



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO DE LAS TENDENCIAS DE LA ABUNDANCIA DE FORMALDEHÍDO
EN LA CIUDAD DE MÉXICO Y OAXACA MEDIANTE PERCEPCIÓN REMOTA

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. A. CRISTINA ALEJANDRA MENDOZA RODRÍGUEZ

TUTORA: DRA. CLAUDIA INÉS RIVERA CÁRDENAS
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., MARZO 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A mi madre

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Arón Jazcilevich Diamant

Vocal: Dr. Julio César Aguilar Cordero

Vocal: Dr. Omar Amador Muñoz

Vocal: Dr. César Augusto Guarín Durán

Secretario: Dr. Harry Álvarez Ospina

Lugar donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Espectroscopía y Percepción Remota del Centro de Ciencias de la
Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESORA DEL TEMA:



Dra. Claudia Inés Rivera Cárdenas

AGRADECIMIENTOS

Gracias a mi madre, porque sin su constante apoyo y cariño este trabajo seguramente no existiría. A mi familia, mi novio, Tato y Bongo por ser mis motivos para seguir adelante y no darme por vencida a pesar de las adversidades.

A mi tutora, la Dra. Claudia Inés Rivera Cárdenas, por darme la oportunidad de realizar una investigación en las ciencias atmosféricas, por su paciencia y su enseñanza.

A la UNAM, por abrirme sus puertas desde la preparatoria y permitirme aprender, dar lo mejor de mí y ser mejor día con día.

Al Posgrado en Ciencias Químicas por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado. A la Facultad de Química por formarme como Química de Alimentos.

Al grupo de Espectroscopía y Percepción Remota del Centro de Ciencias de la Atmósfera por brindarme un espacio para realizar mi investigación.

A cada uno de mis profesores, tanto de Licenciatura como de Maestría, porque sin sus valiosos conocimientos estoy segura que este trabajo no hubiera sido posible.

A cada uno de los sinodales, por dedicar parte de su tiempo a leer mi trabajo y hacerme llegar sugerencias para la mejora del mismo.

Gracias a CONACYT por la beca otorgada, CVU: 956921. Agradezco también el apoyo económico brindado por DGAPA-UNAM (TA100418), mediante el cual me fue posible asistir y presentar mi trabajo en la AGU (American Geophysical Union) 2019. Asimismo, agradezco la beca de apoyo para titulación y obtención de grado mediante un fondo especial de ingresos extraordinarios brindado por el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM.

A la NASA, por permitirme tener acceso a las columnas de formaldehído de OMI y de TROPOMI, y a las anomalías térmicas de MODIS. A Guido R. van der Werf et al., por los datos de libre acceso del inventario de emisiones provenientes de incendios. Al *Royal Belgian Institute for Space Aeronomy* por los datos de libre acceso del inventario de emisiones biogénicas. A Erin McDuffie et al., y a Claire Granier et al., por los datos de libre acceso de los inventarios de emisiones antropogénicos. A *Copernicus Climate Change Service*, por los datos de libre acceso de la temperatura a dos metros sobre la superficie terrestre.

Al Dr. Agustín García Reynoso por el contorno de la República Mexicana presente en todos los mapas del presente trabajo.

RESUMEN

El formaldehído (HCHO) es un indicador de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) que afecta la salud de la población, incluyendo la generación de cáncer. En este trabajo se utilizaron datos de columna de HCHO obtenidas a través de un instrumento a bordo de satélite, OMI (Ozone Monitoring Instrument), con el fin de analizar las tendencias y las principales épocas o meses del año donde hubo incrementos, así como inferir la principal causa de su aumento en dos regiones de estudio con diferentes economías, la Región de la Ciudad de México y la Región del Estado de Oaxaca, desde 2005 hasta 2016. También se utilizaron datos de columna de HCHO de otro instrumento a bordo de satélite, TROPOMI (TROPOspheric Monitoring Instrument), para observar la distribución de HCHO a lo largo de la República Mexicana con una mejor resolución espacial en el año 2019. Se determinó que es posible analizar las tendencias de HCHO a largo plazo mediante el instrumento OMI, y que dichos datos, acoplados con inventarios de emisiones biogénicas (isopreno, monoterpenos, metanol), antropogénicas (COV y óxidos de nitrógeno) y debidas a quema de biomasa (COV y óxidos de nitrógeno) permiten conocer los factores involucrados en el incremento de columna, así como las actividades económicas que le dan origen. En la Región de la Ciudad de México, los mayores valores de columna de HCHO se observaron durante abril, aunque en marzo, mayo y septiembre también se presentaron valores elevados. Las emisiones debidas a la actividad antropogénica fueron las más importantes en el análisis de las tendencias, sobre todo las pertenecientes al sector industrial, transporte en caminos, energía y residuos. Las emisiones de NO_x provenientes de la quema de biomasa también mostraron influir en los valores de columna de HCHO durante marzo y abril. Los incrementos de columna durante marzo y abril se atribuyeron a las emisiones antropogénicas coexistiendo con las emisiones provenientes de la quema de biomasa. Los incrementos observados durante mayo y septiembre requieren de mayor investigación. Por otro lado, en la Región del Estado de Oaxaca, el principal factor de origen del HCHO fueron las emisiones biogénicas, específicamente de isopreno, ya que su oxidación en presencia de las emisiones de NO_x debidas a la quema de biomasa exacerbaron la columna de HCHO durante mayo. Es debido a esto que las estrategias de mitigación a desarrollar deben ir encaminadas a la reducción de NO_x provenientes de la quema de biomasa, las cuales fueron muy abundantes, ya que se trata de una región en la cual la economía está basada en actividades de índole agropecuario. Se analizan algunas propuestas para manejar y aprovechar de manera sustentable los residuos agrícolas durante las temporadas de incendios.

Índice de contenido

Resumen.....	IV
Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1 Hipótesis.....	4
1.2 Objetivo general.....	4
1.3 Objetivos específicos.....	4
Capítulo 2: Marco Teórico.....	6
2.1 Formaldehído.....	6
2.1.1 Química e importancia del formaldehído.....	6
2.1.2 Formación de HCHO a partir de CH ₄ y reacciones de destrucción de HCHO.....	8
2.1.3 Formación de HCHO a partir de alcanos.....	10
2.1.4 Formación de HCHO a partir de alquenos.....	13
2.1.4.1 Reacción con el 'OH.....	14
2.1.4.2 Reacción con el NO ₃ '.....	15
2.1.4.3 Reacción con el O ₃	17
2.1.4.4 Oxidación de isopreno.....	18
2.1.4.5 Oxidación de monoterpenos.....	21
2.1.5 Otros compuestos que contribuyen a la formación de HCHO.....	22
2.1.6 Determinación del HCHO.....	23
2.2 Percepción remota.....	24
2.2.1 Generalidades y aplicaciones de la percepción remota.....	24
2.2.2 Satélites de observación.....	28
2.2.3 Principios de mediciones atmosféricas de gases traza a través de percepción remota.....	30
2.2.3.1 Procesos de interacción de la radiación electromagnética con la materia.....	31
2.2.3.2 Percepción remota de gases traza.....	31
2.2.4 OMI.....	33
2.2.5 TROPOMI.....	37
2.3 Fuentes de HCHO.....	39
2.3.1 Quema de biomasa e incendios forestales en México.....	39
2.3.2 Fuente biogénica: emisiones de isopreno, monoterpenos y metanol.....	43
2.3.3 Fuente antropogénica.....	45
Capítulo 3: Datos y metodología.....	49
3.1 Regiones de estudio.....	49
3.2 Columna de HCHO de OMI.....	49
3.3 Incendios de MODIS y el inventario de emisiones GFED4s.....	51
3.4 Emisiones biogénicas del modelo MEGAN-MOHYCAN.....	52
3.5 Emisiones antropogénicas.....	53
3.6 Temperatura.....	54
3.7 Columna de HCHO de TROPOMI.....	54
Capítulo 4: Resultados y discusión.....	55
4.1 Columnas de HCHO del instrumento OMI.....	55
4.1.1 Región de la Ciudad de México.....	58
4.1.2 Región del Estado de Oaxaca.....	64
4.2 Incendios detectados con MODIS y el inventario de emisiones GFED4s.....	71

