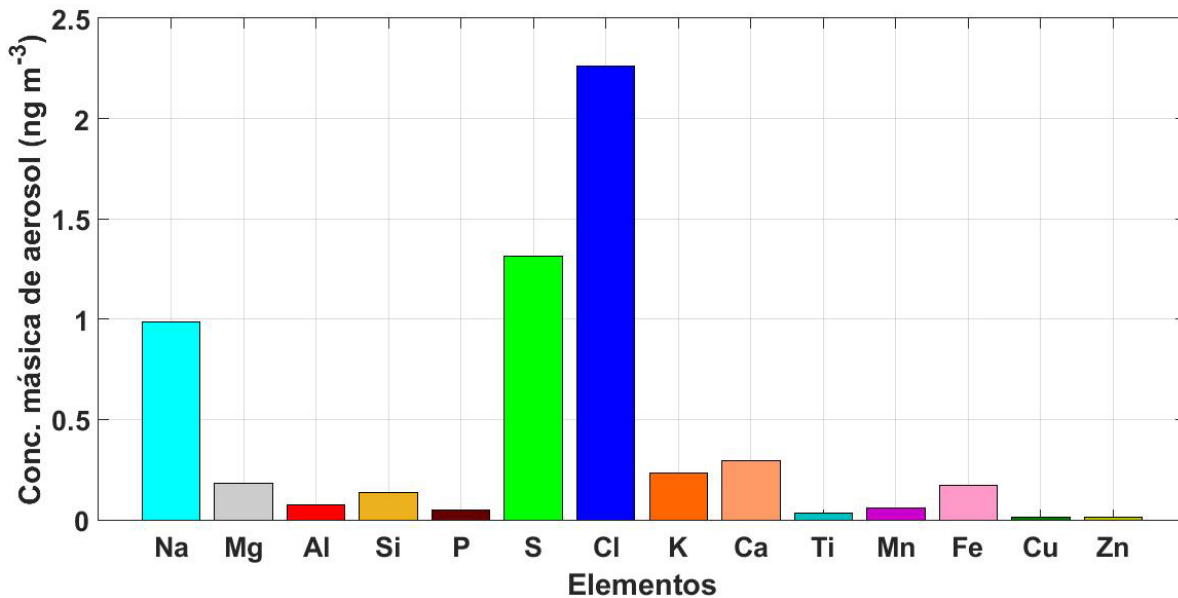
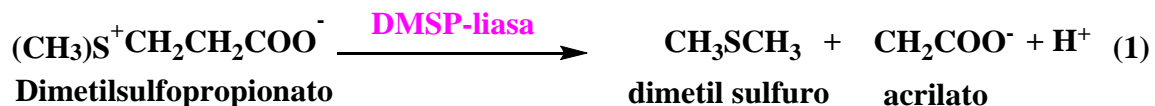


Figura 3.2. Composición elemental de partículas de aerosol para el invierno del 2017 (Ladino et al. 2019).

Cabe resaltar que el alto contenido de azufre puede deberse a las emisiones de dimetil sulfuro (DMS) por parte del fitoplancton, microorganismos como las diatomeas, dinoflagelados y cocolitofóridos (Keller et al., 1989a). El DMS es producido por la escisión del dimetilsulfoniopropionato (DMSP, por sus siglas en inglés), gracias a la acción de la enzima DMSP-liasa (Keller, 1989b; Lei et al., 2018). En la reacción 1 se puede observar la transformación del DMSP en DMS y acrilato.



Posteriormente, cuando el DMS es liberado a la atmósfera, es convertido a ácido metanosulfónico ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$), dióxido de azufre (SO_2) y ácido sulfúrico (H_2SO_4), que son los productos más estables de las reacciones fotoquímicas del DMS, aunque existen otros compuestos los cuales se muestran en el mecanismo de reacción (Anexos figura B, Modificada de Seinfeld & Pandis, 2006). Se sabe que los iones sulfatos pueden actuar como CCN (Lana et al., 2012; Kumala et al., 2013); sin embargo, aparentemente no juegan un papel muy importante como INPs.

Teniendo en cuenta los estudios realizados por Herrera et al. (2004), en los alrededores de Sisal se presentan afloramientos de diatomeas, dinoflagelados y clorofitas, que corroboraría la producción de azufre.

A continuación, en las Figuras 3.3 y 3.4 se presentan series de tiempo de la composición elemental para verano-2018 e invierno-2017, respectivamente. Estas series de tiempo permiten ver como varía la concentración de cada elemento durante el transcurso de las campañas de mediciones.

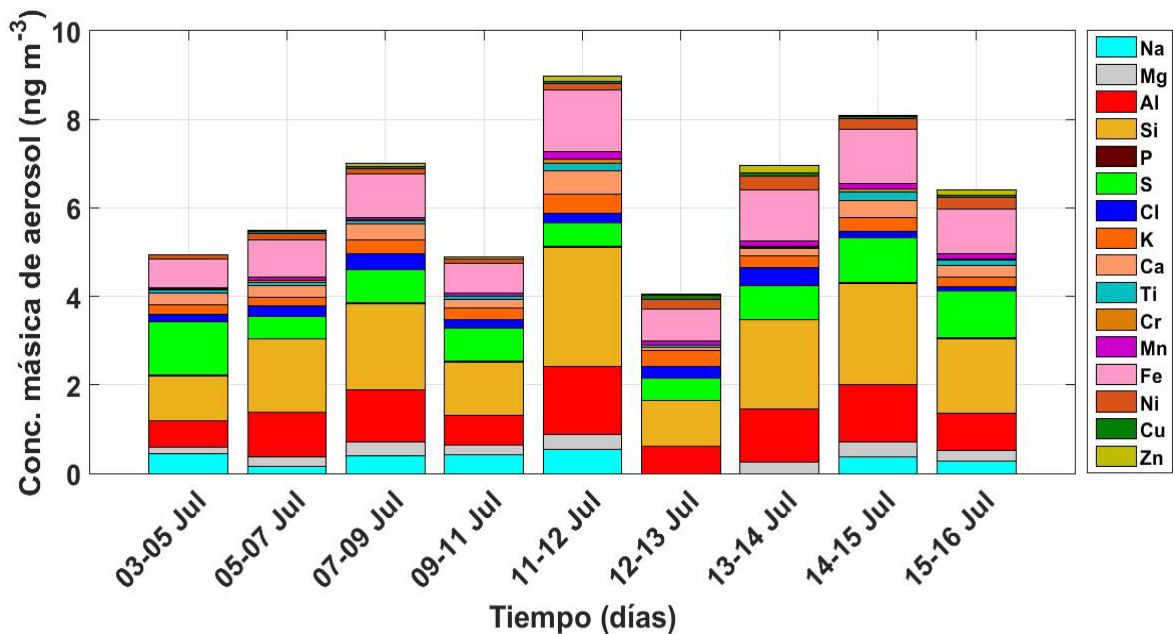


Figura 3.3. Concentración másica de las partículas de aerosol para verano 2018.

Al comparar la figura 3.3 con la figura 3.4, se observa que existe una mayor concentración del aerosol en el verano-2018, lo cual se le puede atribuir al arribo del polvo del desierto del Sahara. Adicionalmente, el 11-12, 14-15, 13-14 y 07-09 de julio (de mayor a menor concentración) se observan concentraciones más altas respecto a los demás días de la campaña, así como también, el aumento de elementos como Si, Al, Fe, K, Ca y Ni característicos del polvo mineral. Por lo tanto, los días mencionados anteriormente están probablemente relacionados con la llegada de plumas de polvo mineral a Sisal.

En la figura 3.4 se puede distinguir que los elementos mayoritarios en todos los días de la campaña fueron el Cl, Na y S, concordando con lo mostrado en la figura 3.2. Adicionalmente, se puede observar que los días de mayor concentración

másica de partículas fueron del 21-23 de enero y del 27-29 de enero, fechas en las cuales se aproximaron dos frentes fríos, que serán discutidos en la sección 3.3. El aumento en las concentraciones pudo ser causado por la acción mecánica de los vientos generados por los frentes fríos, ya que forman olas y éstas a su vez, causarán perturbaciones en la superficie del océano, ayudando en la generación del spray marino, ocasionando un aumento en la presencia de sales marinas en el aerosol que llega a Sisal.

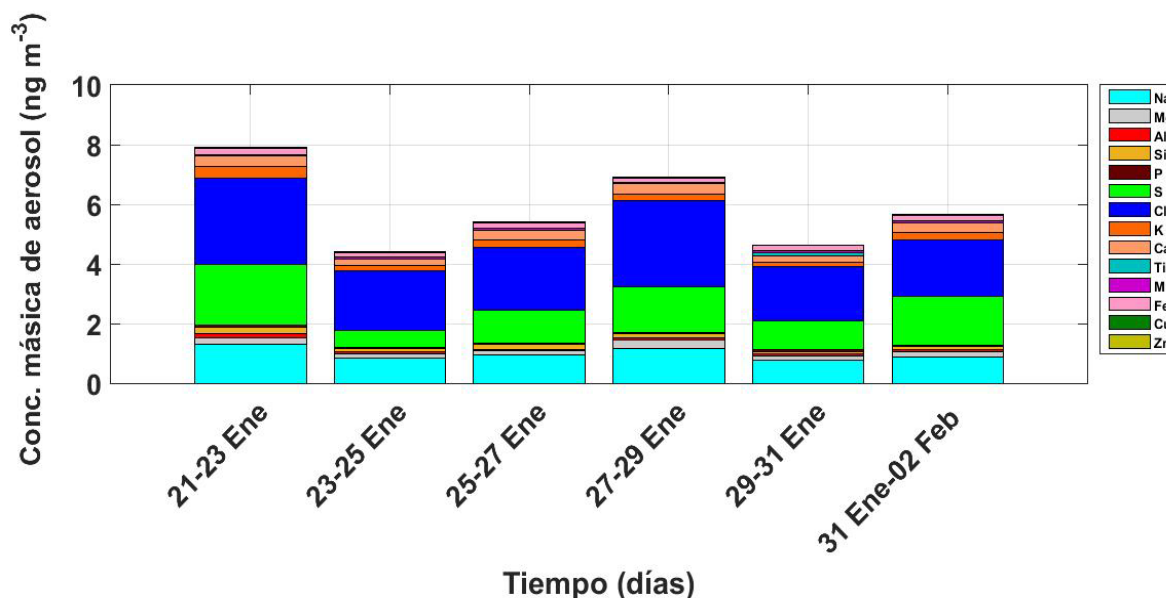


Figura 3.4. Concentración masica de las partículas de aerosol para invierno 2017 (Ladino et al. 2019).

Los resultados encontrados por Rosinski et al. (1988) en el Golfo de México fueron comparados con los datos colectados en esta investigación para la temporada de verano-2018 ya que las campañas de muestreos para ambas investigaciones fueron llevadas a cabo en sitios relativamente cercanos y durante el mes de julio.

Rosinski et al. (1988) reportan altas concentraciones de elementos como Si, Fe, K, Al, Ca, Mg y S, así como bajas concentraciones de Na y Cl, comportamiento similar a los resultados de la presente investigación. Cabe señalar que, aunque las campañas se realizaron en el Golfo de México, el sitio de muestreo en verano-2018 solo se llevó a cabo en una fuente fija que fue Sisal, mientras que Rosinski et al. (1988) lo hicieron en diferentes puntos del Golfo de México en un crucero.

A pesar de que las técnicas utilizadas en el presente trabajo y en Rosinski et al. (1988) son diferentes, los elementos más abundantes en ambos estudios son similares. Rosinski et al. (1988) también atribuye que la fuente del aerosol colectado durante su estudio es de origen continental proveniente del este (África). Otro estudio realizado por Rosinski et al. (1987) en el Océano Pacífico y en los meses de mayo y junio sin la influencia del polvo mineral muestra que los elementos mayoritarios en el aerosol muestreado fueron Cl y Na, similar a los resultados obtenidos para invierno-2017 en Sisal.

3.1.2 Análisis de especies iónicas

A continuación, en las figuras 3.5 y 3.6 se presentan las concentraciones de los iones evaluados para las temporadas de verano-2018 e invierno-2017, respectivamente. Iones como sodio (Na^+), magnesio (Mg^{2+}), cloruro (Cl^-) y calcio (Ca^{2+}) provienen de las sales inorgánicas presentes en el océano como NaCl , MgCl_2 o CaCO_3 . En cuanto a los iones relacionados con nitrógeno, su fuente principal es la agricultura (fertilización) y la ganadería (Wentworth et al., 2016). Sin embargo, como se mencionó anteriormente el sitio de muestreo es muy cercano al

mar, por lo cual la fuente más probable a la que se le puede atribuir los iones nitrogenados es la excreción de animales y descomposición de materia orgánica. Schnug et al. (2018) reportaron que las heces de las aves pueden contener altos contenidos de amonio y fosfatos, junto con óxido de potasio. Es preciso señalar, que en verano-2018 se observó la presencia de aves marinas respecto a invierno-2017, pudiendo esto ser la razón de las mayores concentraciones de iones nitrogenados en verano-2018.

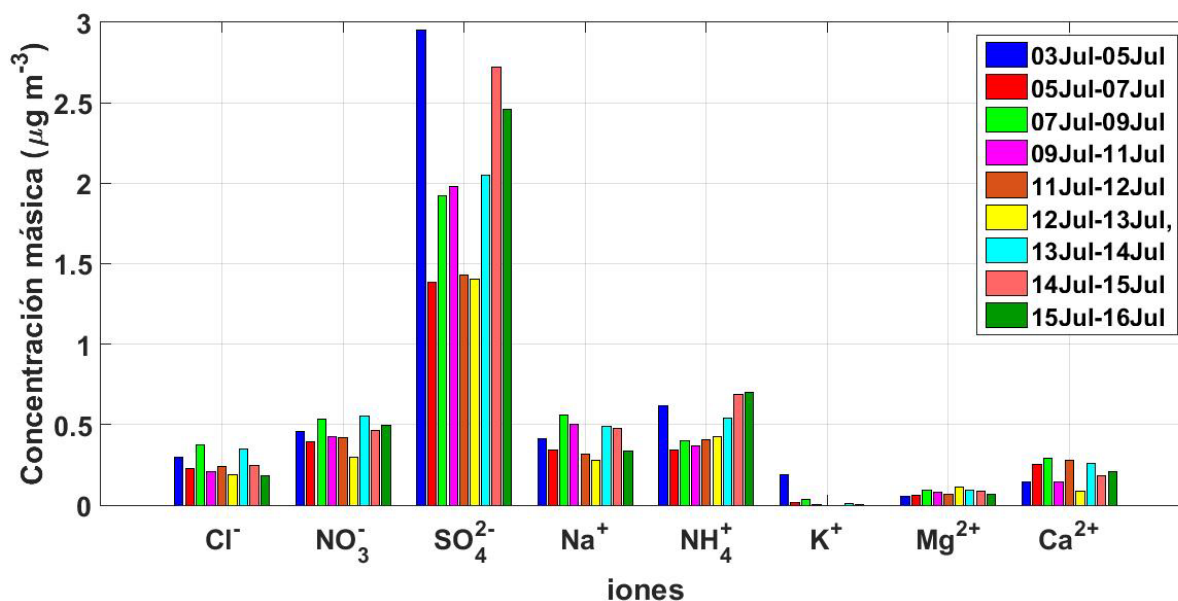


Figura 3.5. Concentración de iones para verano 2018.

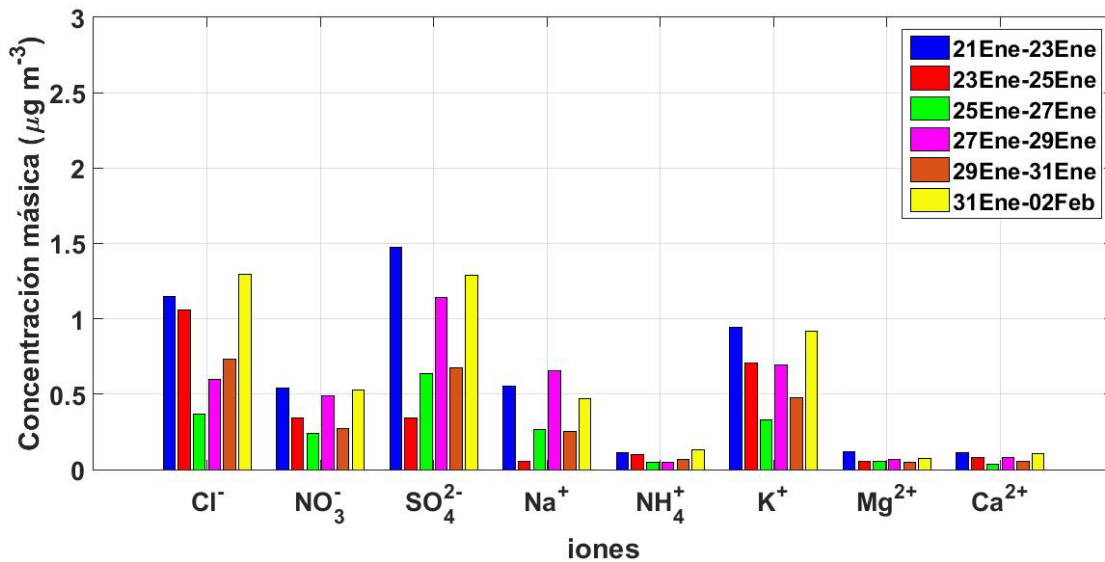
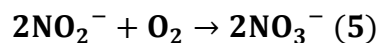
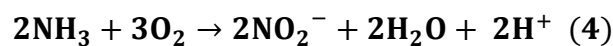
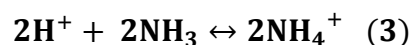
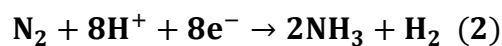


Figura 3.6. Concentración de iones para invierno 2017 (Ladino et al. 2019).

Por otra parte, un gran reservorio de nitrógeno se encuentra en la atmósfera ya que bacterias fijadoras toman el nitrógeno gaseoso (N_2) y lo transforman en amoníaco (NH_3) o amonio (NH_4^+) dependiendo del pH del agua. Nitritos (NO_2^-) y nitratos (NO_3^-) pueden ser originados por la transformación del NH_4^+ o NH_3 por parte de bacterias presentes en los océanos (Wilkinson & Dugdale, 2008). A este proceso se lo conoce como nitrificación, donde son oxidados a nitrito (NO_2^-) y, por último, a nitrato (NO_3^-), como se muestra en las reacciones 2, 3, 4 y 5.



Otro aspecto importante en las figuras 3.5 y 3.6, es que se visualiza una diferencia muy significativa respecto a los sulfatos, ya que su concentración es mayor en verano. Esta alta concentración puede deberse a los afloramientos del fitoplancton por causa de eutrofización, la cual es definida por Jonge & Elliott (2001) como la abundancia de nutrientes antropogénicos como nitrógeno y fósforo dentro de cuerpos de agua, permitiendo una proliferación descontrolada de fitoplancton. En el estudio realizado por Aranda (2004) se afirma que Sisal es considerada como una zona con un alto nivel trófico durante la temporada de secas, debido a la nitrificación que se puede generar por las aguas residuales de granjas acuícolas. De igual modo, en el estudio realizado por Herrera et al. (2004), atribuyen el aumento de nitratos y amonio a las descargas de aguas residuales sin tratar, producidas por actividades de pesca y camaronícola.

De acuerdo a Murrel & Loes (2004), en el Golfo de México las diatomeas son las más abundantes y representan el 50 % del fitoplancton. Los dinoflagelados suelen estar presentes en diciembre y enero, en cambio los clorofitos, las criptofitas y las cianobacterias suelen aflorar en primavera y verano. A pesar de la variación de los afloramientos reportados, sería adecuado realizar mediciones adicionales para evaluar y caracterizar los períodos de afloramientos en Sisal (Yucatán), ya que los factores que influyen en las tasas de crecimiento del fitoplancton son los nutrientes, temperatura superficial del océano, salinidad, profundidad, viento y tipo de depredadores (Käse & Geuer, 2018).

Cabe aclarar, que en la técnica de XRF, todo el azufre es cuantificado del filtro irradiado, en cambio con la técnica de cromatografía de intercambio iónico en el

paso de filtración, aquellos sulfatos insolubles en agua serán retenidos y por lo tanto esta puede ser la causa de la discrepancia de concentraciones entre el azufre y los sulfatos identificados en las dos temporadas.

3.2 Concentración de partículas

Con el fin de evaluar la variación estacional del aerosol marino en Sisal (Yucatán), se recolectaron datos con el equipo LasAir. A continuación, se presentan series de tiempo de la concentración de partículas (número de partículas/Litro). En la figura 3.7 se presenta la serie de tiempo para verano que comienza desde 03 hasta el 16 de julio del 2018 y en la figura 3.8 se presenta la serie de tiempo para invierno que va desde 21 de enero hasta el 02 de febrero del 2017.

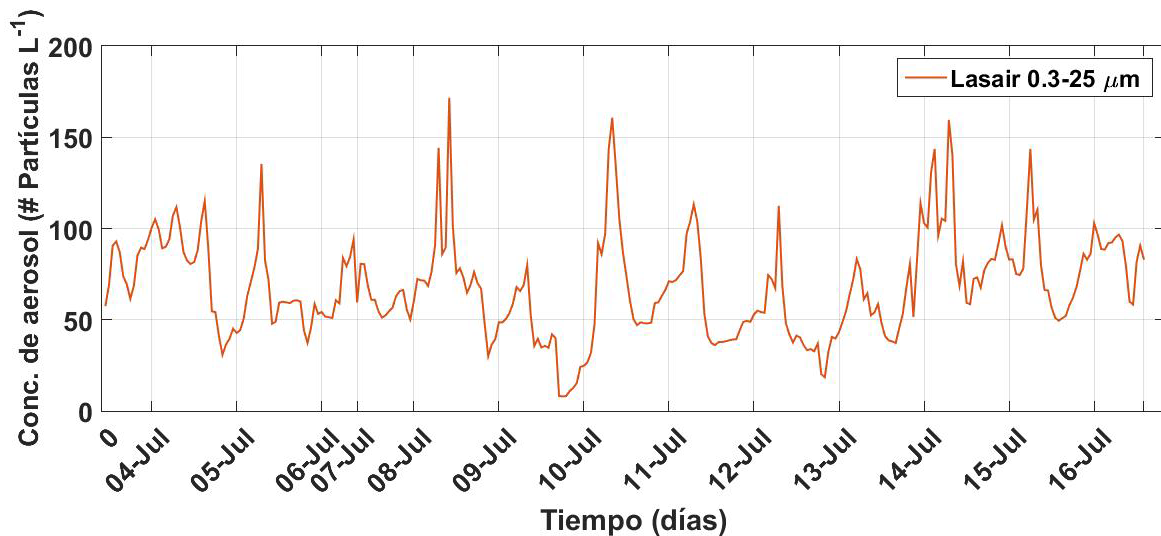


Figura 3.7. Concentración de partículas para verano 2018.

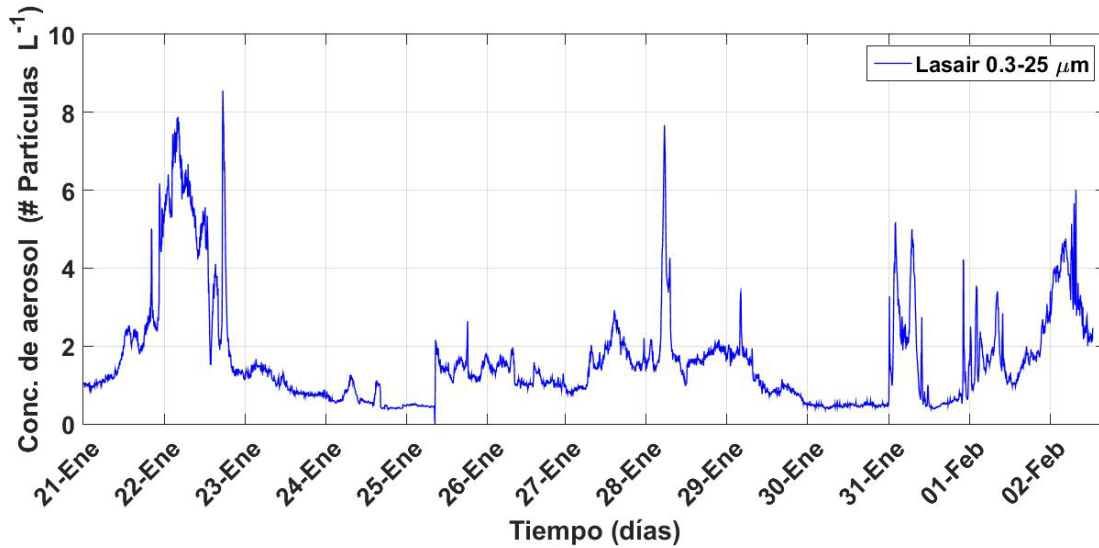


Figura 3.8. Concentración de partículas para invierno 2017 (Ladino et al. 2019).

Al comparar las figuras 3.7 y 3.8, se puede observar que, en la temporada de invierno, la concentración de partículas resulta ser significativamente menor que la temporada de verano (figura 3.7). Por ejemplo, el 23 de enero del 2017 se registra un único pico que está por encima de 8 partículas/L, en comparación con verano-2018 donde se evidenció que la mayor parte del tiempo las concentraciones fueron del orden de 50 partículas/L, lo que indica que a Sisal llegaron diferentes masas de aire durante ambos períodos de estudio.

Para invierno-2017, es importante destacar la disminución de la concentración de partículas en fechas como 22-25 de enero y del 29-31 de enero, las cuales están relacionadas con la llegada de frentes fríos o “nortes” como lo llaman los pobladores de Sisal. Esto también pudo ser confirmado por los datos colectados por el CPC como se muestra en la figura 3.9, donde se evidencia de igual manera

la disminución de la concentración total de partículas (> 30 nm) en las fechas mencionadas anteriormente (recuadro azul).

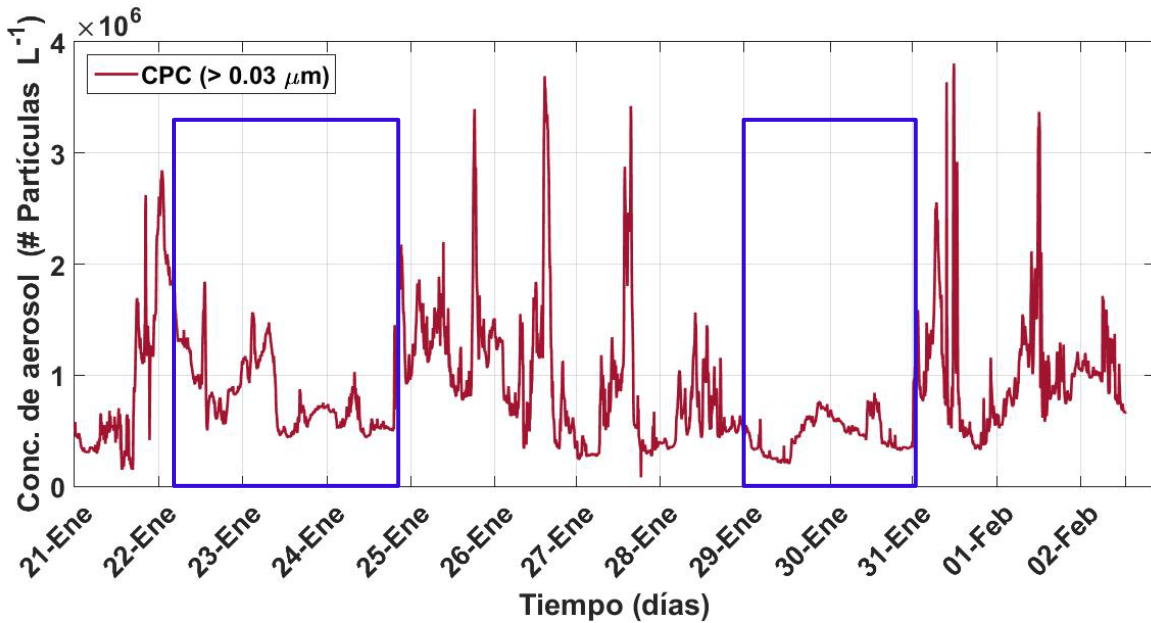


Figura 3.9. Concentración de partículas mayores a 0.03 μm para invierno 2017 (Ladino et al. 2019).

Un frente frío es definido como un cuerpo de masa de aire fría que avanza hasta encontrarse con una masa de aire cálida. Por lo general, tiene componentes hacia el ecuador y hacia el este (Markoswki & Richardson, 2011). En este caso, la masa de aire se desplazaría desde el norte. Cuando se presenta un evento como estos, se evidencian algunas características como por ejemplo disminución de la temperatura de superficie, cambios en la dirección y velocidad del viento, así como también, el cambio en la presión superficial (Appendini et al., 2018; Schultz & Steenburgh, 1999).

3.3 Análisis meteorológico para invierno 2017

En la figura 3.10 se presenta una serie de tiempo de la velocidad de viento (km/h) donde se puede observar que las velocidades de viento se mantuvieron entre 0 y 20 km/h durante la temporada de muestreo; sin embargo, para las fechas de 22-23 enero y 29-30 enero (rectángulo punteado en azul) se evidencia un notorio incremento en la velocidad del viento. En estas fechas el promedio de las velocidades del viento es cercano a los 30 km/h y como se mencionó anteriormente este aumento en la velocidad de viento, está relacionado con la llegada de dos frentes fríos.

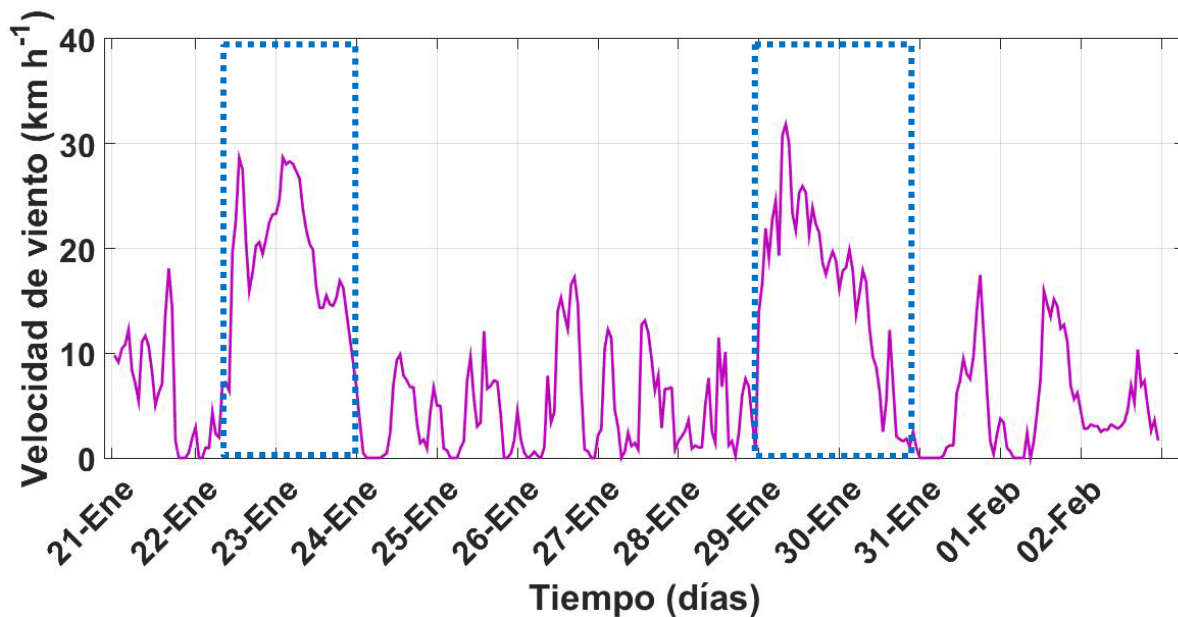


Figura 3.10. Velocidad de viento para invierno 2017.

Para confirmar la presencia de los frentes fríos se pueden usar mapas de superficie. En la figura 3.11 se indica la simbología de interés en este trabajo para

entender los mapas de superficie. En la figura 3.12 se muestran mapas de superficie para la evolución del frente frío que proviene desde el noroeste para las fechas 22-23 de enero y en la figura 3.13 para las fechas 29 y 30 de enero.



Figura 3.11. Simbología presente en mapas de superficie invierno 2017.

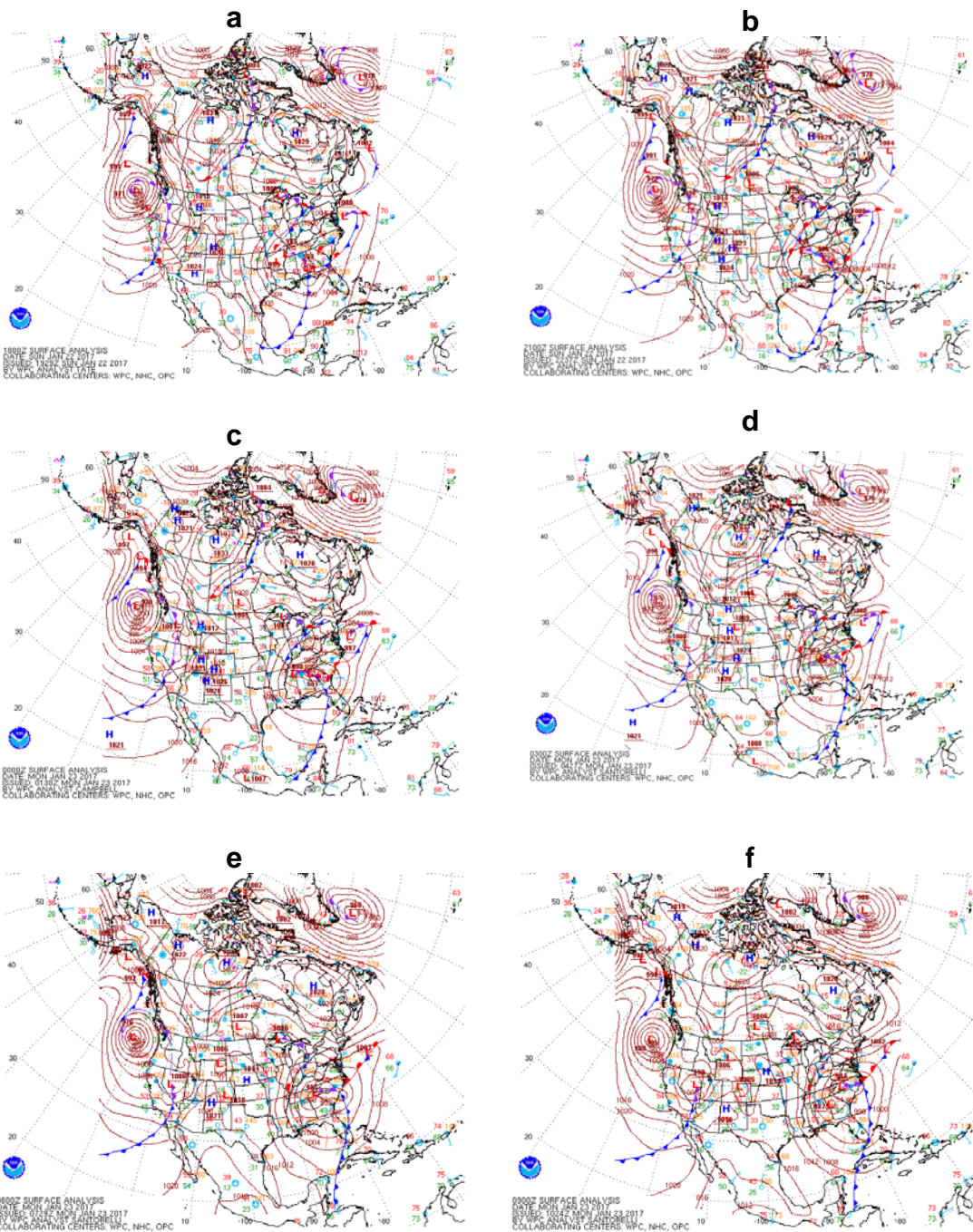


Figura 3.12. Mapas de superficie - primer frente (invierno 2017). (a) 22 enero 12:00 h (b) 22 enero 15:00 h (c) 23 enero 18:00 h (d) 23 enero 21:00 h (e) 23 enero 00:00 h (f) 23 enero 03:00 h (NOAA, 2019).

En la figura 3.12a y 3.12b se puede observar como el frente frío se aproxima a la Península de Yucatán el 22 de enero, llegando a Sisal exactamente el 23 de enero (figura 3.12c, 3.12d) y en la figura 3.12e y 3.12f el frente ya ha pasado completamente la Península, aproximándose al Mar Caribe.

Además, es notable observar que la dirección y la velocidad del viento son muy diferentes antes y después del frente frío. Si se observan los símbolos de barbas, antes de llegar el frente se tienen por lo general, vientos que se encuentran entre 13 y 17 nudos y que soplan desde el sur-sureste y los vientos detrás del frente hay algunos de 3-7 nudos y otros de 8-13 nudos soplando desde noroeste.