4.2.1 Número de incendios.....	71
4.2.2 Inventario de emisiones GFED4s.....	73
4.3 Emisiones biogénicas del modelo MEGAN-MOHYCAN.....	87
4.4 Emisiones antropogénicas de los inventarios CEDS _{GDB-MAPS} y CAMS.....	93
4.5 Temperatura.....	96
4.6 Series de tiempo y diagramas de dispersión por mes.....	100
4.7 Regresión lineal multivariada.....	107
4.8 Columnas de HCHO del instrumento TROPOMI.....	115
Capítulo 5: Conclusiones.....	117
Apéndice A	119
Apéndice B	125
Apéndice C	131
Bibliografía.....	132

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

El formaldehído (HCHO) es uno de los aldehídos más abundantes en la tropósfera, ya que es el primer producto estable en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV). El tiempo de residencia del HCHO es de tan solo algunas horas debido a su elevada reactividad (Seinfeld & Pandis, 2016), por lo que es un indicador de emisiones de COV, los cuales pueden provenir de actividades antropogénicas (quema de combustibles fósiles, transporte, residuos, actividades industriales, procesos de transformación y extracción de la energía, disolventes, etc.), quema de biomasa (quemadas agrícolas o incendios forestales) o debido a emisiones naturales de la vegetación (isopreno, monoterpenos y metanol, principalmente). El origen del HCHO puede ser primario (emisiones directas) o secundario, como producto de reacciones químicas de los COV en la tropósfera.

Al ser un compuesto indicador, el HCHO permite inferir tendencias en las emisiones antropogénicas y biogénicas, así como reconocer las temporadas de incendios. Principalmente las emisiones biogénicas y las temporadas de incendios son las que generan sus variaciones estacionales e inter-anales, aunque los cambios en las actividades antropogénicas también pueden conllevar a cambios en sus tendencias (De Smedt et al., 2018). Además, el flujo de radiación solar y la temperatura son dos variables que también contribuyen al incremento de columna en determinados meses o épocas del año y regiones (Zhu et al., 2017b; Zhang, et al., 2019).

La importancia del HCHO también radica en su toxicidad, ya que provoca graves afectaciones a la salud, incluyendo cáncer (EPA, 2015; Zhang, 2018). Por ello, es importante conocer los principales factores que exacerban su abundancia.

Recientemente, se han desarrollado modelos basados en simulaciones de las diversas reacciones de los COV que dan origen al HCHO. Se ha identificado que la sensibilidad del HCHO a sus especies precursoras varía en función del mes. Luecken et al. (2018) estudiaron julio y enero en Estados Unidos de América, el sur de Canadá y el norte de México. En julio, las fuentes biogénicas de COV (principalmente isopreno) contribuyen mayormente a la formación de HCHO, mientras que las fuentes móviles fueron las mayores emisoras antropogénicas de COV y NO_x . Sin embargo, existe una contribución importante de las emisiones provenientes de los incendios. Adicionalmente, en julio, el HCHO mostró ser seis veces más sensible a los COV de origen biogénico (sumamente abundantes en julio en la región en la cual se llevó a cabo la simulación) que a los NO_x . Mientras que, la reacción del metano (CH_4) con el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) contribuyó con alrededor del 10% en la formación de HCHO.

Por otro lado, en enero, el HCHO fue más sensible a los COV de origen antropogénico que a las emisiones biogénicas, las cuales dependen fuertemente de la temperatura; las principales fuentes antropogénicas que contribuyeron a la formación de HCHO fueron las fuentes móviles y la combustión residencial. De acuerdo con Luecken et al. (2018), la cantidad relativa de HCHO en enero vs. julio, varía entre 10% y 40%, con valores ligeramente superiores en áreas con elevada actividad antropogénica. La fracción de HCHO primario se incrementa en áreas urbanas ya que las emisiones provenientes de fuentes biogénicas son muy bajas (debido a las bajas temperaturas que suelen presentarse en enero). Cuando se consideran únicamente los COV provenientes de emisiones antropogénicas, el HCHO muestra una sensibilidad importante hacia los alquenos, principalmente el eteno y el propeno, mientras que la sensibilidad hacia los alcanos es muy baja, a diferencia del ozono (O_3) y del acetaldehído, que muestran tener elevada sensibilidad hacia los alcanos. Así, al considerar únicamente los COV de origen antropogénico, el HCHO proviene prácticamente de las reacciones químicas de los alquenos y del HCHO primario.

Existen diversas maneras de determinar el HCHO en la atmósfera, una de ellas es mediante percepción remota con instrumentos a bordo de satélites. La determinación de diversos gases con instrumentos a bordo de satélites inició en 1978 con el lanzamiento del instrumento TOMS (*Total Ozone Mapping Spectrometer*) a bordo del satélite Nimbus 7 con el objetivo de determinar información global del O_3 estratosférico, aunque posteriormente se descubrió que se podían determinar otros gases presentes en la atmósfera e incluso O_3 troposférico. Con el paso del tiempo, se han ido lanzando otros instrumentos que miden en el rango visible y ultravioleta como GOME (*Global Ozone Monitoring Instrument*), SCIAMACHY (*SCanning Imaging Absorption SpectroMeter for Atmospheric CHartrhophY*), OMI (*Ozone Monitoring Instrument*), OMPS (*Ozone Mapping and Profiler Suite*) y TROPOMI (*TROPospheric Monitoring Instrument*). La resolución espacial de las observaciones se ha mejorado con respecto a GOME, en un factor de siete para SCIAMACHY, 40 para OMI y 260 para TROPOMI (Chance & Martin, 2017).

Dado que el HCHO es un compuesto indicador de emisiones de COV de diversas fuentes, las columnas de HCHO obtenidas a partir del instrumento OMI han sido utilizadas en diversos trabajos para inferir tendencias de emisiones antropogénicas en diversos países como Estados Unidos (Zhu et al., 2017b) y China (Shen et al., 2019), para determinar tendencias en las emisiones de isopreno (Zhu et al., 2017a; Stavrou et al., 2018) y también para correlacionar quema de biomasa (Liu et al., 2018) o conocer si las regulaciones gubernamentales impuestas a la quema de biomasa debido a actividades relacionadas con la agricultura han surtido o no efecto (Shen et al., 2019). Otro aspecto muy importante que se ha abordado a través de las columnas de HCHO provenientes del instrumento OMI es la estimación del desarrollo de cáncer en los Estados Unidos de América (Zhu et al., 2017a).