En cuanto a la temperatura, se puede apreciar que antes de llegar el frente a la península, se tienen temperaturas aproximadas de 26.6 °C (80 °F) y después del frente cambian a 21.1 °C (70 °F). Respecto a la humedad, se observa que conforme el frente avanza, la humedad disminuye.

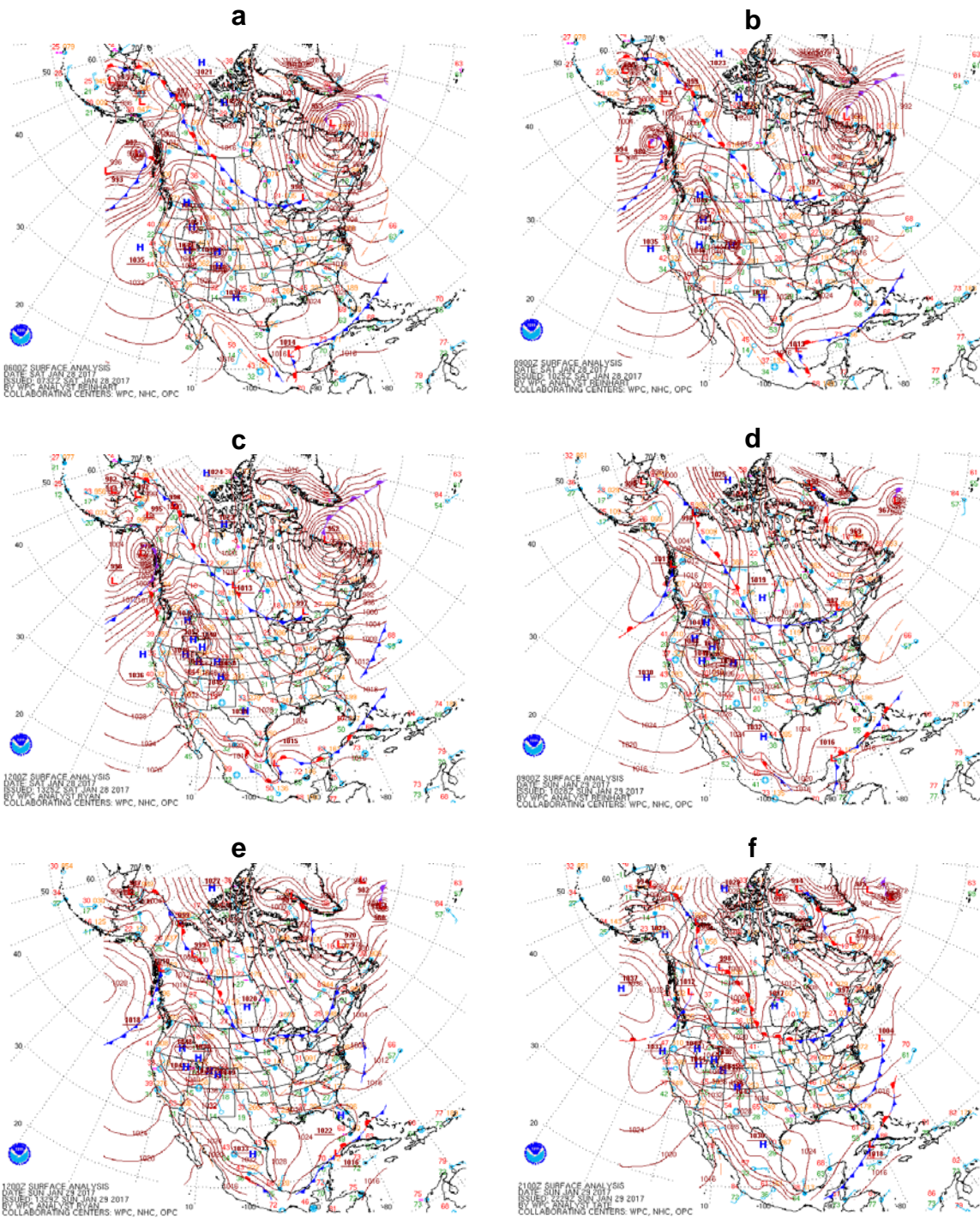


Figura 3.13 Mapas de superficie - segundo frente (invierno 2017). (a) 28 enero 00:00 h (b) 28 enero 03:00 h (c) 28 enero 06:00 h (d) 29 enero 03:00 h (e) 29 enero 06:00 h (f) 29 enero 21:00 h (NOAA, 2019).

Como en la figura anterior, en la figura 3.13 también se observa la aproximación del frente frío por el Golfo de México (figura 3.13a y figura 3.13b); sin embargo, se observa un centro de baja presión cercano al estado de Veracruz, dando lugar a un frente estacionario (choque de dos masas de aire frío y cálido) quedando inmóvil (figura 3.13c y figura 3.13d). Sin embargo, cuando el centro de baja presión se desplaza hacia el este, el frente frío trata de incorporarse nuevamente (figura 3.13e y figura 3.13f). A diferencia del primer frente (figura 3.12), aunque la dirección del viento cambia noreste a noroeste, sus velocidades no son tan fuertes; por ejemplo, de 1-2 nudos (figura 3.13b) e incluso en la figura 3.13c y figura 3.13d se observa que están en calma. Respecto a la temperatura, si se observa un cambio significativo, ya que delante del frente oscila entre los 21 °C (70 °F) y después del frente las temperaturas están alrededor de 15 °C (60 °F). También se notan cambios en la humedad, ya que delante del frente frío se tienen humedades mayores que después del frente.

3.4 Análisis de imágenes satelitales

Para confirmar la llegada del polvo del Sahara a Sisal, en la figura 3.14 se muestran imágenes satelitales de Dust extinction (Aerosol Optical Thickness, 550 nm) tomada del programa "Earth" y los datos GEOS-5 (Goddard Earth Observing System).

En la figura 3.14a se muestra la imagen satelital para el 11 de julio del 2018, que fue el día en que se observó la mayor concentración de partículas de aerosol por XRF (figura 3.3) y en la figura 3.14b es un zoom mostrando el territorio mexicano.

En estas imágenes se puede detectar como el transporte del polvo mineral (representado en color amarillo), proveniente de África llega a la Península de Yucatán. Por otro lado, en las figuras 3.14c-d se muestra una imagen del día 21 de enero 2017. En ambas figuras se puede observar que durante el mes de enero no se presenta transporte de polvo del Sahara, ya que se puede apreciar que el color predominante en la Península de Yucatán es el azul. Además, en la figura 3.14c se observa que el polvo mineral permanece en el continente africano. En los anexos se presentan las imágenes satelitales para todo muestreo de la temporada de verano-2018.

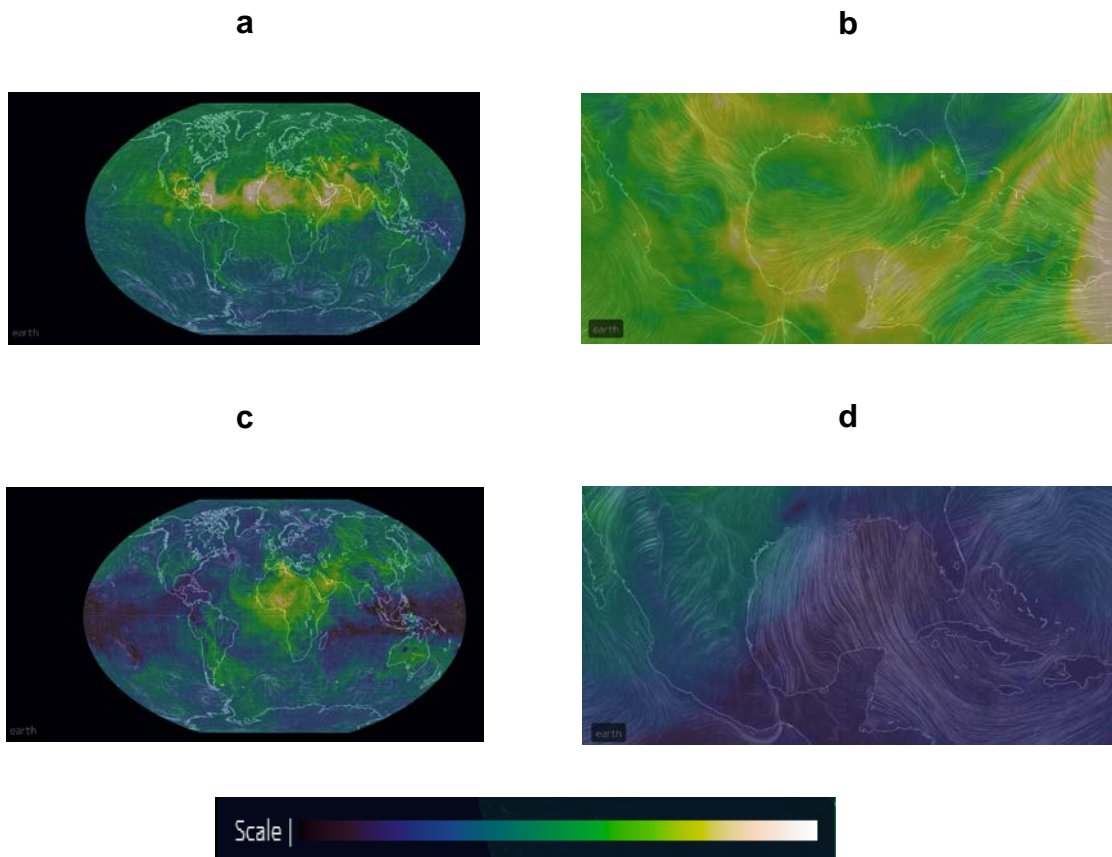


Figura 3.14. Aerosol Optical Thickness. a) 11 de julio del 2018 a nivel global, b) 11 de julio del 2018 en territorio mexicano, c) 21 de enero 2017 a nivel global, y d) 21 de enero 2017 en territorio mexicano (Earth, 2019).

3.5 Retrotrayectorias de las masas de aire (HYSPLIT)

En las figuras 3.15 y 3.16 se presentan las retrotrayectorias obtenidas por el programa HYSPLIT a 72 h (columna izquierda) y a 13 días (columna derecha) para las temporadas de verano-2018 e invierno-2017 a 0, 250, y 500 metros de altura sobre el nivel del suelo.

Las figuras 3.15a y 3.15b corresponden al 10 de julio y las figuras 3.15c y 3.15d pertenecen al día 14 de julio, fechas en las cuales se observa un incremento en la concentración del aerosol de acuerdo a la figura 3.3. Ahora, las figuras 3.16a y 3.16b son del día 9 de julio y las figuras 3.16c y 3.16d corresponden al 13 de julio, fechas donde la concentración de aerosol fue mínima (ver figura 3.3). Como se puede observar en todas las figuras, las masas de aire para la temporada de verano-2018 venían desde el este, en algunos casos como la figura 3.15b y 3.15c, se puede apreciar que provenían desde África, confirmando nuevamente la propuesta sobre la procedencia del aerosol muestreado en Sisal.

Rosinski et al. (1988), también corrieron retrotrayectorias isentrópicas a 72 h y en todas ellas se puede apreciar que las masas provenían del este, atravesando zonas continentales (Islas de la zona tropical) como ocurre en el presente estudio.

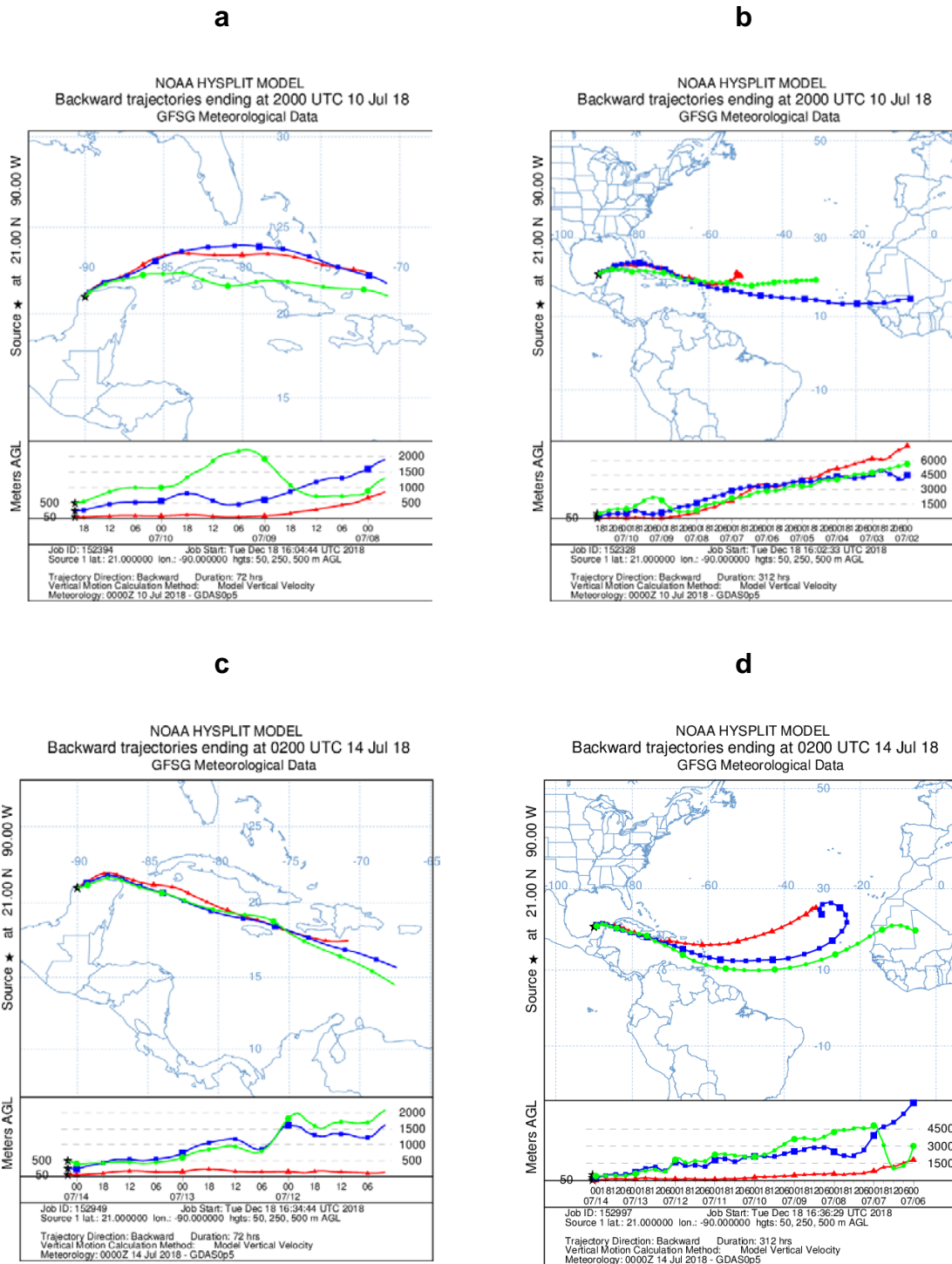


Figura 3.15. Retrotrayectorias para la temporada de verano-2017. Columna izquierda se corrieron a 72 h y la columna derecha se corrieron a 13 días (NOAA, 2018). a y b) corresponden al 10 de julio 2018, mientras que c y d) al 14 de julio 2018.

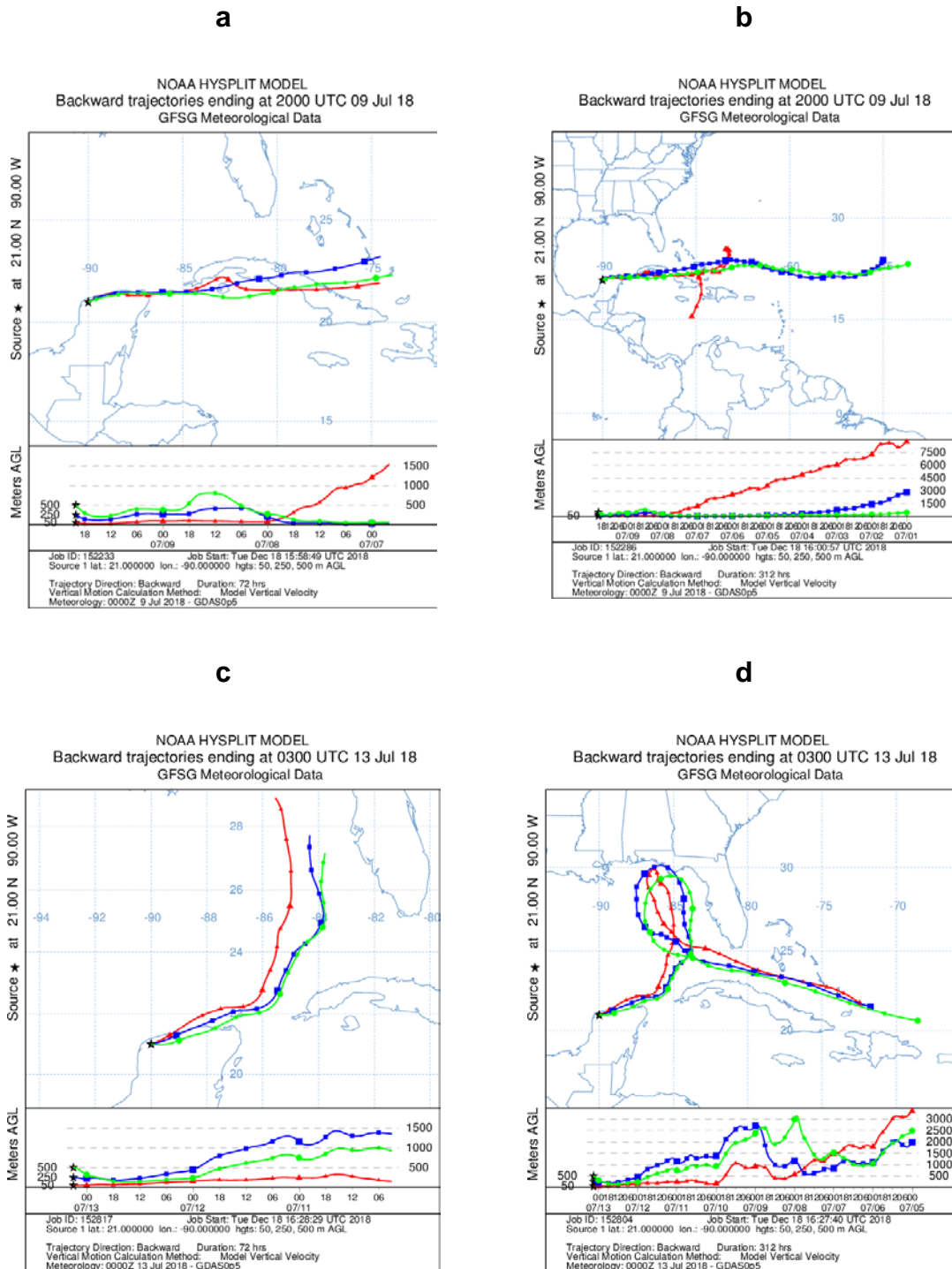


Figura 3.16. Retrotrayectorias para la temporada de verano-2017. Columna izquierda se corrieron a 72 h y la columna derecha se corrieron a 13 días (NOAA, 2018). a y b) corresponden al 9 de julio 2018, mientras que c y d) al 13 de julio 2018.

Las figuras 3.17a y 3.17b están asociadas al primer frente frío que fue el 23 de enero 2017 y las figuras 3.17c y 3.17d corresponden al segundo frente frío que fue el 29 de enero del 2017. Por otro lado, las figuras 3.18a y 3.18b, pertenecen al día 27 de enero del 2017, mientras que las figuras 3.18c y 3.18d son del 02 de febrero del 2017, períodos en los que no se presentaron frentes fríos. Como se puede observar en todas las retrotrayectorias de invierno (figura 3.17) las masas de aire provienen del norte, y en algunos casos se puede observar que su origen es desde Estados Unidos, atravesando el Golfo de México y llegando a la Península de Yucatán. Por otro lado, en las figuras 3.18c y 3.18d se puede ver que las masas de aire que llegaron a Sisal provenían del Océano Atlántico, pasando por Cuba. Al analizar estas gráficas, se puede evidenciar que, aunque las partículas tienen gran influencia marina, también tienen influencia continental del Norte.

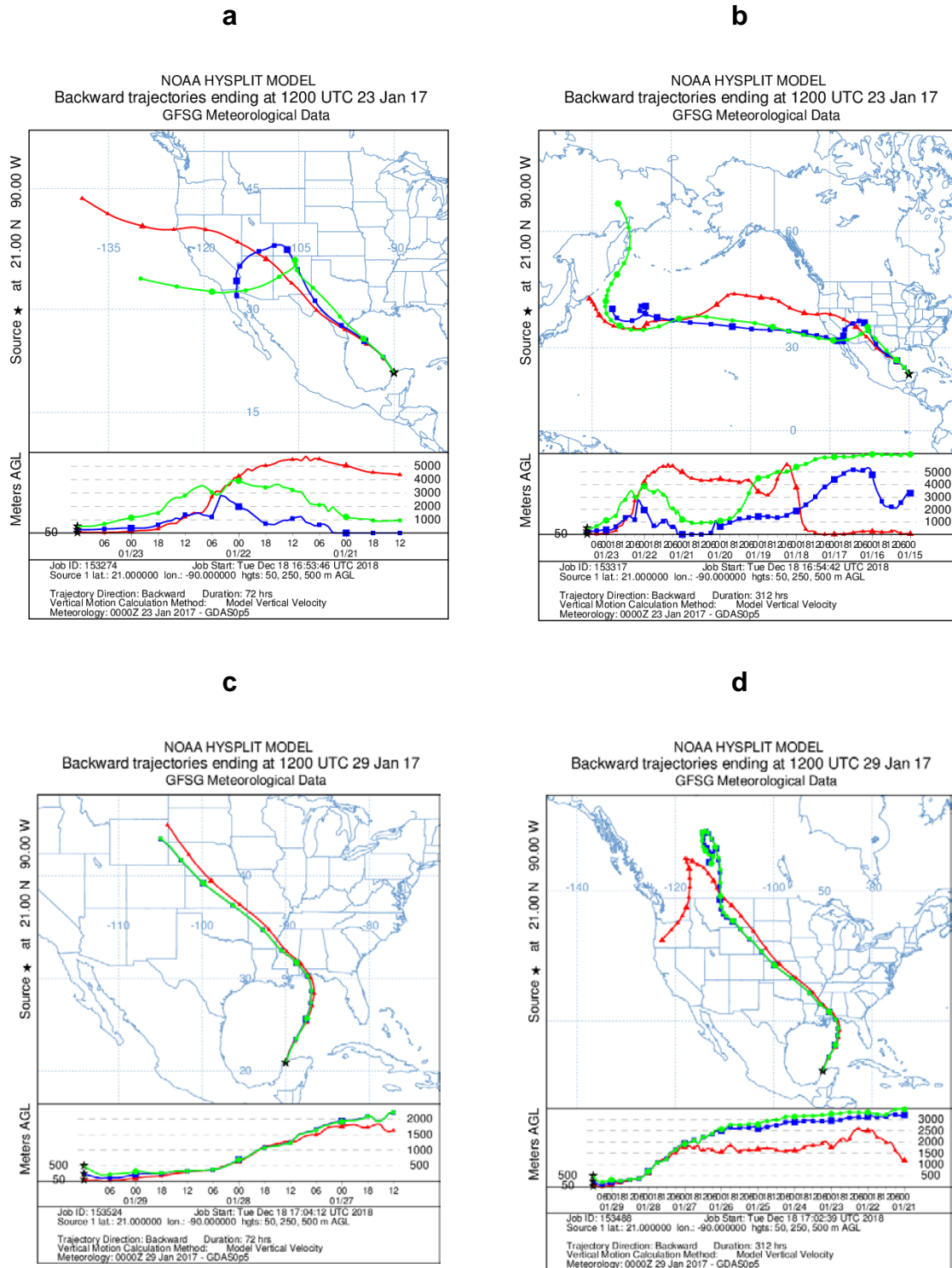


Figura 3.17. Retrotrayectorias para la temporada de invierno-2017. Columna izquierda se corrieron a 72 h y la columna derecha se corrieron a 13 días (NOAA, 2018). a y b) corresponden al 23 de enero 2017, mientras que c y d) al 29 de enero 2017.

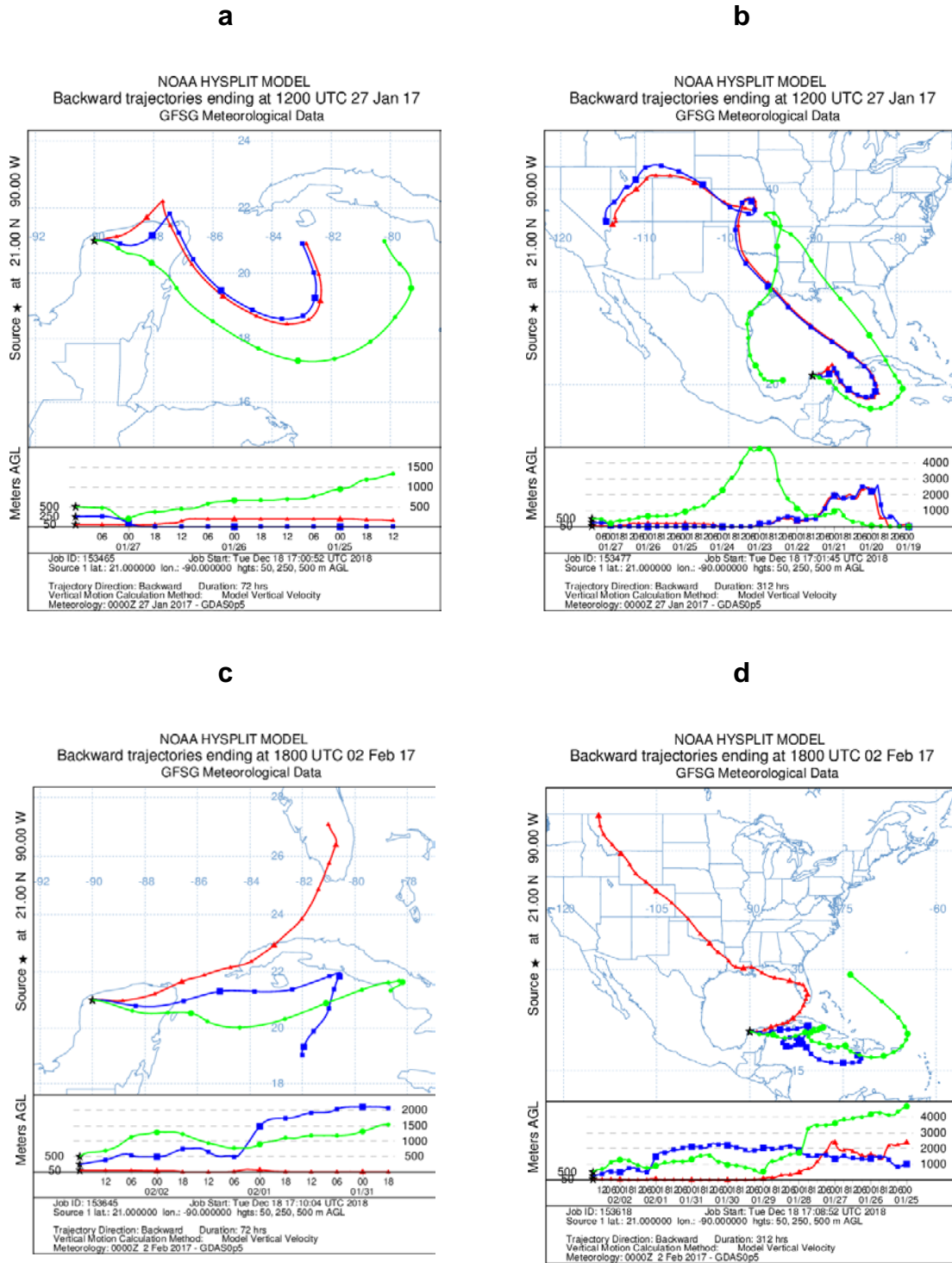


Figura 3.18. (Continuación) Retrotrayectorias para la temporada de invierno-2017. Columna izquierda se corrieron a 72 h y la columna derecha se corrieron a 13 días. (NOAA, 2018). a y b) corresponden al 27 de enero 2017, mientras que c y d) al 02 de febrero del 2017.

3.6 Núcleos de glaciación

3.6.1 Concentración de INPs experimentales

En la figura 3.19, se presenta la concentración de INPs en función de la temperatura para verano-2018 (figura 3.19a) y para invierno-2017 (figura 3.19b). Ambas concentraciones son del mismo orden que las encontradas en la capa limite marina, donde las campañas de medición fueron llevadas a cabo el verano del 2014 en el Ártico Canadiense por Irish et al. (2019), en la costa oeste de Canadá en el mes de agosto del 2013 por Mason et al. (2015) y en Cabo Verde, investigación realizada por Welti et al. (2018). Para ambas temporadas (invierno-2017 y verano-2018) se observa que la mayoría de partículas muestreadas actúan como INP entre -15 y -35 °C. En el caso del verano-2018 los resultados son congruentes con los reportados en la literatura. Por ejemplo, Atkinson et al. (2013) al trabajar con diferentes polvos minerales observaron que el rango de temperatura de nucleación varía de -13 a -35 °C. Broadley et al. (2012) al tratar con muestras de Illita observaron que éstas nucleaban en un rango entre -23 y -37 °C. Por último, en el estudio realizado por Welti et al. (2018) se indica que las partículas muestreadas nucleaban a temperaturas entre -8 y -16 °C. De la figura 3.19a, también se puede inferir que el polvo mineral que arribó a la Península de Yucatán tiene diferente composición debido a la gran variación de la temperatura en que las partículas nucleaban, esto puede ser corroborado por los estudios realizados por Atkinson et al. (2013), donde se muestra que las partículas más efectivas en la nucleación de hielo fueron los feldespatos de potasio, seguidos por feldespatos de sodio y calcio. Entre las menos efectivas se reportaron el cuarzo,

montmorillonita, calcita, clorita y mica, los cuales también son componentes del polvo mineral. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, durante el transporte desde África, este aerosol pudo ser afectado por otras partículas de aerosol, ya sea química o físicamente, alterando sus propiedades para actuar como INP pudiendo causar una disminución en su eficiencia para actuar como INP, lo cual puede evidenciarse cuando las partículas nuclean a temperaturas más bajas, tal como se ve en la figura 3.19a.

Por el contrario, en invierno-2017 (figura 3.19b) se observa que hay algunas partículas que empiezan a nuclean a temperaturas más cercanas a 0 °C, indicando la presencia de bioaerosoles tal como lo muestran Attard et al. (2012), cuando al realizar experimentos con *Pseudomonas*, estas facilitaron la formación de hielo a temperaturas tan altas como -3 °C.

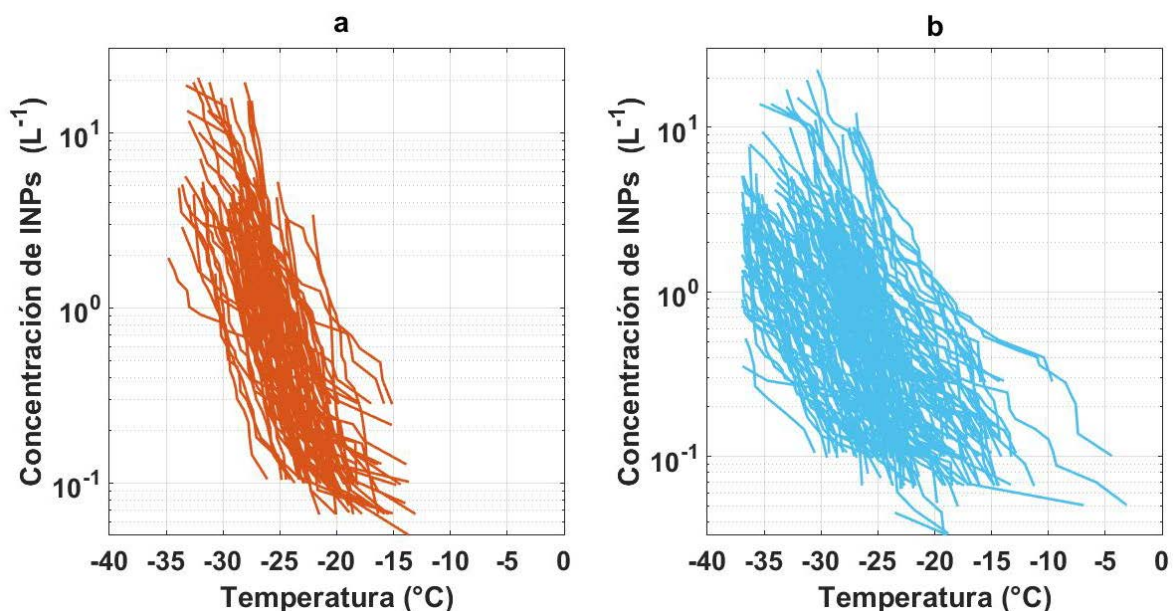


Figura 3.19. Concentración experimental de INPs en Sisal. (a) verano-2018, (b) invierno-2017. Cada línea representa la concentración de evaluada para cada etapa del MOUDI.

En la figura 3.20a se muestra una comparación de la concentración de INP en función de tres temperaturas -15, -20 y -25 °C, siendo las partículas más eficientes, aquellas que nuclean a temperaturas más cercanas a los 0 °C. Se puede notar que la concentración de INPs aumenta al disminuir la temperatura para ambas temporadas. Los INPs más eficientes fueron encontrados para la temporada de invierno (barras azules), ya que sus concentraciones a -15 y -20 °C fueron mayores que en verano (barras naranjas). Sin embargo, la concentración total de INPs para el verano-2018 fue mayor en comparación con el invierno-2017 (figura 3.20 b). Esto se debe a que la concentración de INPs a -25 °C es mayor en verano, con valores muy por encima que los encontrados a -15 y -20 °C. Para evaluar este comportamiento detalladamente durante el verano y el invierno, se realizó una serie de tiempo donde se muestra la concentración de INPs a -15, -20 y -25 °C durante los dos periodos de muestreo (figura 3.21).

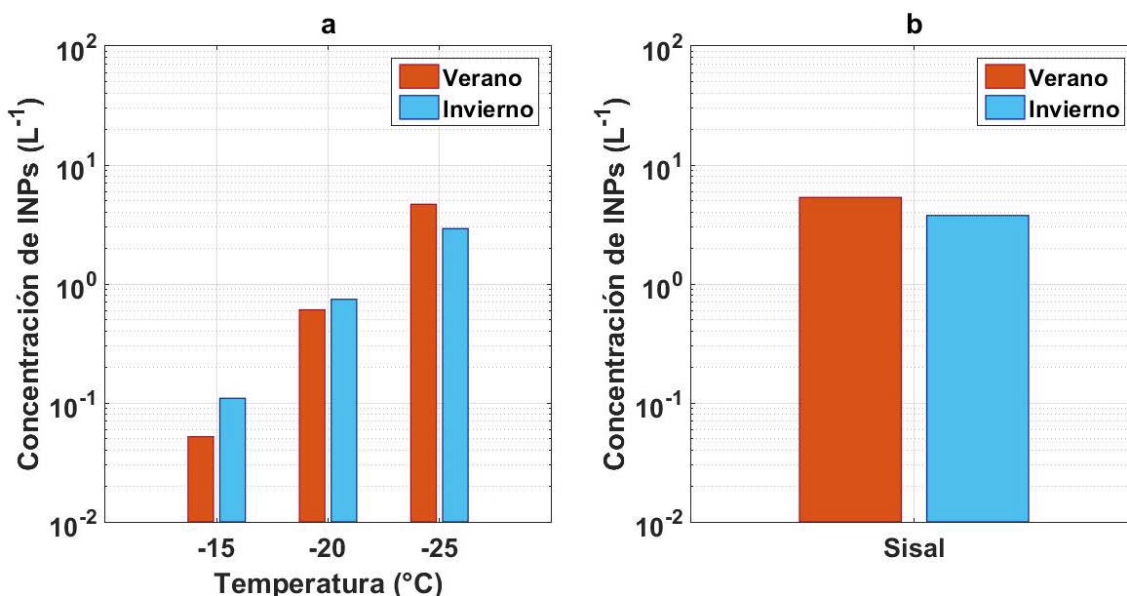


Figura 3.20. (a) Comparación de concentración de INPs en Sisal en función de la temperatura (-15 °C, -20 °C y -25 °C), y (b) concentración total de INPs para el verano-2018 y el invierno-2017.

En la figura 3.21, se puede confirmar que en invierno existe la presencia de partículas más eficientes que en verano, ya que en la mayoría de días de muestreo se encontraron partículas que nucleaban alrededor de -15°C (barras rojas). En cambio, para verano se observan INPs que nuclean a esa misma temperatura solamente durante los días 3, 5, 11 y 16 de julio, contribuyendo en menor medida a la concentración en esta temperatura. Cabe resaltar que para los dos primeros días mencionados anteriormente podrían tener orígenes regionales, en cambio los dos días siguientes su fuente, posiblemente puede ser de polvo mineral, ya que en la figura 3.3 se evidencia una alta concentración de partículas para estos días.