En México, el HCHO se ha determinado generalmente en periodos cortos (días, semanas o meses), y principalmente en la Ciudad de México. Baez, Belmont & Padilla (1995) midieron concentraciones de HCHO en la Universidad Nacional Autónoma de México en diferentes días y horarios entre marzo y mayo de 1993, los autores observaron variaciones en las concentraciones de HCHO dependiendo del

horario y del día de la medición, además concluyeron que el HCHO fue uno de los compuestos más abundantes en su región de estudio. Báez, Padilla, Torres & Belmont (2000) determinaron concentraciones de HCHO en la Universidad Nacional Autónoma de México durante la temporada seca (noviembre y diciembre de 1993, marzo de 1994 y 1995 y febrero de 1996) y la temporada húmeda (junio y septiembre de 1995 y mayo, junio, julio y septiembre de 1996), se concluyó que el HCHO fue el carbonilo con mayor concentración promedio horaria (7 a 31 ppbv) y que su concentración fue mayor durante la temporada húmeda. Grutter et al. (2005) determinaron HCHO durante febrero y octubre de 2003 mediante métodos ópticos y técnicas de derivatización en la estación de monitoreo de la calidad del aire Merced, los autores obtuvieron un rango entre 18 ppbv-24 ppbv de HCHO en la estación seca (febrero-junio) y un rango entre 13 ppbv-14 ppbv de HCHO en la estación húmeda (julio-octubre). Elevados niveles de HCHO en la Ciudad de México se han atribuido a emisiones directas del transporte y a fuentes industriales (García et al., 2006). A partir de una regresión lineal multivariada, García et al. (2006) determinaron la contribución del HCHO primario a la concentración total de HCHO, los autores concluyeron que una importante fracción del HCHO total observado en la Ciudad de México durante 2003 se debió a emisiones primarias. Lei et al. (2009) obtuvieron conclusiones similares a partir de una simulación con base en un modelo de transporte químico. Arellano et al. (2016) diseñaron y construyeron un instrumento basado en la técnica de espectroscopía óptica de absorción diferencial con múltiples ejes (MAX-DOAS, por sus siglas en inglés) para medir luz esparcida en la región UV-Visible en diferentes ángulos de elevación, de los espectros medidos se obtuvieron columnas de HCHO. Rivera Cárdenas et al. (2021) analizaron columnas de HCHO en el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México y en la estación Altzomoni mediante dos métodos ópticos, MAX-DOAS y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés); los autores determinaron la variación diurna y mensual de una serie de tiempo de más de siete años, una de las series más largas de análisis de HCHO en la Ciudad de México.

Hasta donde se tiene conocimiento, en este trabajo por primera vez se analiza una serie de tiempo de HCHO de 12 años en dos regiones de México mediante datos obtenidos de un instrumento a bordo de satélite. Asimismo, se trata de la primera vez que se analiza el HCHO en el estado de Oaxaca. Con base en bibliografía actualizada, se llevó a cabo una metodología que permitió obtener columnas ponderadas de HCHO (Zhu et al., 2017a). Por otro lado, los datos recabados a través de inventarios para analizar la contribución de las emisiones biogénicas, antropogénicas y de quema de biomasa a la columna de HCHO también fueron recientes, por lo que se han actualizado los algoritmos a través de los cuales se obtienen los flujos de emisión.

En lo que respecta al contenido del trabajo, en el capítulo 1 se aborda la introducción, la hipótesis y los objetivos del proyecto. En el capítulo 2 se presenta el marco teórico que profundiza en la química e importancia del HCHO y se analizan las secuencias de reacciones a partir de las cuales se obtiene HCHO a partir de los COV. También se aborda la percepción remota, los instrumentos OMI y TROPOMI y los algoritmos a partir de los cuales se recuperan las columnas de HCHO. Asimismo, se revisan los inventarios con los que se analiza la contribución de los incendios, de la actividad

antropogénica y de la actividad biogénica a la columna de HCHO. En el capítulo 3 se describen las regiones de estudio y la metodología mediante la cual se obtuvieron las columnas de HCHO y los datos de los diversos inventarios. En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos, primeramente se lleva a cabo un análisis de las columnas de HCHO en ambas regiones de estudio y posteriormente, se consideran las emisiones de los inventarios. Finalmente, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones del trabajo.

1.1 Hipótesis

Es posible analizar las tendencias de HCHO a largo plazo utilizando datos satelitales. Si las emisiones antropogénicas y biogénicas, así como las temporadas de incendios generan variaciones estacionales de HCHO, entonces habrá ciertos meses donde se observe un incremento de columna. Asimismo, es posible determinar los factores que controlan los incrementos de columna de HCHO y las actividades económicas que le dieron origen mediante el uso de productos satelitales acoplados con inventarios de emisiones.

1.2 Objetivo general

Analizar las tendencias de HCHO en dos regiones de estudio con economías diferentes (una urbana y otra rural) a través de percepción remota, así como determinar los principales meses en los cuales existe un incremento de HCHO debido a emisiones biogénicas, antropogénicas y por quema de biomasa.

1.3 Objetivos específicos

- ➔ Generar mapas de distribución de HCHO a partir de datos satelitales (instrumentos OMI y TROPOMI).
- ➔ A partir de los mapas ponderados de OMI, generar series de tiempo mensuales en el periodo 2005-2016 en las dos regiones de estudio.
- ➔ Analizar las tendencias de las series de tiempo e identificar los principales meses o épocas del año en los cuales existe un incremento de la abundancia de HCHO en las dos regiones de estudio.
- ➔ Con base en los datos satelitales e inventarios de emisión, determinar el principal factor o factores que controlan la abundancia de HCHO en ambas regiones de estudio, especialmente durante aquellos meses en los que se observó incremento de columna.
- ➔ Analizar el efecto que tiene la temperatura del aire a dos metros sobre la superficie terrestre en las columnas de HCHO y en los factores que le dan origen.
- ➔ Generar modelos de regresión lineal multivariada con base en el análisis de las tendencias y los principales factores responsables del incremento de columna de HCHO.

- ➔ Determinar si las actividades económicas de cada región de estudio repercuten en la abundancia de la columna de HCHO.
- ➔ Con base en el análisis realizado, intentar proponer estrategias de mitigación que contribuyan a la disminución del HCHO y por tanto, a mejorar la calidad del aire.