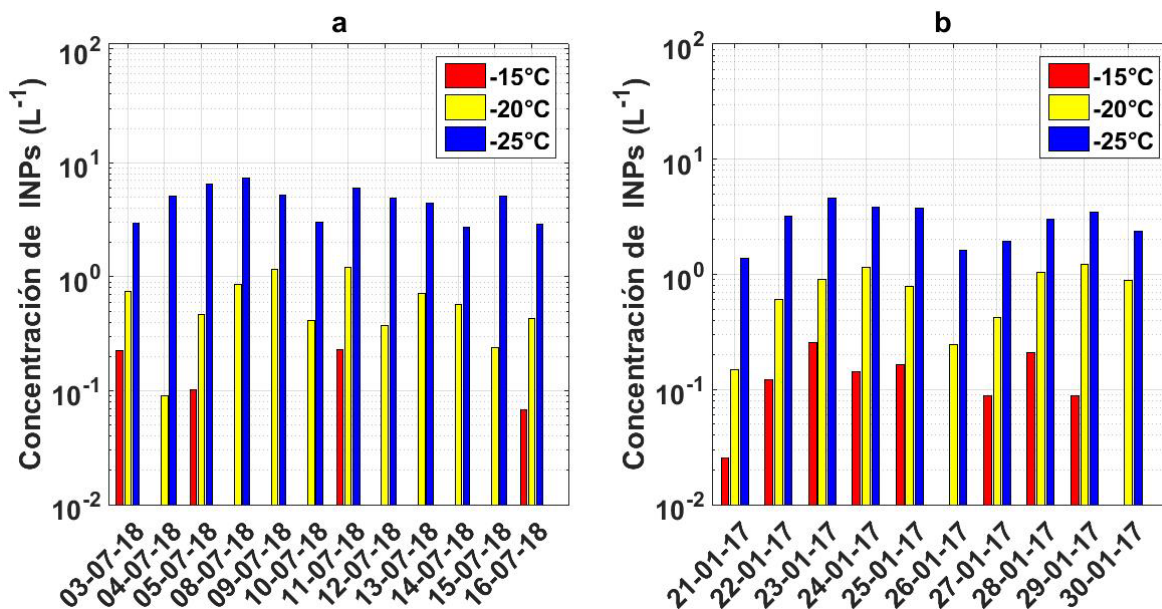


Figura 3.21. Serie de tiempo para concentración de INPs en Sisal a -15°C , -20°C y -25°C . (a) verano-2018, (b) invierno-2017.

En cambio, para invierno la concentración de INPs más eficientes se observan para los días 23 y 28 de enero, los cuales corresponden con la llegada de los frentes fríos. Por lo tanto, el origen de estas partículas podría ser foráneo. La eficiencia de los INPs durante la temporada de invierno puede estar relacionada con organismos biológicos como *Vibrio alginolyticus*, *Vibrio natriegens*, *Vibrio neocaledonicus* y *Vibrio parahaemolyticus*, gamaproteobacterias de origen marino identificadas en el estudio realizado por Ladino et al. (2019). Si bien las sales marinas que en invierno-2017 se encontraron en altas concentraciones son excelentes CCN, pero muy pobres INPs debido a su alta solubilidad. Los sulfatos típicamente son INPs muy ineficientes; sin embargo, Abbatt et al. (2006) propone al sulfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, como un candidato de INP, debido a que la saturación que se necesita para formar nubes cirrus es baja comparada con la nucleación homogénea. Otro tipo de partículas de aerosol que podría contribuir como INP eficientes en invierno podría ser el polvo mineral local, ya que se observó la presencia, aunque en bajas concentraciones, de Al, Fe, Si y Ca.

A continuación, se presenta la temperatura a la cual las partículas de aerosol muestreadas comienzan a nuclear hielo (Onset temperature, T_0) en función del tamaño de partícula durante verano-2018 (figura 3.22a) e invierno-2017 (figura 3.22b).

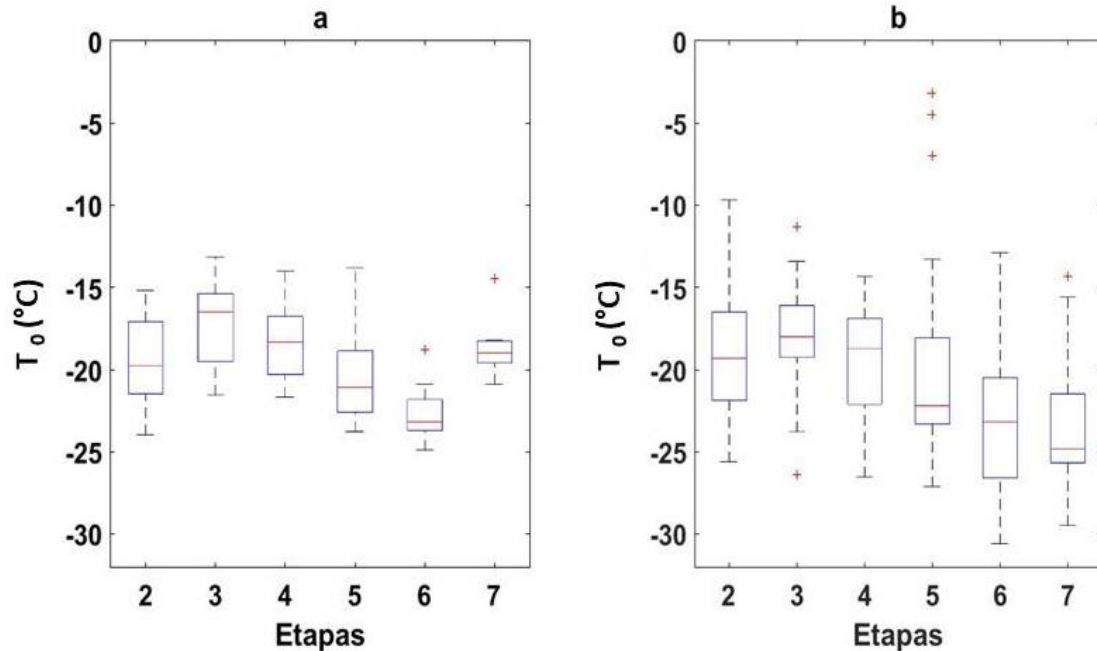


Figura 3.22. T_0 de INPs en Sisal para diferentes tamaños de aerosol (diámetro, μm), stage 2 (5.6-10), stage 3 (3.2-5.6), stage 4 (1.8-3.2), stage 5 (1-1.8), stage 6 (0.56-1), stage 7 (0.32-0.56). a) verano-2018, b) invierno-2017.

Para verano (figura 3.22a), se observa que las partículas de aerosol que presentan un T_0 más cercano a $0\text{ }^\circ\text{C}$ fueron encontradas en la etapa 3, cuyo diámetro varía entre 3.2 y $5.6\text{ }\mu\text{m}$, seguido por la etapa 4 y la etapa 2, donde el diámetro de partícula corresponde a 1.8 - $3.20\text{ }\mu\text{m}$ y 5.6 - $10\text{ }\mu\text{m}$, respectivamente. Por el contrario, para invierno (figura 3.22b), partículas que presentan un T_0 más eficiente se encuentran en las etapas 3, 2 y 4. Cabe resaltar que el tamaño de las partículas de aerosol proveniente de polvo mineral y que puede actuar como INP es típicamente mayor a $0.3\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro (Mahowald et al., 2013) y estarían dentro del rango de las partículas colectadas. Aunque son muy pocas las partículas encontradas que nuclean a temperaturas altas, esto indica que en el

Golfo de México existe la presencia de eficientes INPs y es necesario llevar a cabo más investigaciones para entender el papel que estas partículas pueden jugar en los patrones de precipitación regionales.

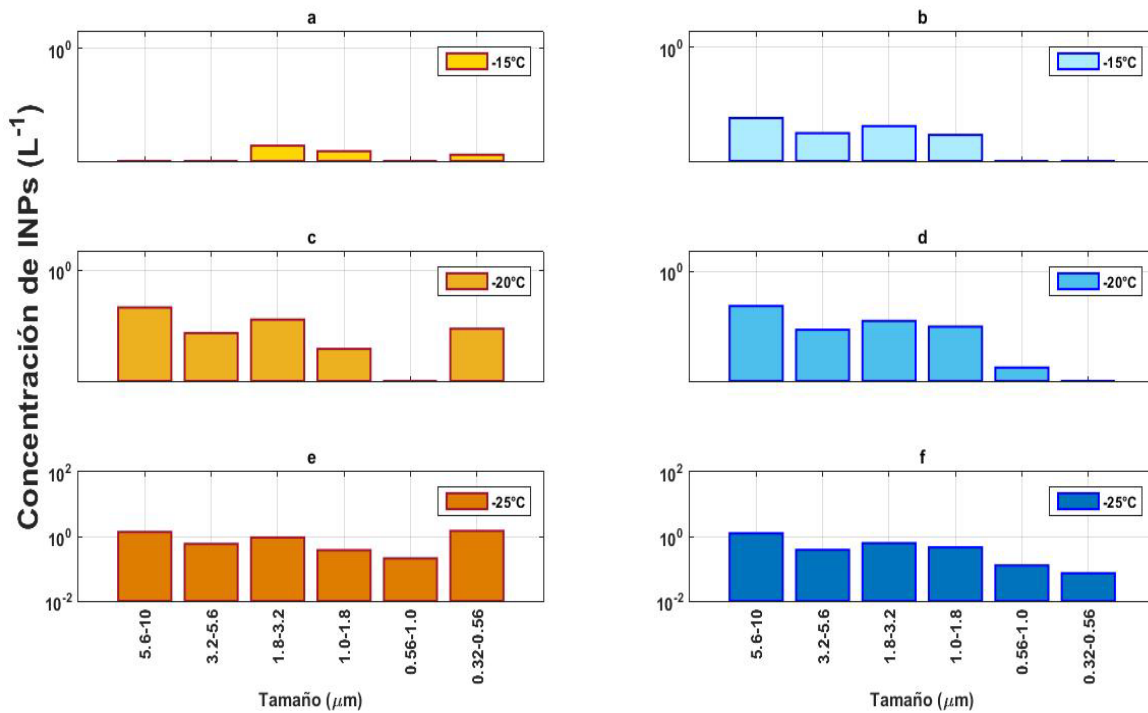


Figura 3.23. Concentración de INPs en función del tamaño (a) verano-2018 a -15 °C, (b) invierno-2017 a -15 °C, (c) verano-2018 a -20 °C, (d) invierno-2017 a -20 °C, (e) verano-2018 a -25 °C, (f) invierno-2017 a -25 °C.

En la figura 3.23 se muestra la concentración de INPs a -15, -20 y -25 °C en función del tamaño de las partículas, para verano-2018 (columna izquierda) e invierno-2017 (columna derecha). Al comparar las figuras 3.23a y 3.23b, se puede observar que el tamaño de partículas más eficientes fue de 1.8 a 3.2 μm para verano y 5.6 a 10 μm para invierno; sin embargo, para esta última temporada se puede observar altas concentraciones comprendidas entre 1.0 y 10 μm. Al

comparar las figuras 3.23c y 3.23d, la etapa con más alta concentración para las dos temporadas fue la etapa dos, donde el tamaño de partícula corresponde a 5.6-10 μm . Por último, entre las figuras 3.23e y 3.23f, la mayor concentración de INPs se observa para partículas con diámetros de 0.32 a 0.56 μm para verano-2018 y de 5.6 a 10 μm para invierno-2017. De acuerdo a los resultados, es importante destacar que para verano del 2018 en las figuras 3.23a y 3.23b la concentración de INPs fue mayor para partículas más grandes. Esto puede deberse en parte a que algunos de los compuestos del polvo mineral mejoran su capacidad de nucleación cuanto más grandes sean, ya que incrementa la probabilidad de tener más sitios activos. La capacidad de nucleación respecto al tamaño de partícula puede ser evidenciada en los resultados presentados por Welti et al. (2019). En esos estudios los autores trabajaron con feldespatos de potasio, de sodio y de calcio con diferentes tamaños. Las partículas que presentaron mayores temperaturas de nucleación fueron aquellas con diámetros de 0.8 μm .

Por otra parte, se evidencia que la más alta concentración de INPs para invierno-2017 siempre se encuentra en partículas de gran tamaño, por lo cual es muy probable que bioaerosoles hayan sido colectados, ya que el tamaño de las partículas biológicas como bacterias y hongos varía entre 0.3 a 100 μm de diámetro (Maser & Jaenicke, 1995) y son clasificadas dentro de la moda gruesa y en partículas gigantes (Lohmann et al., 2016). Además, cabe recordar que en la temporada de Invierno-2017 Ladino et al. (2019) encontraron bacterias Gram negativas las cuales serían posibles candidatos para actuar como INP, debido a que este tipo de microorganismos posee en su membrana a las porinas

(Beveridge, 1999), que son proteínas con estructura de barril- β . Las porinas han sido propuestas como sitios activos, ya que la proteína tiene residuos polares que están hacia dentro del barril para permitir el transporte de moléculas a través del canal acuoso (Welte et al., 1995). Por lo tanto, se podría especular que en este punto podría existir interacción con las moléculas de vapor de agua para formar el embrión de hielo.

Por último, con el fin de entender las diferencias encontradas a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ entre verano e invierno, se presenta una comparación de la concentración de microorganismos biológicos durante las dos temporadas. En color café se muestra la concentración de microorganismos que fueron colectados en el verano-2018 y en color azul, aquellos colectados en invierno-2017. La concentración de bacterias a las 24 horas de colectadas se muestran en la figura 3.24 y la concentración de hongos a las 72 horas en la figura 3.25.

Para el crecimiento de microorganismos son importantes algunos factores como la temperatura, humedad, pH, y nutrientes (Jones & Harrison, 2004) y en este caso se puede observar que durante el verano-2018 hubo mayor concentración de microorganismos, con lo cual se puede inferir que en temporadas con temperaturas más cálidas los microorganismos se desarrollaran con más facilidad.

Por otro lado, en la figura 3.24a y 3.25a se observa que hubo un incremento de microorganismos desde el 12 de julio el cual puede ser estar asociado con la llegada del polvo del Sahara. Además, teniendo en cuenta los resultados de la figura 3.21 se observa que durante el invierno-2017 aerosol colectado presentó

gran eficiencia para actuar como INP, lo cual podría tener relación con la presencia de microorganismos. Igualmente cabe mencionar, que no todo el microorganismo puede comportarse como INP, solo alguna parte de ellos, como la piel, las esporas o algunas enzimas son las que cumplen esta función, las cuales pueden ser alteradas por la temperatura y por lo tanto se observa esta variación durante estas dos temporadas. Por lo anterior, sería de gran interés llevar a cabo pruebas para evaluar la habilidad para comportarse como INP a cada microorganismo aislado y de la misma manera continuar con la investigación en otros meses del año.

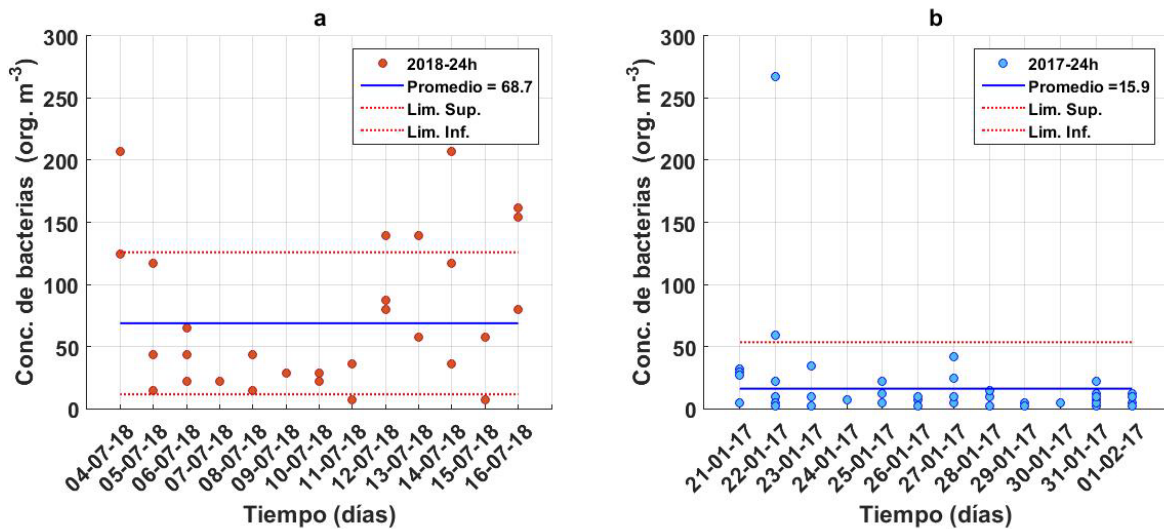


Figura 3.24. Concentración de bacterias después de 24 horas. (a) verano-2018 y (b) invierno-2017.

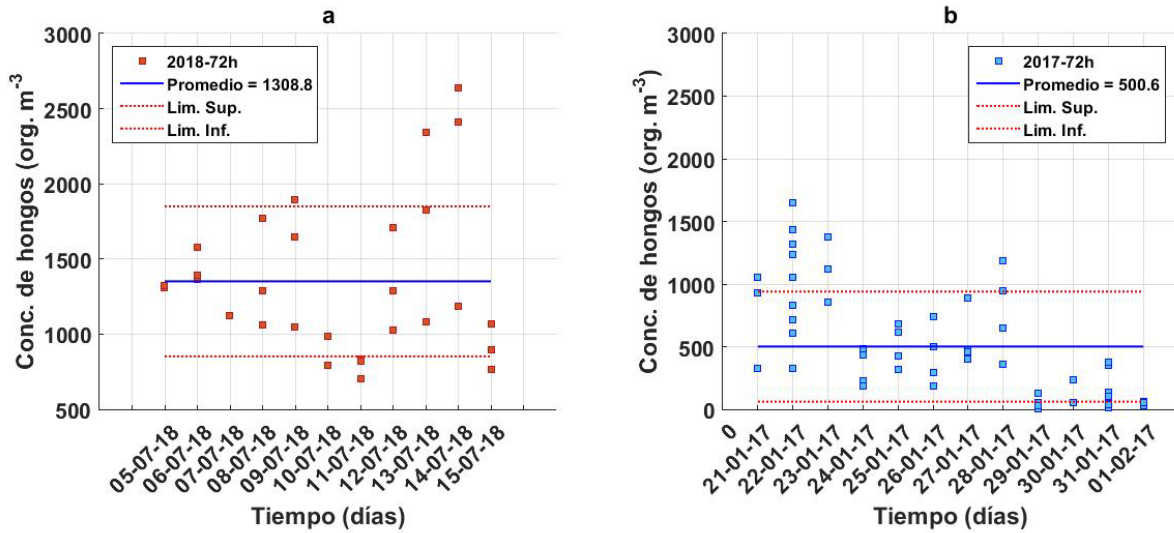


Figura 3.25. Concentración de hongos después de 72 horas. (a) verano-2018 y (b) invierno-2017.