Capítulo 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Formaldehído

2.1.1 Química e importancia del formaldehído

El formaldehído (HCHO) es una molécula perteneciente a la familia de los aldehídos. Estos compuestos orgánicos, se caracterizan por poseer la estructura general R-CHO, donde R representa un radical alquilo (excepto en el HCHO, donde R representa un átomo de hidrógeno) y -CHO que contiene al grupo funcional carbonilo, en el cual un átomo de carbono está unido a un átomo de oxígeno mediante un doble enlace. En los aldehídos el grupo carbonilo se encuentra unido a un átomo de hidrógeno. El enlace en el grupo carbonilo está polarizado (distribución desigual de electrones). Si en una molécula orgánica existe un enlace covalente polarizado, se produce un desplazamiento electrónico a través de toda la cadena de átomos (Cabildo Miranda et al., 2011). El átomo de oxígeno, debido a su mayor electronegatividad frente al carbono, atrae hacia sí la densidad electrónica del enlace, por lo que el carbono adquiere cierta carga positiva δ^+ . Esta carga positiva tiende a compensarse por los electrones de los enlaces C₁-H y C₁-C₂, esto hace que en el átomo de carbono C₂ aparezca una carga positiva $\delta\delta^+$, menor que δ^+ . El fenómeno se va repitiendo sucesivamente a lo largo de la cadena (Figura 2.1). A este efecto se le denomina inductivo porque está provocado (inducido) por el átomo electronegativo que atrae hacia sí los electrones del enlace, dando lugar a que en la molécula aparezca una polarización permanente (Cabildo Miranda et al., 2011). El efecto disminuye de manera progresiva a lo largo de la cadena a partir del átomo que lo ha inducido (Cabildo Miranda et al., 2011). El efecto inductivo se representa mediante la letra *I* precedida de un signo + o - según la dirección del desplazamiento. Un átomo con efecto *-I* atrae electrones hacia sí (como el oxígeno), mientras que otro con efecto *+I*, los cede (como un grupo alquilo).

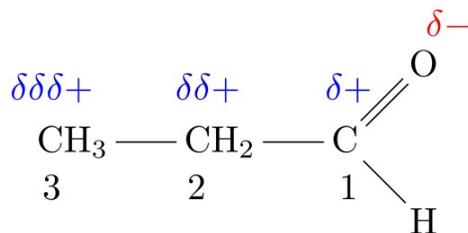


Figura 2.1. Ejemplo de la polarización en el propanal.

El HCHO es el aldehído más simple de la familia y también es el más reactivo ya que no contiene grupos alquilo que contribuyan a disminuir la carga parcial positiva del átomo de carbono. En su estado basal, la molécula de HCHO tiene geometría trigonal plana con ángulos de enlace muy cercanos a 120° y distancias de enlace C=O de 1.21 Å y C-H de 1.11 Å. En condiciones ambientales, el compuesto se encuentra en estado gaseoso y, debido a que el grupo carbonilo hace polares a los aldehídos, el HCHO es muy soluble en agua y en los disolventes orgánicos etanol, acetona y éter. Es por ello, que el HCHO se puede absorber rápidamente en el tracto respiratorio y en el tracto gastrointestinal (Salthammer, 2013). Como la densidad electrónica se encuentra polarizada en el grupo carbonilo, el carbono parcialmente positivo del C=O tiene carácter de carbocatión y es electrofílico, por lo que es susceptible al ataque por nucleófilos (Carey, 2006). Por esta razón, el HCHO puede reaccionar con nucleófilos biogénicos en el cuerpo humano una vez que ha sido absorbido.

La exposición crónica al HCHO a través de la contaminación del aire plantea un grave riesgo para la salud pública. Estudios en humanos han demostrado que la exposición del HCHO a través de su inhalación se asocia con síntomas respiratorios, así como con irritación en los ojos, en la nariz y en la garganta (Zhang, 2018). Asimismo, también ha reportado ser un potente carcinogénico, clasificado como uno de los 187 contaminantes peligrosos del aire (identificados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América) capaces de causar cáncer y otras afectaciones graves para la salud. La exposición a una concentración promedio de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durante la vida de un individuo provoca que 13 personas por cada millón desarrollen cáncer de pulmón y de nasofaringe, además se asume que dicho riesgo se incrementa de manera lineal con la concentración de HCHO (EPA, 2015). Zhu et al. (2017a) llevaron a cabo un estudio en el que estimaron el riesgo de padecer cáncer debido a la exposición ambiental de HCHO, los investigadores determinaron que entre 6600 a 12500 personas en los Estados Unidos de América desarrollarán cáncer a lo largo de sus vidas debido a la exposición de HCHO atmosférico. Otras investigaciones sugieren que la exposición al HCHO podría incrementar el riesgo de desarrollar leucemia, sin embargo, ha sido un tema altamente controvertido, ya que no se ha encontrado suficiente evidencia para establecer asociación entre la leucemia y la exposición al HCHO debido a la incertidumbre del mecanismo o modo de acción en los seres humanos (Zhang, 2018).

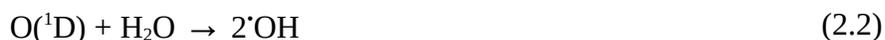
Por otra parte, el HCHO reacciona rápidamente, y su fotólisis genera radicales que derivan en la producción de ozono (O_3) (Calvert et al., 2015). El HCHO también puede influenciar la producción de aerosoles orgánicos secundarios al proveer de radicales que incrementen la oxidación en fase gas de los hidrocarburos (Li et al., 2011).

En las Secciones 2.1.2 a 2.1.5 se abordarán las reacciones mediante las cuales se produce HCHO a partir de alcanos, alquenos, levoglucosan y metanol. Asimismo se analizarán las reacciones que disminuyen la concentración de HCHO, ya sea mediante fotólisis o la reacción con diversos radicales oxidantes. Solamente conociendo la química del HCHO en la tropósfera será posible comprender cómo el HCHO es un indicador muy importante de la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV), permitiendo así inferir tendencias en las emisiones y determinar las principales fuentes del compuesto de estudio.

2.1.2 Formación de HCHO a partir de CH₄ y reacciones de destrucción de HCHO

En la tropósfera marina, el HCHO es el primer producto relativamente estable que se obtiene de la oxidación del CH₄, y en dichas condiciones se espera que la principal fuente de HCHO sea justamente dicho reactante; mientras que en los continentes pueden existir muchas otras fuentes, como emisiones directas derivadas de las industrias, de los motores de los automóviles, de la combustión, de la quema de biomasa y del metabolismo de las plantas y de las bacterias, así como de la formación secundaria del HCHO debido a la oxidación de COV cuyo origen puede ser natural, derivado de la quema de biomasa o debido a actividades antropogénicas (Warneck, 2000).

En regiones remotas poco contaminadas donde no existe influencia intensa de las actividades antropogénicas, el CH₄ emitido de lagos y pantanos, el óxido nítrico (NO) cuya fuente natural es la emisión de los suelos y el O₃ que puede transferirse desde la estratósfera son compuestos claves en la química de este tipo de regiones (Akimoto, 2016). El O₃ proveniente de la estratósfera puede sufrir la reacción de fotólisis mostrada en (2.1), produciendo oxígeno molecular (O₂) y oxígeno atómico en estado excitado O(¹D), que a su vez reacciona con una molécula de vapor de agua (H₂O) formando dos radicales hidroxilo ([•]OH), tal como muestra la reacción (2.2). Estos radicales tienen gran importancia en la química de la tropósfera como se verá más adelante. El [•]OH formado en la ecuación química (2.2) reacciona con CH₄ produciendo el radical metilo ([•]CH₃) y H₂O (2.3), de acuerdo con la ecuación (2.4), el [•]CH₃ reacciona con O₂ mediante un proceso de adición en el cual M es un tercer cuerpo, por ejemplo, las propias moléculas de O₂ o las moléculas de nitrógeno molecular (N₂), que son muy abundantes en la atmósfera. Estas moléculas, denominadas tercer cuerpo, disipan el exceso de energía cinética de las moléculas reactantes (Figueroa & Dávila, 2004). El radical metilperoxilo (CH₃O₂[•]) formado en la ecuación (2.4) reacciona con el NO para formar el radical metoxilo (CH₃O[•]) y dióxido de nitrógeno (NO₂), proceso ilustrado en la reacción (2.5). La ecuación (2.6) muestra cómo el CH₃O[•] reacciona con O₂, formando HCHO y el radical hidroperoxilo (HO₂[•]). Este último radical tiene gran importancia ya que, al reaccionar con NO, a través de (2.7), regenera el [•]OH. Las ecuaciones (2.3) a (2.7) forman una cadena de reacción entre el [•]OH y el HO₂[•], el paso determinante de velocidad de estas ecuaciones es la reacción (2.3), la cual tiene un valor $\Delta H_{298}^{\circ} = -58 \text{ kJ/mol}$ (Akimoto, 2016) y una constante de velocidad dependiente de la temperatura $k(T) = 9.65 \times 10^{-20} T^{2.58} \exp(-1082/T) \text{ cm}^{-3} \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Finlayson-Pitts & Pitts, 1999). Así, el CH₄, el cual es el hidrocarburo más simple y también el más abundante en la tropósfera, tiene un tiempo de residencia contra [•]OH de nueve años, a 273 K y una concentración del [•]OH del orden de 10⁶ moléculas/cm³. A pesar de que el CH₄ tiene un largo tiempo de residencia, debido a su abundancia tiene un efecto dominante en la química de fondo en la tropósfera (Seinfeld & Pandis, 2016).





Ahora bien, bajo condiciones de baja concentración de NO, como en regiones marinas o en regiones altas de la tropósfera, la reacción (2.5) compite con la reacción (2.8) conllevando a la formación de hidropéroxido de metilo (CH_3OOH) y O_2 (Martínez Ataz & Díaz de Mera Morales, 2004). El CH_3OOH puede ser fotolizado, tal como ilustra la reacción (2.9) o puede reaccionar con el $\cdot\text{OH}$ según (2.10) y (2.11). En la reacción (2.11) la abstracción de hidrógeno (H) por el $\cdot\text{OH}$ proviene del grupo metilo ($-\text{CH}_3$), a esto le sigue la escisión del débil enlace O-O en $\cdot\text{CH}_2\text{OOH}$, la rápida formación de HCHO y la regeneración del $\cdot\text{OH}$ (2.12) (Seinfeld & Pandis, 2016).



En la tropósfera, el HCHO formado se puede fotolizar a través de las reacciones (2.13) y (2.14). La reacción (2.13) genera el radical formilo ($\text{HCO}\cdot$) y un átomo de hidrógeno (H), mientras que la reacción (2.14) genera únicamente moléculas estables: monóxido de carbono (CO) e hidrógeno molecular (H_2). Que se favorezca la reacción (2.13) o la reacción (2.14) es dependiente de la longitud de onda (Akimoto, 2016). Ambos productos de la reacción (2.13) generan $\text{HO}_2\cdot$, tal como ilustran las reacciones (2.15) y (2.16). El HCHO también puede reaccionar con el $\cdot\text{OH}$, como muestra la reacción

(2.17), al igual que la reacción (2.3) (y como se verá más adelante con los alcanos y alquenos al reaccionar con el $\cdot\text{OH}$), consiste en la abstracción de H, generando el $\text{HCO}\cdot$ y H_2O . Con base en evidencia experimental, se ha confirmado que en la reacción (2.17) la abstracción del H se lleva a cabo en el grupo aldehído (Akimoto, 2016) con la constante de velocidad dependiente de la temperatura $k(T) = 5.4 \times 10^{-12} \exp(135/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, válida entre 200 K y 300 K (Akimoto, 2016).



Ahora bien, en regiones contaminadas, además de las emisiones de CH_4 existen emisiones de compuestos orgánicos volátiles diferentes al metano (COVDM) procedentes de las actividades antropogénica o biogénica, así como de quema de biomasa. Cuando los alcanos reaccionan con el $\cdot\text{OH}$ siguen una secuencia de reacciones muy similar a la del CH_4 (aunque en algunas reacciones se resaltarán algunos tópicos o diferencias de gran importancia).

2.1.3 Formación de HCHO a partir de alcanos

Los alcanos, cuya fórmula molecular es $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, son los constituyentes fundamentales de las gasolinas y de los combustibles diesel (Martínez Ataz & Díaz de Mera Morales, 2004). Fuentes naturales incluyen emisiones oceánicas y del suelo procedentes de bacterias y del metabolismo de las plantas (metano, etano, propano, pentano, hexano, heptano) (Chester, 1990). Se trata de los compuestos orgánicos que se observan en mayor proporción en el aire de las áreas urbanas (Martínez Ataz & Díaz de Mera Morales, 2004). La principal reacción que experimentan este tipo de compuestos es la abstracción de un H de la cadena hidrocarbonada en presencia del $\cdot\text{OH}$. Las reacciones (2.18) y (2.19) muestran la abstracción de H de un alcano (RH), dando lugar al radical alquilo ($\text{R}\cdot$) y H_2O (2.18) y a $\text{R}\cdot$ y HNO_3 (2.19). la Tabla 2.1 recopila los valores de las constantes de velocidad de distintos alcanos al reaccionar con $\cdot\text{OH}$ y $\text{NO}_3\cdot$, así como la dependencia de dichas constantes con la temperatura. A 298 K la velocidad de las reacciones (2.18) y (2.19) se incrementa conforme lo hace el número de átomos de carbono en el hidrocarburo. Los cambios de entalpía de reacción para el etano y el propano son $\Delta H^\circ_{298} = -74 \text{ kJ/mol}$ para el etano y propano $\Delta H^\circ_{298} = -74 \text{ kJ/mol}$ cuando la abstracción de H se lleva a cabo en el metilo (carbono primario) y $\Delta H^\circ_{298} = -88 \text{ kJ/mol}$ cuando la abstracción de H se lleva a cabo en el metileno (carbono secundario). En el último caso, el radical alquilo resultante es más estable al ser un radical secundario, mientras que el radical generado a partir de la abstracción de H del metilo da lugar a

un radical primario, menos estable. La abstracción de H en el metilo y en el metileno muestra una proporción de 0.17:0.83 a 298 K. En términos generales, la abstracción de H es más fácil en el siguiente orden: carbono terciario > carbono secundario > carbono primario, ya que el radical alquilo proveniente de un carbono terciario es más estable que un radical alquilo proveniente de un carbono secundario y este, a su vez, es más estable que el radical proveniente de un carbono primario (Akimoto, 2016).



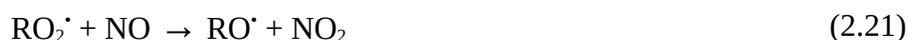
Tabla 2.1. Constantes de velocidad a 298 K de las reacciones entre algunos alcanos con el $\cdot\text{OH}$ y con el $\text{NO}_3\cdot$; también se muestra la variación con la temperatura de las constantes de velocidad de las reacciones entre alcanos con el $\cdot\text{OH}$ ^a.