Finalmente, con los resultados generados del presente estudio, se puede observar que en Sisal (Yucatán), se puede encontrar variabilidad de aerosol tanto en tamaño como en composición, de los cuales se encontraron INPs que pueden estar alterando el ciclo hidrológico de la región, ya que se encontró que hay mayor cantidad y eficiencia en ciertas temporadas del año.

4 Conclusiones

En este trabajo de maestría se logró construir el equipo DFT de manera satisfactoria en el laboratorio de interacción micro y mesoescala en el Centro de Ciencias de la Atmósfera (UNAM), instrumento que funcionó perfectamente, ya que los resultados de las muestras analizadas para el período de verano-2018 fueron comparables con los obtenidos para las muestras de invierno-2017, las cuales fueron evaluadas en la Universidad de British Columbia, Canadá. Además, cabe resaltar que es el primer y único equipo en México, con el que se pueden seguir realizando más investigaciones acerca de los INPs que están presentes en la atmósfera mexicana, lugar donde los INPs son poco explorados y así generar nuevo conocimiento de este componente atmosférico en esta zona del planeta.

Mediante los análisis químicos llevados a cabo con el DFT, se pudo observar que la concentración de INPs fue diferente durante las dos temporadas, presentando una mayor cantidad en verano-2018 que en invierno-2017. Sin embargo, se encontró que las partículas colectadas en invierno presentaban mejor capacidad para actuar como INPs.

De acuerdo a los análisis llevados a cabo, se logró realizar la cuantificación y la caracterización del aerosol colectado en Sisal, Yucatán durante los meses de julio (verano-2018) y enero-febrero (invierno-2017), encontrando alto contenido de elementos como Al, Fe, Si, entre otros, característicos de polvo mineral para el verano y elementos como Na y Cl para el invierno. Además, después de observar una composición totalmente diferente en las dos épocas, se confirmó que el

aerosol de Sisal está altamente influenciado por partículas foráneas, las cuales tienen el potencial de afectar en el ciclo hidrológico regional.

Al tener en cuenta las concentraciones de las partículas de aerosol obtenidas con el LasAir y el CPC, se evidenció que en la temporada de verano-2018 la concentración fue mayor, lo que se traduce en una mayor concentración de INPs en esta época del año como se muestra en la figura 3.20.

Con el fin de evaluar la capacidad que tienen los bioaerosoles para actuar como INPs en una zona levemente influenciada por la contaminación como lo es Sisal, se colectaron microorganismos (hongos y bacterias). Después de los análisis llevados a cabo con el DFT (figura 3.21) y los resultados de la concentración de microorganismos (figura 3.24 y 3.25) se infiere que los bioaerosoles que podrían actuar como potenciales INPs estarían relacionados con las llegadas de masas de aire foráneas (del Sahara, Golfo de Mexico, o Estados Unidos), por lo tanto, el ciclo hidrológico de esa zona puede ser modificado por partículas emitidas desde otras fuentes no mexicanas.

5 Recomendaciones

Se recomienda realizar campañas de medición mensuales durante un año con la intención de realizar una caracterización completa sobre el aerosol en Sisal, con el fin de adquirir una base de datos única de composición química, física y microbiológica.

Asimismo, evaluar la capacidad que tienen las partículas de aerosol para actuar como INPs en diferentes meses del año y en diferentes puntos de la península de Yucatán, ya que que trabajos de este tipo hay muy pocos en la zona tropical.

De igual manera, se recomienda realizar una caracterización más profunda del aerosol, utilizando técnicas como la espectroscopia electrónica de transmisión, resonancia magnética nuclear de protón y espectrometría de masas, con el objetivo de tener información más específica de estas partículas. Por ejemplo, al determinar su composición más exacta, se puede inferir si las partículas son de origen local o son transportadas desde otros lugares y como pueden ser estas afectar en su capacidad para actuar como INP.

Por último, sería de gran interés realizar esta clase de estudios en otros puntos de México para evaluar la capacidad que tienen los diferentes tipos de aerosol para comportarse como INPs y generar conocimiento de calidad en el país.

6 Bibliografía

Abbatt, J., Benz, S., Cziczo, D., Kanji, Z. & Möler, O. Solid ammonium sulfate aerosols as ice nuclei: a pathway for cirrus cloud formation. *Science.*, 313,1770-1773, 2006.

Albrecht, B. Aerosols, Cloud Microphysics, and Fractional Cloudiness. *Science*, 245, 1227–1230, 1989.

Alpert, P., Aller, J. & Knopf, D. Initiation of the ice phase by marine biogenic surfaces in supersaturated gas and supercooled aqueous phases. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 19882–19894, 2011.

Alvain, S., Moulin, C., Dandonneau, Y. & Loisel, H. Seasonal distribution and succession of dominant phytoplankton groups in the global ocean: A satellite view. *Global Biogeochem. Cycles*, 22, 2008.

American Meteorological Society, https://definedterm.com/atmospheric_chemistry, 2015.

Andreae, M. & Rosenfeld, D. Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of clouds-active aerosols. *Earth-Sci. Rev.* 89, 13–41, 2008.

Andreae, M. & Crutzen, P. Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry. *Science*, 276, 1052–1058, 1997.

Appendini, C., Hernández, J., Meza, R. & Kurczyn, J. Effect of climate change on wind waves generated by anticyclonic cold front intrusions in the Gulf of Mexico. *Clim. Dyn.*, 51, 3747–3763, 2018.

Aranda, N. Eutrofización y calidad del agua de una zona costera tropical. Tesis de doctorado. Universidad de Barcelona. España. 2004

Archuleta, C., DeMott, P. & Kreidenweis, S. Ice nucleation by surrogates for atmospheric mineral dust and mineral dust/sulfate particles at cirrus temperatures. *Atmospheric. Chem. Phys.* 5, 2617–2634, 2005.

Armstrong, J. & Buseck, P. Quantitative chemical analysis of individual microparticles using the electron microprobe. *Anal. Chem.* 47, 2178–2192, 1975.

Atkinson, J., Murray, B., Woodhouse, M., Whale, T., Baustian, K., Carslaw, K., Dobbie, S., O'Sullivan, D. & Malkin, T. The importance of feldspar for ice nucleation by mineral dust in mixed-phase clouds. *Nature.*, 498, 355–358, 2013.

Attard, E., Yang, H., Delort, A., Amato, P., Pöschl, U., Glaux, C. Koop, T. & Morris, C. Effects atmospheric conditions on ice of nucleation activity of *Pseudomonas*. *Atmos. Chem. Phys.*, 12,9491-9516, 2012.

Bahadir, Ö. Ion-Exchange Chromatography and Its Applications, [En línea] <https://www.intechopen.com/books/column-chromatography/ion-exchange-chromatography-and-its-applications>, 2013. . Acceso 11/01/2019.

Ban, G. & Collins, W. Aerosols: Role in Radiative Transfer. *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, 66–75, 2015.

Bellouin, N. & Haywood, J. Aerosols: Climatology of Tropospheric Aerosols. Encyclopedia of Atmospheric Sciences, 40–47, 2015.

Beveridge, T. Structure of gram-Negative Cell Walls and their derived membrane vesicles. J. Bacteriol., 181, 4725-4733, 1999.

BioStage Single-stage Impactor, [En línea]
https://www.skinc.com/catalog/index.php?cPath=400000000_401000000_401000100. Acceso 03/12/2018.

Blanchard, D. Sea-to-Air Transport of Surface Active Material. Science, 146, 396–397, 1964.

Bleam, W. Clay Mineralogy and Chemistry. Soil and Environmental Chemistry, 2nd ed. Academic Press. United States. p. 90, 105, 2017.

Boucher, O. Atmospheric Aerosol. Properties and Climate Impacts. New York. Springer, 2015.

Boucher, O., Randall, D., Artaxo, P., Bretherton, C. Feingold, G. Forster, P., Kerminen, V., Kondo, Y., Liao, H., Lohmann, U. Rasch, P., Satheesh, S., Sherwood, S. Stevens B. & Zhang, X. Clouds and Aerosols. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 2013.

Broadley, S., Murray, B., Herbert, R., Atkinson, J., Dobbie, S., Malkin, T., Condliffe, E. & Neve, L. Immersion mode heterogeneous ice nucleation by an illite rich powder representative of atmospheric mineral dust. *Atmospheric. Chem.Phys.* 12, 287–307, 2012.

Burrows, S. M., Hoose, C., Pöschl, U., & Lawrence, M. G. Ice nuclei in marine air: Biogenic particles or dust? *Atmospheric. Chem.Phys.* 13, 245–267, 2013.

Buseck, P. & Schawartz, S. Tropospheric Aerosols. *Treatise on Geochemistry*, 4, 91–142, 2003.

Chow, J. C. and Watson, J. G.: Ion chromatography in elemental analysis of airborne particles. En: *Elemental analysis of airborne particles*, CRC Press, Malaysia, pp. 97–137, 1999

Clarke, A., Owens, S. & Zhou, J. An ultrafine sea-salt flux from breaking waves: Implications for cloud condensation nuclei in the remote marine atmosphere. *J. Geophys. Res., [Atmos.]*, 111, 1-14, 2006.

Cox, S., Raza, Z., Kathmann, S., Slater, B. & Michaelides, A. The microscopic features of heterogeneous ice nucleation may affect the macroscopic morphology of atmospheric ice crystals. *Faraday Discuss.* 167, 389, 2013.

Cummins, P., Dowling, O. & O'Connor, B. Ion-Exchange Chromatography: Basic Principles and Application to the Partial Purification of Soluble Mammalian Prolyl Oligopeptidase, 215–228, 2011.

Das, R., Evan, A. & Lawrence, D. Contributions of long-distance dust transport to atmospheric P inputs in the Yucatan Peninsula. *Global Biogeochem. Cy.*, 27, 167–175, 2013.

Decesari, S., Fuzzi, S., Facchini, M. C., Mircea, M., Emblico, L., Cavalli, F., Maenhaut, W. Chi, X. Schkolnik, G. Falkovich, A. Rudich, Y. Claeys, M. Pashynska, V. Vas, G. Kourtchev, I. Vermeylen, R. Hoffer, A. Andreae, M. O. Tagliavini, E. Moretti, F. & Artaxo, P. Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds. *Atmospheric. Chem.Phys.* 6, 375–402, 2006.

DeMott, P., Hill, T., McCluskey, C., Prather, K., Collins, D., Sullivan, R., Ruppel, M., Mason, R., Irish, V., Lee, T., Hwang, C., Rhee, T., Snider, J., McMeeking, G., Dhaniyala, S., Lewick, E., Wentzell, J., Abbatt, J., Lee, C., Sultana, C., Ault, A., Axson, A., Diaz, M., Venero, I., Santos, G., Stokes, M., Deane, G., Mayol, O., Grassian, V., Bertram, T., Bertram, A., Moffetts, B. & Franc, G. Sea spray aerosol as a unique source of ice nucleating particles. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 113, 5797–5803, 2016.

DeMott, P., Prenni, A., Liu, X., Kreindenweis, S., Petters, M., Twohy, C., Richardson, M., Eidhammer, T. & Rogers, D. Predicting global atmospheric ice nuclei distributions and their impacts on climate. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 107, 11217–11222, 2010.

Denman, K., Brasseur, G., Chidthaisong, A., Ciais, P., Cox, P., Dickinson, R., Hauglustaine, D., Heinze, C., Holland, E., Jacob, D., Lohmann, U., Ramachandran, S., Leite da Silva Dias, P., Wofsy, A. & Zhang, X. Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.

Diehl, K., Quick, C., Matthias, S., Mitra, S. & Jaenicke, R. The ice nucleating ability of pollen Part I: Laboratory studies in deposition and condensation freezing modes. *Atmospheric Res.*, 58, 75–87, 2001.

DIGAOHM. Dirección General Adjunta de Oceanografía, Hidrografía y Meteorología. [En línea] <http://digaohm.semar.gob.mx/cuestionarios/cnarioSisal.pdf>. Acceso 19/01/2019.

Dionex Corporation. ICS-90 Ion Chromatography System Operator's Manual. System.031851, 2006.

DURÁN, R. & Méndez, M. 2010. Selva baja caducifolia con cactáceas candelabroiformes en Biodiversidad y Desarrollo Humano de Yucatán. CICY, PPD-FMAM, CONABIO, SEDUMA. pp. 141-142.

Espinosa, A., Herrera, J., Miranda, J., Mercado, F., Veytia, M., Cuautle, M & Cruz, J. Development of an X-Ray fluorescence spectrometer for environmental science applications. *Instrum. Sci. Technol.*, 40, 603-617, 2012.

Feingold, G., Cotton, W., Kreidenweis, S. & Davis, J. The impact of giant cloud condensation nuclei on drizzle formation in stratocumulus: Implications for cloud radiative properties. *J. Atmospheric Sci.*, 56, 4100–4117, 1999.

"Fitzgerald, J. Marine Aerosols: a Review. *Atmos. Environ.*, 25, 533–545, 1991."

Fletcher, N. Active Sites and Ice Crystal Nucleation. *J. Atmospheric Sci.*, 26, 1266–1271, 1969.

Freedman, M. Potential Sites for Ice Nucleation on Aluminosilicate Clay Minerals and Related Materials. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 3850–3858, 2015.

Fuentes, E., Coe, H., Green, D., de Leeuw, G. & McFiggans, G. Laboratory-generated primary marine aerosol via bubble-bursting and atomization. *Atmospheric Meas. Tech.*, 3, 141–162, 2010.

Graham, B., Mayor, O., Guyon, P., Roberts, G., Decesari, S., Facchini, C., Artaxo, P., Maenhaut, W., Köll, P. & Andreae, M. Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia¹. Characterization by NMR and GC-MS. *J. Geophys. Res.*, [Atmos.], 107, 8047, 2002.

Hamilton, J., Webb, P., Lewis, A., Hopkins, J., Smith, S. & Davy, P. Partially oxidised organic components in urban aerosol using GCXGC-TOF/MS. *Atmospheric. Chem. Phys.*, 4, 1279–1290, 2004.

Hansell, D., Carlson, C., Repeta, D. & Schlitzer, R. Dissolved Organic Matter in the Ocean: A Controversy Stimulates New Insights. *Oceanography*, 22, 202–211, 2009.

Hansen, J., Sato, M. & Ruedy, R. Microphysics of Clouds and Precipitation Second Revised and Enlarged Edition with an Introduction to Cloud Chemistry and Clouds Electricity. New York: Kluwer Academic Publishers, 1997.

Hasenkopf, C., Veghte, D., Schill, G., Lodoysamba, S., Freedman, M. & Tolbert, M. Ice nucleation, shape, and composition of aerosol particles in one of the most polluted cities in the world: Ulaanbaatar, Mongolia. *Atmospheric Environ.*, 139, 222–229, 2016.

Haywood, J. Atmospheric aerosols and their role in climate change. *Clim. Change.* 27, 449-463, 2016.

Heintzenberg, J., Covert, D. & Dingenen, R. Size distribution and chemical composition of marine aerosols: a compilation and review. *Tellus B Chem Phys Meteorol.* 52, 1104–1122, 2000.

Hernández, A., Miranda, J. & Pineda, J. X-Ray Fluorescence Analysis of Fine Atmospheric Aerosols from a Site in Mexico City. *J. Nucl. Phy. Mat. Sci. Rad. A.* 4, 25–30, 2016.

Herrera, J., Aranda, N., Troccoli, L., Comín, F. & Madden, C. Coastal Eutrophication in the Yucatán Peninsula. *Environmental Analysis of the Gulf of Mexico. Harte Research Institute for Gulf of Mexico Studies Special Publications Series N°1.* 2004.

Heymsfield, A. Chapter 4 Microphysical Structures of Stratiform and Cirrus Clouds. 97–121, 1993.

Hinds, W. Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles, 2nd edn. New York: John Wiley & Sons, p 308, 1999.

Hoffmann, N., Duft, D., Kiselev, A. & Leisner, T. Contact freezing efficiency of mineral dust aerosols studied in an electrodynamic balance: Quantitative size and temperature dependence for illite particles. *Faraday Discuss.*, 165, 383–390, 2013.

Hoose, C. & Möhler, O. Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: a review of results from laboratory experiments. *Atmospheric Chem. Phys.*, 12, 9817–9854, 2012.

Humphries, A. 2010. [En línea] https://www.cleanroomtechnology.com/news/article_page/A_simple_guide_to_how_aerosol_particle_counters_work/56803. Acceso 20/01/2019.

INEGI 2010. “Censo de Población y Vivienda. Principales resultados por localidad (ITER)” Instituto Nacional de estadística y Geografía. [En línea] <http://www.beta.inegi.org.mx/app/geo2/ahl/>. Acceso 18/01/2019.

IPCC, 2013: “Resumen para responsables de políticas. En: Cambio Climático 2013: Bases físicas. Contribución del Grupo de trabajo I al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático” [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex y P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido y Nueva York, NY, Estados Unidos de América.

Irish, V., Hanna, S., Willis, M., China, S., Thomas, J., Wentzell, J., Cirisan, A., Si, M., Leaitch, R., Murphy, J., Abbatt, J., Laskin, A., Girard, E. & Bertram, A. Ice nucleating particles in the marine boundary layer in the Canadian Arctic during summer 2014. *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 1027-1039, 2019.

Jacob, D. *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton University Press. p 144-146, 1999.

Jacobson, M. *Fundamentals of Atmospheric Modeling*. 2nd ed. Cambridge University Press. Cambridge. p. 471, 2005.

Jaenicke, R. Abundance of Cellular Material and Proteins in the Atmosphere. *Science*, 308, 73–73, 2005.

Jones, A. & Harrison, R. The effects of meteorological factors on atmospheric bioaerosol concentrations-a review. *Sci. Total Environ.*, 326, 151–180, 2004.

Jonge, V. & Elliott, M. Eutrophication. *Encyclopedia of Ocean Sciences*. Elsevier Ltd. p.306.2001.

Kalberer, M. AEROSOLS | Aerosol Physics and Chemistry. *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, 23–31, 2015.

Kalberer, M. AEROSOLS | Aerosol Physics and Chemistry. In *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*. 23–31, 2015. Elsevier.

Kanji, Z. & Abbatt, J. P. Ice Nucleation onto Arizona Test Dust at Cirrus Temperatures: Effect of Temperature and Aerosol Size on Onset Relative Humidity. *J. Phys. Chem. A.*, 114, 935–941, 2010.

Kanji, Z., & Abbatt, J. Laboratory studies of ice formation via deposition mode nucleation onto mineral dust and n-hexane soot samples. *J. Geophys. Res.*, 111, D16204, 2006.

Kanji, Z., Florea, O. & Abbatt, J. Ice formation via deposition nucleation on mineral dust and organics: dependence of onset relative humidity on total particulate surface area. *Environ. Res. Lett.*, 3 025004, 1-7, 2008.

Kanji, Z., Ladino, L., Wex, H., Boose, Y., Burkert, M., Cziczo, D. & Krämer, M. Overview of Ice Nucleating Particles. *Meteorol. Monogr.*, 58, 1.1-1.33, 2017.

Käse, L. & Geuer, J. Phytoplankton responses to marine climate change. An introduction. In: Jungblut S., Liebich V., Bode M. (eds) *YOUMARES 8 – Oceans Across Boundaries: Learning from each other*. Springer, Cham. 2018.

Keller, M. Dimethyl Sulfide Production and Marine Phytoplankton: The Importance of Species Composition and Cell Size, *Biological Oceanography*, 6, 375-382, 1989b.

Keller, M., Bellows, W. & Guillard, R. Dimethyl Sulfide Production in Marine Phytoplankton. *Biogenic Sulfur in the Environment*. p.167. 1989a.

Kellogg, C. & Griffin, D. Aerobiology and the global transport of desert dust. *Trends Ecol. Evol.*, 21, 638–644, 2006.

Kim, D. & Hopke, P. Classification of Individual Particles Based on Computer-Controlled Scanning Electron Microscopy Data. *Aerosol Sci Technol.*, 9, 133–151, 1988.

Kiselev, A., Bachmann, F., Pedevilla, P., Cox, S., Michaelides, A., Gerthsen, D. & Leisner, T. Active sites in heterogeneous ice nucleation—the example of K-rich feldspars. *Science*, 355, 367–371, 2017.

Knopf, D. & Koop, T. Heterogeneous nucleation of ice on surrogates of mineral dust. *J. Geophys. Res., [Atmos.]*, 111, D12201, 2006.

Knopf, D., Alpert, P., Wang, B. & Aller, J. Stimulation of ice nucleation by marine diatoms. *Nat. Geosci.*, 4, 88-90, 2010.

Kommalapati, R. & Valsaraj, K. Atmospheric Aerosol and their importance, chapter 1. American Chemical Society. P 1-10, 2009.

Kramar, U. X-ray Fluorescence Spectrometers. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 2467–2477, 1999.

Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Nieminen, T., Petaja, T., Sipila, M., Schobesberger, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Jarvinen, E., Aijala, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aalto, P., Paasonen, P., Mikkila, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin, R. L., Duplissy, J., Vehkamaki, H., Back, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurten, T., Johnston, M., Smith, J., Ehn, M., Mentel, T. F., Lehtinen, K. E. J., Laaksonen, A., Kerminen, V. & Worsnop, D. R. Direct Observations of Atmospheric Aerosol Nucleation, *Science*, 339, 943-946, 2013.

Ladino, L., Stetzer, O. & Lohmann, U. Contact freezing: A review of experimental studies. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 9745–9769, 2013.

Ladino, A., Raga, G., Alvarez, H., Andino, M., Rosas, I., Martínez, L., Salinas, E., Miranda, J., Ramirez, Z., Figueroa, B., Chou, C., Bertram, A., Quintana, E., Maldonado, L., Garcia, A., Si, M. & Irish V. Ice Nucleating Particles in a Coastal Tropical Site. *Atmos. Chem. Phys.* doi: 10.5194/acp-2018-1215. (*Aceptado, En prensa*), 2019

Lana, A., Simó, R., Vallina, S. & Dachs, J. Potential for a biogenic influence on cloud microphysics over the ocean: a correlation study with satellite-derived data, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 7977–7993, 2012.

Laskin, A. & Cowin, J. Automated Single-Particle SEM/EDX Analysis of Submicrometer Particles down to 0.1 μm . *Anal. Chem.*, 73, 1023–1029, 2001.

Lei, L., Cherukuri, K., Alcolombri, U., Meltzer, D. & Tawfik, D. S. The Dimethylsulfoniopropionate (DMSP) Lyase and Lyase-Like Cupin Family Consists of Bona Fide DMSP lyases as Well as Other Enzymes with Unknown Function. *Biochemistry*, 57, 3364–3377, 2018.

Liang, X., Shi, Ch., Wu, B., Yang, Y., Jin, Q., Wang, H., Zhu, S. & Yu, C. Characteristics of the water-soluble components of aerosol particles in Hefei, China. *J. Environ.Sci.*, 42,32-40, 2016.

Liu, X., Van Espen, P., Adams, F., Cafmeyer, J. & Maenhaut, W. Biomass burning in southern Africa: Individual particle characterization of atmospheric aerosols and savanna fire samples. *J Atmos Chem.*, 36, 135–155, 2000.

Lohmann, U., Lüönd, F. & Mahrt, F. An Introduction to Clouds from the Microscale to Climate. United Kingdom: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, p. 1, 218, 2016.

Lohmann, L., Storelvmo, T., Jones, A., Menon, S., Quaas, J., Ekman, A., Koch, D. & Ruedy, R. Total aerosol effect: radiative forcing or radiative flux perturbation?, *Atmospheric. Chem. Phys.*, 10, 3235–3246, 2010.

Lohmann, U. A glaciation indirect aerosol effect caused by soot aerosols. *Geophys. Res. Lett.*, 29, 1052, 2002.

Mahowald, N., Albani, S., Kok, J., Engelstaeder, S., Scanza, R., Ward, D. & Flanner, M. The size distribution of desert dust aerosols and its impact on the Earth system. *Aeolian Research.*, 2013.

Manual de operación CPC model 5.401 y 5.403 Grimm. [En línea] https://www.bodc.ac.uk/data/documents/nodb/pdf/grimm_5403_cpc.pdf. Acceso 19/01/2019.

Maser, S. & Jaenicke, R. The size distribution of primary biological aerosol particles with radii $>0.2 \mu\text{m}$ in an urban/rural influenced región. *Atmospheric Res.*, 39, 279-286, 1995.

Marcotelli, C. Deposition nucleation viewed as homogeneous or immersion freezing in pores and cavities. *Atmospheric. Chem. Phys.*, 14, 2071–2104, 2014.

Markowski, P. & Richardson, Y. *Mesoscale Meteorology in Midlatitudes*. John Wiley and Sons. p 115. 2011. Recuperado de <https://books.google.com.mx/books?id=MDeYosfLLEYC&pg=PT213&dq=cold+fron>

t+Markowski&hl=es-

419&sa=X&ved=0ahUKEwi_hu_bneXgAhUOna0KHWmjA1MQ6AEIKTAA#v=onepage&q=cold%20front%20Markowski&f=false

Marple, V. A., Rubow, K. L., & Behm, S. M. A microorifice uniform deposit impactor (moudi): Description, calibration, and use. *Aerosol Sci Technol.* 14, 434–436, 1991.

Mason, R. (2015). Measurements of ice nucleating particles in the atmosphere: method development and results from field campaigns in North America and Europe. Doctor of Philosophy Thesis. The University of British Columbia. Vancouver.

Mason, R., Chou, C., McCluskey, C., Levin, E., Schiller, C., Hill, T., Huffman, J., DeMott, P. & Bertram, A. K. 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 Meas. Tech.* 8, 2449–2462, 2015.

Mason, R., Si, M., Li, J., Chou, C., Dickie, R., Toom-Sauntry, D., Pöhlker, C., Yakobi, J., Ladino, L., Jones, K., Leaitch, W., Schiller, C., Abbatt, J., Huffman, J. & Bertram, A. Ice nucleating particles at a coastal marine boundary layer site: correlations with aerosol type and meteorological conditions. *Atmospheric Chem. Phys.*, 15, 12547–12566, 2015.

McMurry, P. H. AEROSOLS | Observations and Measurements. In *Encyclopedia of Atmospheric Sciences.* 53–65, 2015.

Meteoblue, 2019. [En línea]

https://www.meteoblue.com/es/tiempo/pronostico/modelclimate/sisalpuerto_m%C3%A9xico_3516635. Acceso 20/01/2019.

Ming, Y., Ramaswamy, V., Ginoux, P. A. & Horowitz, L. H. Direct radiative forcing of anthropogenic organic aerosol. *J. Geophys. Res., [Atmos.]*, 110, 1–12, 2005.

Minivol, [En línea] <http://www.airmetrics.com/products/minivol/>. Acceso 03/12/2018.

Moldoveanu, S. & David, V. HPLC Analysis. *Essentials in Modern HPLC Separations*, 465–519, 2013.

MSP. MOUDI™-Micro-Orifice, Uniform-Deposit Impactor Models 100 & 110, 2017.

Mülmenstädt, J., Sourdeval, O., Delanoë, J. & Quaas, J. Frequency of occurrence of rain from liquid-, mixed-, and ice-phase clouds derived from A-Train satellite retrievals. *Geophys. Res. Lett.*, 42, 6502–6509, 2015.

Murphy, D., Anderson, J., Quinn, P., McInnes, L., Brechtel, F., Kreidenweis, S., Middlebrook, A., Posfai, M., Thomson, D. & Buseck, P. R. Influence of sea-salt on aerosol radiative properties in the Southern Ocean marine boundary layer. *Nature*, 392, 62–65, 1998.

Murphy, D., Thomson, D. & Mahoney, M. In situ measurements of organics, meteoritic, and other elements in aerosols at 5 to 19 kilometers. *Science*, 282, 1664–1669, 1998.

Murray, B., O'Sullivan, D., Atkinson, J. & Webb, M. Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud droplets. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 6519–6554, 2012.

Murray, B., Wilson, T., Dobbie, S., Cui, Z., Al-Jumur, S., Möhler, O., Schnaiter, M., Wagner, R., Benz, S., Niemand, M., Saathoff, H., Ebert, V., Wagner, S. & Kärcher, B. Heterogeneous nucleation of ice particles on glassy aerosols under cirrus conditions. *Nat. Geosci.*, 3, 233–237, 2010.

Murray, J. W. The Oceans. *Geophys. J. Int.*, 50, 1992.

Murrell, M. & Lores, E. Phytoplankton and zooplankton seasonal dynamics in a subtropical estuary: importance of cyanobacteria. *J. Plankton Res.*, 26, 371–382, 2004.

Nasrazadani, S. & Hassani, S. Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries. En: *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry*, Butterworth-Heinemann, pp. 39–54, 2016.

Ng, N., Canagaratna, M., Zhang, Q., Jimenez, J., Tian, J., Ulbrich, I., Kroll, J., Docherty, K., Chhabra, P., Bahreini, R., Murphy, S., Seinfeld, J., Hildebrand, L., Donahue, N., DeCarlo, P., Lanz, V., Prévôt, A., Dinar, E., Rudich, Y. & Worsnop, D. Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry. *Atmospheric. Chem. Phys.*, 10, 4625-4641, 2010.

Niehaus, J. & Cantrell, W. Contact freezing of water by salts. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 3490–3495, 2015.

Niemand, M., Möhler, O., Vogel, B., Vogel, H., Hoose, C., Connolly, P., Klein, H., Bingemer, H., DeMott, P., Skrotzki, J. & Leisner, T. A Particle -Surface-Area-

Based Parameterization of Immersion freezing on Desert Dust Particles. *J. Atmospheric Sci.*, 69, 3077-3092, 2012.

Nowak, S., Lafon, S., Caquineau, S., Journet, E., & Laurent, B. Quantitative study of the mineralogical composition of mineral dust aerosols by X-ray diffraction. *Talanta*, 186, 133–139, 2018.

O'Dowd, C., Facchini, M., Cavalli, F., Ceburnis, D., Mircela, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Young, J. & Putaud, J. Biogenically driven organic contribution to marine aerosol. *Nature*, 431, 676-680, 2004.

O'Dowd, C., Smith, M., Consterdine, I. & Lowe, A. Marine Aerosoll. Sea-Salt, and the Marine Sulphur Cycle: A short Review. *Atmospheric Environ.*, 31, 73-80, 1997.

Organización Meteorológica Mundial. Recuperado de <https://cloudatlas.wmo.int/clouds-definitions.html>, 2017.

Pant, P. & Harrison, R. Critical review of receptor modelling for particulate matter: A case study of India. *Atmospheric Environ.*, 49, 1–12, 2012.

Penner, J.E. M. Andreae, H. Annegarn, L. Barrie, J. Feichter, D. Hegg, A. Jayaraman, R. Leitch, D. Murphy, J. N., & Pitari, G. *Aerosols, their Direct and Indirect Effects*. Climate Change 2001. New York: University Press, 2001.

Pöschl, U. *Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 7520–7540, 2005.

Pósfai, M., Anderson, J., Buseck, P. & Sievering, H. Soot and sulfate aerosol particles in the remote marine troposphere. *J. Geophys. Res., [Atmos.]*, 104, 21685–21693, 1999.

Posselt, R. & Lohmann, U. Influence of giant CCN on warm rain processes in the ECHAM5 GCM. *Atmospheric. Chem. Phys.*, 8, 3769– 3788, 2008.

Prather, K., Bertram, T., Grassian, V., Deane, G., Stokes, M., DeMott, P., Aluwihare, L., P. Palenik, B., Azamb, F., Seinfeld, J., Moffet, R., Molina, M., Cappa, C., Geiger, F., Roberts, G., Russell, L., Ault, A., Baltrusaitis, J., Collins, D., Corrigan, C., Cuadra-Rodriguez, L., Ebben, C., Forestieri, S., Guasco, T., Hersey, S., Kim, M., Lambert, W., Modini, R., Mui, W., Pedler, B., Ruppel, M., Ryder, O., Schoepp, N., Sullivan, R. & Zhao, D. Bringing the ocean into the laboratory. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 110, 7550-7555, 2013.

Prospero, J. & Lamb, P. African droughts and dust transport to the Caribbean: Climate change implications, *Science*, 302, 1024–1027, 2003.

Prospero, J. & Mayol, O. Understanding the transport and impact of African dust on the Caribbean Basin. *Am. Meteorol. Soc.*, 94, 1329–1335, 2013.

Prospero, J., Collard, F., Molinié, J. & Jeannot, A. Characterizing the annual cycle of African dust transport to the Caribbean Basin and South America and its impact on the environment and air quality. *Global Biogeochem. Cy.*, 28, 757–773, 2014.

Pruppacher, H. & Klett, J. *Microphysics of Clouds and Precipitation* Second Revised and Enlarged Edition with an Introduction to Cloud Chemistry and Clouds Electricity. New York: Kluwer Academic Publishers, 1997.

Pummer, B., Bauer, H., Bernardi, J., Bleicher, S. & Grothe, H. Suspendable macromolecules are responsible for ice nucleation activity of birch and conifer pollen. *Atmospheric. Chem. Phys.*, 12, 2541–2550, 2012.

Quinn, P ; Collins, D; Grassian, V; Prather, K. & Bates, T. Chemistry and Related Properties of Freshly Emitted Sea Spray Aerosol. *Chem. Rev.*, 115, 4383–4399, 2015.

Quinn, P., Coffman, D., Johnson, J., Upchurch, L. & Bates, T. Small fraction of marine cloud condensation nuclei made up of sea spray aerosol. *Nat. Geosci.*, 10, 674-679, 2017.

Ramanathan, V., Crutzen, P., Kiehl, J. & Rosenfeld, D. Aerosols, climate, and the hydrological cycle. *Science*, 294, 2119-2124, 2001.

Rastelli, E., Corinaldesi, C., Dell'Anno, A., Martire, M., Greco, S., Facchini, M., Rinaldi, M., O'Dowd, C., Ceburnis, D. & Danovaro, R. Transfer of labile organic matter and microbes from the ocean surface to the marine aerosol: An experimental approach. *Nature.*, 7, 1–10, 2017.

Representación de fluorescencia de rayos x, [En línea] <http://www.fischer-technology.com/en/united-states/knowledge/methods/material-testing/x-ray->

fluorescence2/?gclid=EAlalQobChMIqK3n1pjw3gIVT9bACh2ejwvyEAAYASAAEg
KLz_D_BwE, 2015. . Acceso 3/12/2018.

Rizzo, L., Artaxo, P., Müller, T., Wiedensohler, A., Paixao, M., Cirino, G., Arana, A., Swietlicki, E., Roldin, P., Fors, E., Wiedemann, K., Leal, L. & Kulmala, M. Long term measurements of aerosol optical properties at a primary forest site in Amazonia, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 2391–2413, 2013.

Rosinki, J., Haagenson, P., Nagamoto, C. & Parungo, F. Nature of ice-forming Nuclei in Marine air masses. *J. Aerosol Sci.*, 18, 292-309, 1987.

Rosinski, J., Haagenson, P., Nagamoto, C., Quintana, B., Parungo, F. & Hoyt, S. Ice-forming nuclei in air masses over the Gulf of Mexico. *J. Aerosol Sci.*, 19, 539–551, 1988.

Santoyo, Alejandra. Reporte técnico. Esbozo Monográfico de Sisal, Yucatán, <http://www.lanresc.mx/intranet/noticias/Monografi%CC%81a%20Sisal%20FINAL.pdf>, visitado el 2/08/2018

Schmeling, M., Russell, L., Erlick, C., Collins, D., Jonsson, H., Wang, Q., Kregsamer, P. & Strelí, C. Aerosol particle chemical characteristics measured from aircraft in the lower troposphere during ACE-2. *Tellus B*, 52, 185–200, 2000.

Schnell, R. C. & Vali, G. Freezing nuclei in marine waters. *Tellus*, 27, 321–323, 1975.

Schnug, E., Jacobs, F. & Stöven, K. Guano: The white gold of the seabirds. *Intech open.*, pp.79-100

Schrod, J., Weber, D., Drücke, J., Keleshis, C., Pikridas, M., Ebert, M., Cvetkovic, B., Nickovic, S., Marinou, E., Baars, H., Ansmann, A., Vrekoussis, M., Mihalopoulos, N., Sciare, J., Curtius, J. & Bingemer, G. Ice nucleating particles over the Eastern Mediterranean measured by unmanned aircraft systems. *Atmospheric Chem. Phys.*, 17, 4817–4835, 2017.

Schultz, D. & Steenburgh, J. The formation of a forward-tilting cold front with multiple cloud bands during superstorm 1993. *Mon. Wea. Rev.*, 127, 1108-1124, 1999

Seinfeld, J. & Pandis, S. *Atmospheric Chemistry and Physics. From air Pollution to Climate Change*. 2a ed. John Wiley & Sons, INC. New York. p 354, 356, 269, 2006.

Sem, G. Design and performance characteristics of three continuous-flow condensation particle counters: a summary. *J. Aerosol Sci.* 62, 267-294, 2002.