Alcano	$\cdot\text{OH}$		$\text{NO}_3\cdot$
	k ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) a 298 K	$k(T) = BT^n e^{-C/T}$	k ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) a 298 K
Metano	6.18×10^{-15}	$9.65 \times 10^{-20} T^{2.58} e^{-1082/T}$	$< 0.1 \times 10^{-17}$
Etano	2.54×10^{-13}	$15.2 \times 10^{-18} T^2 e^{-498/T}$	0.14×10^{-17}
Propano	1.12×10^{-12}	$15.5 \times 10^{-18} T^2 e^{-61/T}$	1.7×10^{-17}
n-Butano	2.44×10^{-12}	$16.9 \times 10^{-18} T^2 e^{145/T}$	4.59×10^{-17}
n-Pentano	4.0×10^{-12}	$24.4 \times 10^{-18} T^2 e^{183/T}$	8.7×10^{-17}
n-Hexano	5.45×10^{-12}	$15.3 \times 10^{-18} T^2 e^{414/T}$	11×10^{-17}
n-Heptano	7.0×10^{-12}	$15.9 \times 10^{-18} T^2 e^{478/T}$	15×10^{-17}
n-Octano	8.7×10^{-12}	$27.6 \times 10^{-18} T^2 e^{378/T}$	19×10^{-17}
n-Nonano	10.0×10^{-12}	$25.1 \times 10^{-18} T^2 e^{447/T}$	23×10^{-17}
n-Decano	11.2×10^{-12}	$31.3 \times 10^{-18} T^2 e^{416/T}$	28×10^{-17}

^a Finlayson-Pitts & Pitts (1999). B tiene unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, C tiene unidades de K ya que $C = Ea/R$, donde Ea es la energía de activación (J mol^{-1}) y R es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

De manera similar al CH_4 , el radical alquilo formado principalmente en la reacción (2.18) reacciona con O_2 en un proceso de adición, tal como lo ejemplifica la reacción (2.20); cuanto mayor es la ramificación y la masa molar del radical alquilo, mayor es la constante de velocidad. En regiones contaminadas la quema de combustibles fósiles suele ser abundante, de ahí que existan altas concentraciones de óxidos de nitrógeno ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), por lo que el radical alquilperoxilo ($\text{RO}_2\cdot$) formado en la reacción (2.20) reacciona con NO mediante vías diferentes, las cuales se ilustran en las reacciones (2.21) y (2.22). La reacción (2.21) es una transferencia de un átomo de oxígeno (O) entre el $\text{RO}_2\cdot$ y el NO , por lo que el primero se transforma en un radical alcoxilo ($\text{RO}\cdot$) y el segundo se

transforma en NO₂; esta reacción suele ser bastante rápida en ambientes urbanos (del orden de 10⁻¹² cm³ molécula⁻¹ s⁻¹). La reacción (2.22) da lugar a la formación de alquilnitrosos (RONO), para los radicales alquilperoxilo de cadena larga la formación de RONO incrementa si en la cadena del alcano se incrementa el número de átomos de carbono y en radicales de tipo secundario puede suponer una fracción apreciable (~35%) que varía de manera compleja con otras variables, como lo son la temperatura y la presión (Figueruelo & Dávila, 2004). Es importante resaltar que los RONO sufren descomposición térmica, aunque a temperatura ambiente suelen ser bastante estables, y también absorben radiación electromagnética, pudiendo residir en la atmósfera durante días antes de sufrir fotólisis, actuando como almacenes temporales del RO₂· y del NO (Figueruelo & Dávila, 2004).



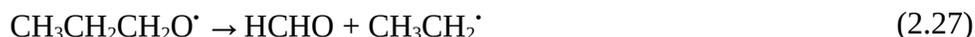
Durante la noche el RO₂· reacciona con el NO₃· de acuerdo con la reacción (2.23), de forma similar a la reacción diurna (2.21). La constante de velocidad de reacción para el radical etilperoxilo (CH₃CH₂OO·) a 298 K es $k = 2.3 \times 10^{-12}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ (Figueruelo & Dávila, 2004).



Los RO· formados ya sea a través de la reacción (2.21) o de la reacción (2.23), muestran una química atmosférica interesante. Algunos reaccionan exclusivamente con O₂, otros se descomponen debido a la rotura del enlace C-C, y los de cadena larga pueden sufrir reacciones de isomerización a través de la abstracción intramolecular de H. Que se favorezca la reacción con el O₂, la descomposición o la isomerización depende en gran medida de la estructura del RO· (Finlayson-Pitts & Pitts, 1999). En general, se sabe que cuando la isomerización sea posible, predominará a temperatura ambiente (RO· con C ≥ 4). Cuando la isomerización no sea posible (RO· con C < 4), la reacción con O₂ usualmente predominará (Finlayson-Pitts & Pitts, 1999). En los radicales alcoxilo derivados de compuestos oxigenados, se favorece fuertemente la descomposición (Finlayson-Pitts & Pitts, 1999). La Tabla 6.7 de Finlayson-Pitts & Pitts (1999) muestra las constantes de velocidad a 298 K de la reacción con el O₂, la descomposición e isomerización de diferentes RO·.

La reacción del RO· con el O₂ se trata de una reacción de abstracción de H por parte del O₂, tal como lo muestra la reacción (2.24). Cuando se trata de un RO· primario, los productos son un aldehído y el HO₂·, mientras que si el RO· es secundario, los productos son una cetona y el HO₂·. El RO· también puede sufrir descomposición térmica y formar un compuesto carbonílico (un aldehído o una cetona) y un nuevo radical alquilo que contiene un átomo de carbono menos (R·), tal como se observa en la

reacción (2.25); la ruptura del RO[•] se lleva a cabo de tal manera que se forme el R[•] más estable. La descomposición del radical etoxilo (CH₃CH₂O[•]) produce HCHO y el radical metilo (reacción (2.26)), la descomposición del 1-propoxilo (CH₃CH₂CH₂O[•]) produce HCHO y el radical etilo (reacción (2.27)), mientras que el radical 2-butoxilo (CH₃CH₂CH₂(O[•])CH₃) es el primer radical alcoxilo en mostrar dos diferentes vías de descomposición (reacciones (2.28) y (2.29)). Los siguientes RO[•] lineales tienen comportamiento similar, los dos canales del radical 2-pentoxilo dan lugar a la formación de radicales propilo o metilo y a los aldehídos correspondientes, mientras que el radical 1-pentoxilo solo tiene un canal con la formación de HCHO (Figueruelo & Dávila, 2004). En términos generales y bajo condiciones ambientales, las reacciones de descomposición suelen ser más lentas que la formación del HO₂[•] (Finlayson-Pitts & Pitts, 1999; Salthammer, 2013).



2.1.4 Formación de HCHO a partir de alquenos

Los alquenos son hidrocarburos cuya fórmula molecular es C_nH_{2n} y que también forman parte de las gasolinas (aproximadamente un 10% en gasolinas sin plomo) y de combustibles diesel (Martínez Ataz & Díaz de Mera Morales, 2004). De manera similar a los alcanos, se han detectado en la composición del aire en ambientes urbanos. Este tipo de compuestos se emiten por las plantas, como los terpenos y el isopreno (el isopreno es un dieno, es decir, un alqueno que contienen dos dobles enlaces carbono-carbono). En la tropósfera los procesos de depositación seca o húmeda de los alquenos suelen ser minoritarios, por lo que su transformación se lleva a cabo fundamentalmente a través de las reacciones con el [•]OH (el [•]OH es el principal oxidante de los alquenos en la tropósfera), con el NO₃[•] y con el O₃. Es importante resaltar el hecho de que los alquenos son mucho más reactivos que los alcanos debido al grupo funcional doble enlace carbono-carbono y por tanto, sus tiempos de residencia (alrededor de unas tres horas) son menores comparados a los tiempos de residencia de los alcanos. En primer lugar, se abordará la reacción de los alquenos con el [•]OH, posteriormente la reacción entre los alquenos y el NO₃[•] y finalmente la reacción entre los alquenos y el O₃. Al ser el isopreno de gran relevancia en la formación de HCHO, este dieno también se aborda, señalando las reacciones y los productos de

reacción con los tres oxidantes previamente mencionados. Asimismo, se abordan algunos monoterpenos, dada la gran similitud estructural de algunos de estos con el isopreno.

2.1.4.1 Reacción con el $\cdot\text{OH}$

La reacción entre un alqueno y el $\cdot\text{OH}$ ocurre fundamentalmente mediante la adición del radical al doble enlace de la cadena orgánica, también puede llevarse a cabo la reacción de abstracción de H, pero el rendimiento de dicha reacción es muy bajo y solo en hidrocarburos altamente ramificados pueden alcanzarse rendimientos entre el 10% y el 15%. El proceso de adición se ejemplificará con el alqueno más simple que existe: el eteno, en la reacción (2.30) se muestra cómo se lleva a cabo la adición del $\cdot\text{OH}$ al doble enlace formando el radical β -hidroxialquílico. Como se señaló previamente, los alquenos son más reactivos que los alcanos y por tanto, sus constantes de velocidad a 298 K y 1 atm de presión son mayores que las correspondientes constantes de velocidad de los alcanos, tal como se observa en la Tabla 2.2.

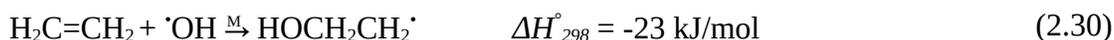
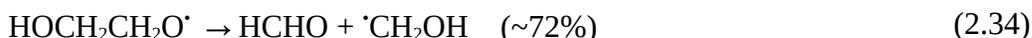
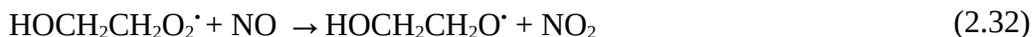


Tabla 2.2. Constantes de rapidez, a 298 K y 1 atm de presión, de las reacciones entre algunos alquenos con el $\cdot\text{OH}$ ^a.

Alqueno	$k(\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1})$
Eteno	8.52×10^{-12}
Propeno	2.63×10^{-11}
1-Buteno	3.14×10^{-11}
<i>cis</i> -2-buteno	5.64×10^{-11}
<i>trans</i> -2-buteno	6.4×10^{-11}
1-Penteno	3.14×10^{-11}
1-Hexeno	3.7×10^{-11}
1-Hepteno	4.0×10^{-11}
1,2-Butadieno	2.6×10^{-11}
Isopreno	1.01×10^{-10}

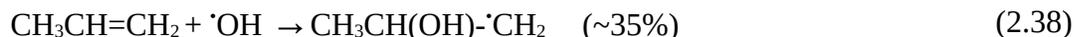
^a Finlayson-Pitts & Pitts (1999).

Las reacciones que experimenta el radical β -hidroxialquílico derivado del eteno son similares a las estudiadas con los alcanos, como lo muestran las reacciones (2.31) a (2.36), de las que se forman dos moléculas de HCHO. Los radicales β -hidroxialcoxi formados en la reacción (2.32) pueden reaccionar con O_2 , descomponerse o isomerizarse, como previamente se había comentado en el caso de los radicales alcoxilo formados a partir de los alcanos. En alquenos cortos ($\leq \text{C}_4$), la descomposición es el proceso más importante tal como lo evidencian las reacciones (2.34) y (2.35), mientras que para alquenos $> \text{C}_4$, la isomerización comienza a cobrar importancia.



La reacción de descomposición de los radicales β -hidroxialcoxi da lugar a la formación de acetaldehído y de HCHO en la oxidación del propeno; propanal y HCHO en la oxidación del 1-buteno, y dos moléculas de HCHO en la oxidación del 2-buteno (Figueruelo & Dávila, 2004). Por otro lado, en los radicales β -hidroxialcoxi formados tras la adición del $\cdot\text{OH}$ al 1-penteno, 1-hexeno y 1-hepteno, se favorece la isomerización (Figueruelo & Dávila, 2004).

En el caso de alquenos no simétricos (por ejemplo, el propeno), el $\cdot\text{OH}$ puede adicionarse a cualquier extremo del doble enlace, preferentemente se adiciona para formar el radical β -hidroxialquílico más estable. Como ejemplo, las reacciones (2.37) y (2.38) muestran los radicales β -hidroxialquílicos formados a partir del propeno. Dependiendo del lugar de adición del $\cdot\text{OH}$, será el radical que se forme, ya sea secundario o primario (Finlayson-Pitts & Pitts, 1999).



2.1.4.2 Reacción con el $\text{NO}_3\cdot$

Otro oxidante de los alquenos es el $\text{NO}_3\cdot$. Este radical también reacciona mediante la adición al doble enlace formándose radicales β -nitrooxialquilo. La adición del $\text{NO}_3\cdot$ generalmente ocurre en el carbono menos sustituido (generando por tanto el radical más estable), tal como se muestra en la reacción (2.39), tomando como ejemplo el propeno. La Tabla 2.3 muestra las constantes de velocidad de reacción de algunos alquenos (y su dependencia con la temperatura) al reaccionar con el $\text{NO}_3\cdot$. En general, las reacciones con el $\text{NO}_3\cdot$ son más lentas que con el $\cdot\text{OH}$, pero considerando que la concentración del $\cdot\text{OH}$ es varios órdenes de magnitud menor que la del $\text{NO}_3\cdot$, la oxidación iniciada por el $\text{NO}_3\cdot$ puede ser de gran relevancia, especialmente en la química nocturna.



Tabla 2.3. Constantes de velocidad a 298 K y su variación con la temperatura ($k = Ae^{-B/T}$) de las reacciones entre algunos alquenos con el NO_3^\cdot ^a.

Alqueno	k (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)	A (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)	B (K)
Eteno	2.1×10^{-16}	3.3×10^{-12}	2880
Propeno	9.5×10^{-15}	4.6×10^{-13}	1155
1-Buteno	1.4×10^{-14}	3.14×10^{-13}	938
Isopreno ^b	6.8×10^{-13}	3.03×10^{-12}	446

^a Figueruelo & Dávila (2004).

^b Finlayson-Pitts & Pitts (1999).

La reacción (2.39) compite con la formación de epóxidos y NO_2 en algunos alquenos. En el caso del propeno, el rendimiento de la formación del epóxido se ha reportado en 28% (Finlayson-Pitts & Pitts, 1999). Aunque dicha reacción no es insignificante, la secuencia de reacciones continuará tomando en cuenta únicamente la reacción (2.39). El radical generado en dicha reacción es un radical β -nitrooxialquilo, el cual es un radical alquílico sustituido de manera análoga a los radicales β -hidroxialquilo, reacciona con O_2 como lo muestra la reacción (2.40), generando radicales β -nitrooxialquil peroxilo, los cuales pueden reaccionar con NO_2 , con RO_2^\cdot , con HO_2^\cdot o con NO . Las concentraciones del NO_3^\cdot están limitadas por las concentraciones de sus materias primas (O_3 y NO_2) y por las reacciones (2.41), (2.42) y (2.43), siendo muy rápida (2.41), por lo que si hay suficiente NO_3^\cdot para iniciar las reacciones de adición, la concentración de NO será baja, aunque aún puede reaccionar con los radicales β -nitrooxialquil peroxilo de acuerdo con la reacción (2.44). El radical formado en esta puede reaccionar con O_2 o descomponerse según las reacciones (2.45) y (2.46), respectivamente (Martínez Ataz & Díaz de Mera Morales, 2004).