Sihvonen, S., Schill, G., Lykтей, N., Veghte, D., Tolbert, M. & Freedman, M. Chemical and Physical Transformations of Aluminosilicate Clay Minerals Due to Acid Treatment and Consequences for Heterogeneous Ice Nucleation. *J. Phys. Chem. A.*, 118, 8787-8796, 2014.

Skoog, D., Holler, F & Nieman, T. *Principios de Análisis Instrumental*. 5a ed. McGraw Hill. España, 731, 2001.

Skoog, D., West, D., Holler, F & Crouch, S. *Fundamentos de Química Analítica*. 8a ed. Thomson. México, 933, 2005.

Spracklen, D., Carslaw, K., Merikanto, J., Mann, G., Reddington, C., Pickering, S., Ogren, J., Andrews, E., Baltensperger, U., Weingartner, E., Boy, M., Kulmala, M., Laakso, L., Lihavainen, H., Kivekas, N., Komppula, M., Mihalopoulos, N., Kouvarakis, G., Jennings, S., O'Dowd, C., Birmili, W., Wiedensohler, A., Weller, R., Gras, J., Laj, P., Sellegri, K., Bonn, B., Krejci, R., Laaksonen, A., Hamed, A., Minikin, A., Harrison, R., Talbot, R. & Sun, J. Explaining global surface aerosol number concentrations in terms of primary emissions and particle formation. *Atmospheric Chem. Phys.*, 10, 4775–4793, 2010.

Streli, C., Wobrauschek, P., & Kregsamer, P. X-ray Fluorescence Spectroscopy, Applications. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 2478–2487, (1999).

Suzuki, Y., Kawakami, M. & Akasaka, K. ¹H NMR Application for Characterizing Water-Soluble Organic Compounds in Urban Atmospheric Particles. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2656–2664, 2001.

Twomey, S. The influence of Pollution on the shortwave albedo of clouds. *J. Atmospheric Sci.*, 34, 1149-1152, 1977.

Vali, G. Quantitative evaluation of experimental results on heterogeneous freezing nucleation of supercooled liquids. *J. Atmos. Sci.*, 28, 402–409, 1971.

Vali, G., DeMott, P., Möhler, O. & Whale, T. Technical Note: A proposal for ice nucleation terminology. *Atmospheric Chem. Phys.*, 15, 10263–10270, 2015.

Vázquez, A., Reyes, J., Agraz, A. & Adame, M. Caracterización del sitio de manglar Progreso, en Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la

Biodiversidad (CONABIO). 2009. Sitios de manglar con relevancia biológica y con necesidades de rehabilitación ecológica. CONABIO, México, D.F.

Wagner, R., Möhler, O., Saathoff, H., Schnaiter, M. & Leisner, T. New cloud chamber experiments on the heterogeneous ice nucleation ability of oxalic acid in the immersion mode. *Atmospheric. Chem. Phys.*, 11, 2083–2110, 2011.

Wallance, J. & Hobbs, P. *Atmospheric Science. An Introductory Survey*. 2^a ed. Elsevier. Canada.p. 234, 2006.

Wang, F., Chen, Y., Meng, X., Fu, J. & Wang, B. The contribution of anthropogenic sources to the aerosols over East China Sea. *Atmospheric Environ.*, 127, 22-33, 2016.

Welte, W., Nestel, U., Wacker, T. & Diederich, K. Structure and function of the porin channel. *Kidney Int.*, 48, 930-940, 1995.

Welti, A., Kanji, Z., Lüönd, F., Stetzer, O. & Lohmann, U. Exploring the mechanisms of ice nucleation on Kaolinite: from deposition nucleation to condensation freezing. *J. Atmospheric Sci.*, 71, 16-36, 2014.

Welti, A., Lüönd, F., Stetzer, O. & Lohmann, U. Influence of particle size on the ice nucleating ability of mineral dusts. *Atmospheric. Chem. Phys.*, 9, 6705–6715, 2009.

Welti, A., Müller, K., Fleming, Z. & Stratmann, F. Concentration and variability of ice nuclei in the subtropical maritime boundary layer. *Atmospheric. Chem. Phys.*, 18, 5307-5320, 2018.

Welti, A., Lohmann, U. & Kanji, Z. Ice nucleation properties of K-feldspar polymorphs and plagioclase feldspars. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, in review, 2019

Wentworth, G., Murphy, J., Croft, B., Martin, R., Pierce, J., Côté, J., Courchesne, I., Tremblay, J., Gagnon, J., Thomas, J., Sharma, S., Toom, D., Chivulescu, A., Levasseur, M. & Abbatt, J. Ammonia in the summertime Arctic marine boundary layer: sources, sinks, and implications. *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 1937–1953, 2016

Wilkerson, F. & Dugdale, R. Coastal Upwelling. Nitrogen in the Marine Environment. 2nd ed. 2008. Academic Press. p 773-774.

Wilson, T., Ladino, L., Alpert, P., Breckels, M., Brooks, I., Browse, J., Burrows, S., Carslaw, K., Huffman, J., Judd, C., Kilhau, W., Mason, R., McFiggans, G., Miller, L., Nájera, J., Polishchuk, E., Rae, S., Schiller, C., Si, M., Vergara, J., Whale, T., Wong, J., Wurl, O., Yakobi, J., Abbatt, J., Aller, J., Bertram, A., Knopf, D. & Murray, B. A marine biogenic source of atmospheric ice-nucleating particles. *Nature*, 525, 234–238, 2015.

Wolber, P., C., Southworth, M., Vandekerckhove, J., Montagu, M. & Warren, G. Identification and purification of a bacterial ice-nucleation protein. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 83, 7256-7260, 1986.

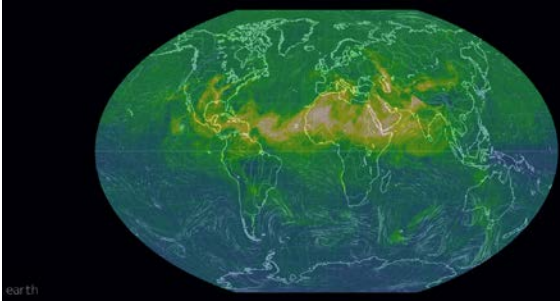
Xia, X., Wang, J., Ji, J., Zhang, J., Chen, L. & Zhang, R. Bacterial Communities in Marine Aerosol Revealed by 454 Pyrosequencing of the 16S rRNA Gene. *J. Atmospheric Sci.*, 72, 2997-3008, 2015.

Zarco, S., Mascaró, M., Garza, R. & Simoes, N. Topography and coral community of the Sisal Reefs, Campeche Bank, Yucatán, México. *Hidrobiológica*, 23, 28-41, (2013).

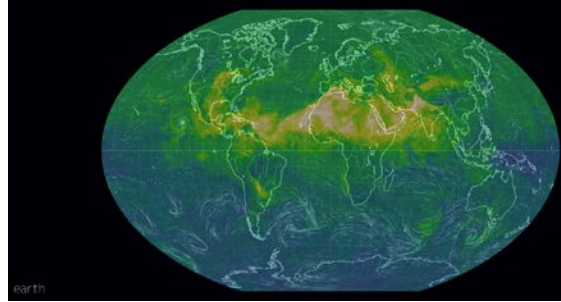
Zhong, S. & Zaveri, R. Atmospheric aerosols. *The International Encyclopedia of Geography: People, the Earth. Environ. Sci. Technol.*, -5, 2017.

Anexos

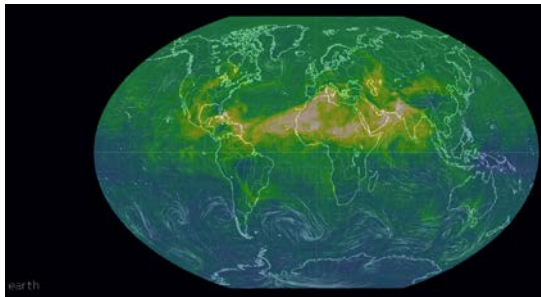
a



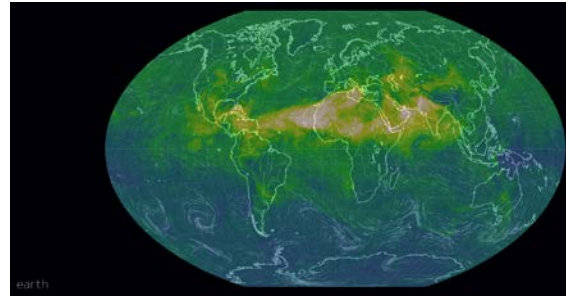
b



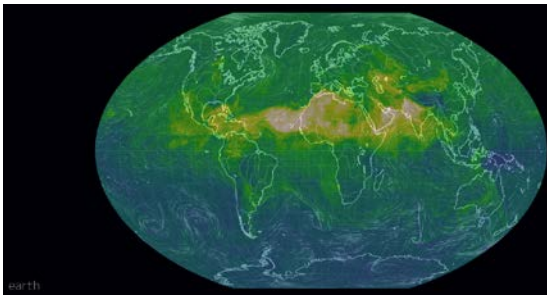
c



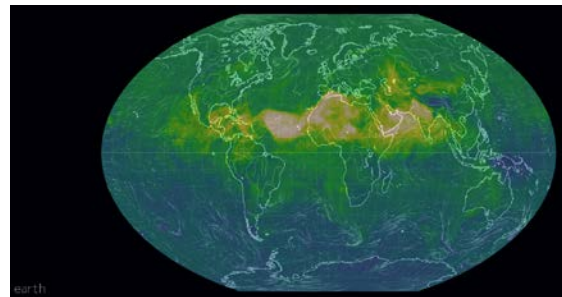
d



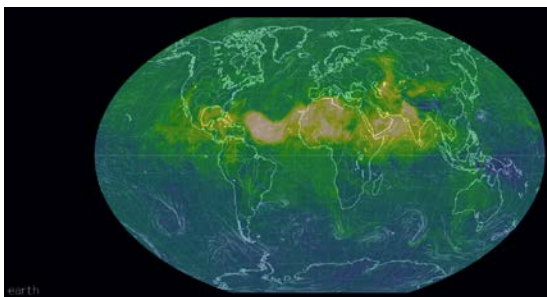
e



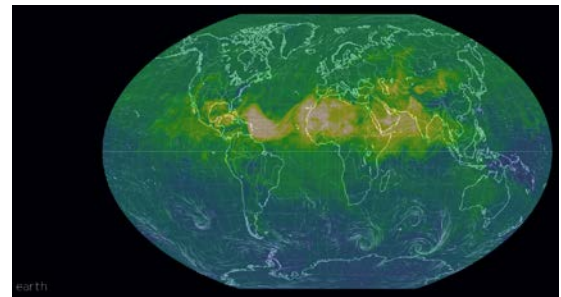
f



g



h



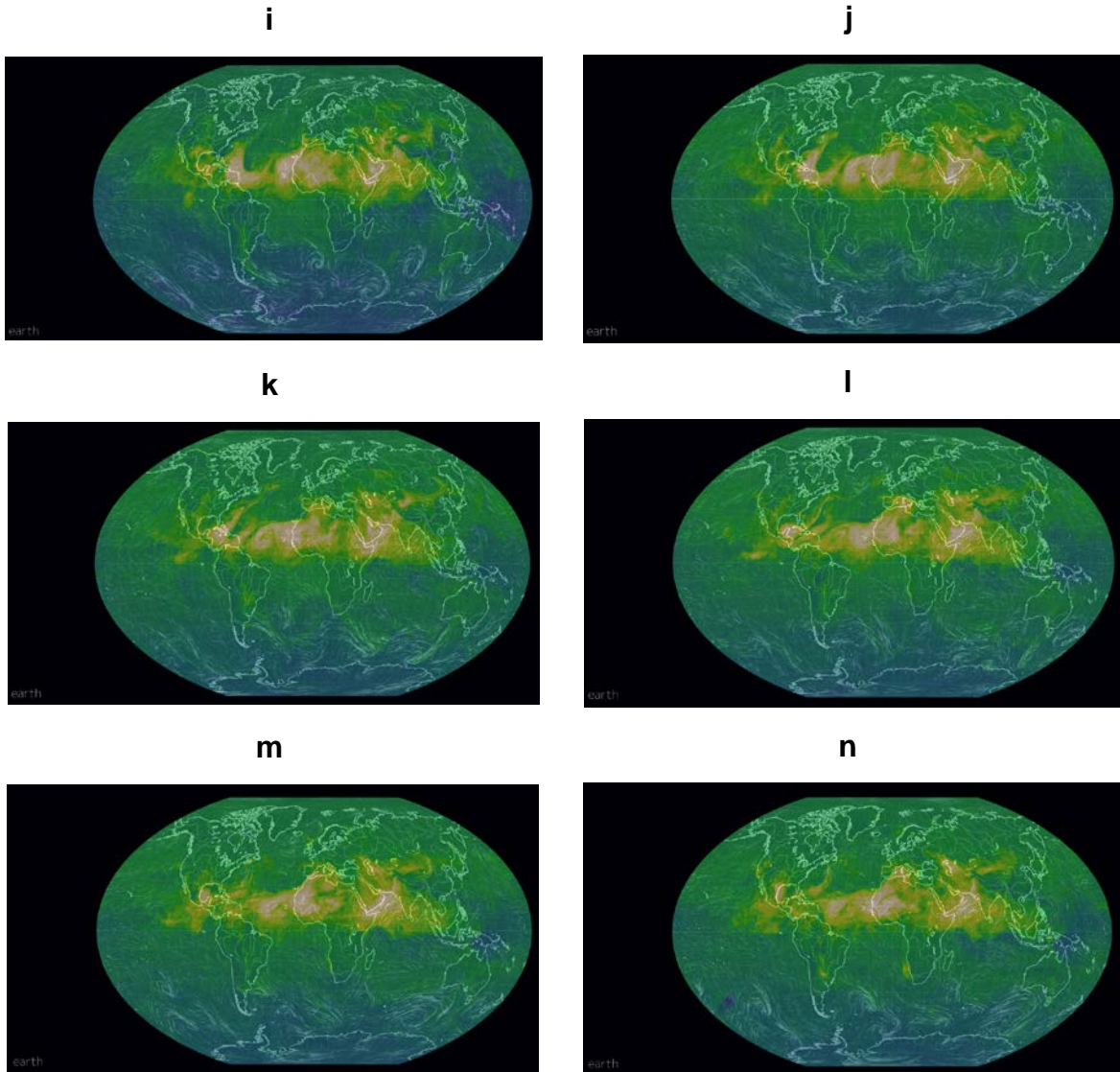


Figura A. Aerosol Optical Thickness para verano-2018. (a) 03 de julio (b) 04 de julio (c) 05 de julio (d) 06 de julio (e) 07 de julio (f) 08 de julio (g) 09 de julio (h) 10 de julio (i) 11 de julio (j) 12 de julio (k) 13 de julio (l) 14 de julio (m) 15 de julio (n) 16 de julio. (earth, 2019)

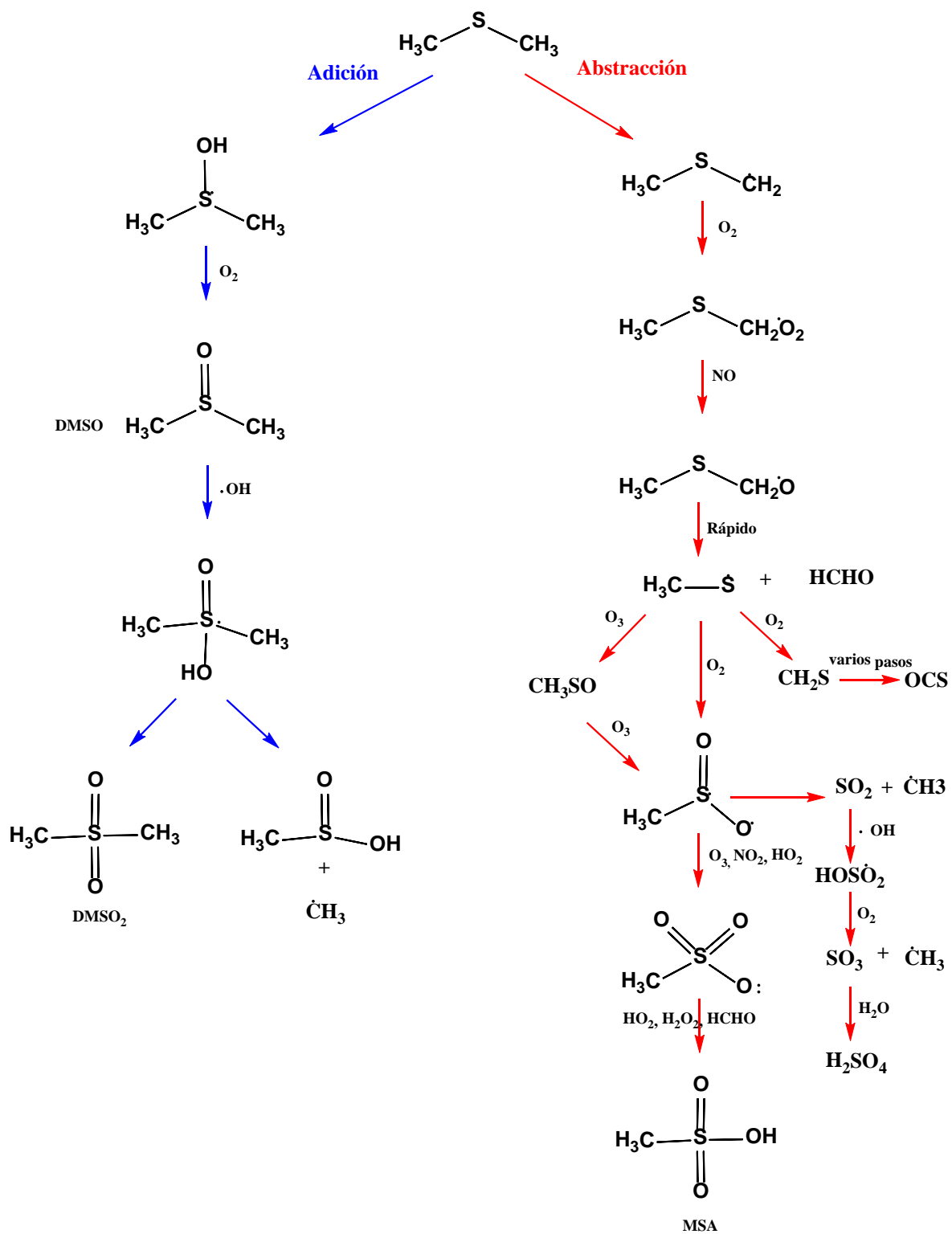


Figura B. Mecanismo de reacción del radical OH con dimetil sulfuro. (Modificada de Seinfeld & Pandis, 2006)