2.1.4.3 Reacción con el O₃

La oxidación de los alquenos mediante O₃ es uno de los pocos procesos que se llevan a cabo en la atmósfera que no es iniciado mediante radicales. Este tipo de oxidación puede producir altas concentraciones del $\cdot\text{OH}$ en atmósferas rurales y urbanas en presencia o en ausencia de luz (Figueroa & Dávila, 2004). La reacción de los alquenos con el O₃ también consiste en la adición al doble enlace carbono-carbono. La reacción (2.47) muestra el complejo generado cuando el propeno reacciona con O₃, dicho complejo se denomina ozónido primario o molozónido. La Tabla 2.4 muestra los valores de las constantes de velocidad a 298 K de la reacción de adición entre un alqueno y O₃, se observa que la constante de velocidad entre los alquenos y el O₃ es varios órdenes de magnitud menor que la constante de velocidad para la reacción entre alquenos y el $\cdot\text{OH}$, sin embargo, en regiones contaminadas las concentraciones de O₃ suelen ser abundantes, convirtiendo esta reacción en un proceso significativo de remoción de alquenos (Finlayson-Pitts & Pitts, 1999).



Tabla 2.4. Constantes de velocidad a 298 K y su variación con la temperatura ($k = Ae^{-B/T}$) de las reacciones entre algunos alquenos con el O₃^a.

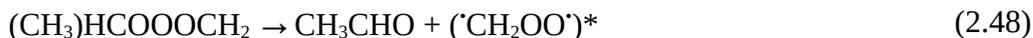
Alqueno	k (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)	A (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)	B (K)
Eteno	1.6×10^{-18}	9.1×10^{-15}	2580
Propeno	10×10^{-18}	5.5×10^{-15}	1880
1-Buteno	9.64×10^{-18}	3.36×10^{-15}	1744
1-Penteno	10×10^{-18}	-	-
1-Hexeno	11×10^{-18}	-	-
1-Hepteno	12×10^{-18}	-	-
Isopreno ^b	12.8×10^{-18}	7.86×10^{-15}	1913

^a Figueruelo & Dávila (2004).

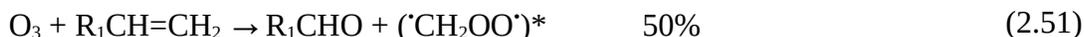
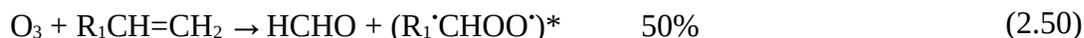
^b Finlayson-Pitts & Pitts (1999).

El molozónido generado a partir del propeno en la reacción (2.47) no es estable y se descompone dando lugar a los productos mostrados en las reacciones (2.48) y (2.49). En general, el molozónido formado a partir de alquenos que reaccionan con O₃ no es estable y se escinde, dando lugar a la formación de dos compuestos carbonílicos (en el caso del propeno se forma CH₃CHO y HCHO, mientras que en el caso del eteno ambos compuestos carbonílicos son HCHO) y dos birradicales de Criegee muy reactivos, pues se encuentran excitados (dicha excitación se denota mediante el símbolo *). Los birradicales de Criegee tienen gran capacidad oxidante y son fuente del $\cdot\text{OH}$, siendo fuente importante de dicho radical

durante la noche, cuando no está disponible la producción de los mismos a través de la fotólisis (Figueruelo & Dávila, 2004).



En las reacciones (2.50) a (2.53) se muestran los rendimientos generales de la ozonólisis de alquenos (que da lugar a la formación de HCHO) dependiendo de la estructura molecular del alqueno (Finlayson-Pitts & Pitts, 1999).



Los birradicales de Criegee pueden sufrir estabilización mediante colisiones, en el caso del $(\cdot\text{CH}_2\text{OO})^*$ este proceso y su rendimiento se muestra en la reacción (2.54). Una vez estabilizado, $\cdot\text{CH}_2\text{OO}$ puede reaccionar con NO, generando HCHO, tal como se muestra en la reacción (2.55).



2.1.4.4 Oxidación de isopreno

El 2-metil-1,3-butadieno (isopreno) es un compuesto que se emite en grandes cantidades a la atmósfera principalmente mediante emisiones biogénicas (sección 2.3), aunque también se emite por la quema de biomasa o como resultado de actividades antropogénicas. El isopreno en la tropósfera puede reaccionar con el $\cdot\text{OH}$, con el NO_3 o con el O_3 . A continuación se abordan dichas secuencias de reacciones.

La reacción del isopreno con el $\cdot\text{OH}$ se ilustra tanto en la Figura 2.2 como en la Figura 2.3. La adición del $\cdot\text{OH}$ a la posición uno del dieno da lugar a la formación de metil vinil cetona (MVC), HCHO y HO_2 ; mientras que la adición del $\cdot\text{OH}$ a la posición cuatro genera metacroleína (MACR), HCHO y HO_2 . Pequeños rendimientos de 3-metilfurano también han sido reportados cuando la adición del $\cdot\text{OH}$ se lleva a cabo en la posición tres (Finlayson-Pitts & Pitts, 1999). La adición del $\cdot\text{OH}$ a la posición uno

del dieno también puede generar una isomerización del doble enlace, generando los compuestos hidroxicarbonílicos mostrados en la Figura 2.2.

La reacción del isopreno con el NO_3^\cdot es una reacción de gran importancia durante la noche y también contribuye a la remoción de NO_x ; el tiempo de residencia del isopreno con respecto a la reacción con el NO_3^\cdot (50 ppt) es de tan solo 20 minutos (Finlayson-Pitts & Pitts, 1999). La adición del NO_3^\cdot se lleva a cabo principalmente en la posición uno del isopreno y en ausencia de NO conduce principalmente a la formación de 4-nitroxi-3-metil-2-butenal como producto mayoritario, sin embargo, dicho rendimiento decrece conforme aumenta la concentración de NO, incrementando el rendimiento de MVC, MACR y HCHO (Finlayson-Pitts & Pitts, 1999).

En la reacción del isopreno con el O_3 se forma MVC, MACR, HCHO, $^\cdot\text{OH}$, HO_2^\cdot , HCOOH (ácido fórmico) y $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ (ácido 2-metil-2-propenoico) (Akimoto, 2016).

La MVC y la MACR formadas como previamente se ha explicado también reaccionan en la tropósfera con el $^\cdot\text{OH}$. Los principales productos de las reacciones de adición del $^\cdot\text{OH}$ a dichos compuestos carbonílicos en presencia de suficiente NO son metilglioxal, glicolaldehído, hidroxicetona y HCHO (además de diversos radicales como el HO_2^\cdot) (Akimoto & Hirokawa, 2020). El HCHO no solo se produce en la oxidación de MVC y de MACR, sino también en las subsecuentes oxidaciones del glicolaldehído y del metilglioxal (Fuchs et al., 2018).

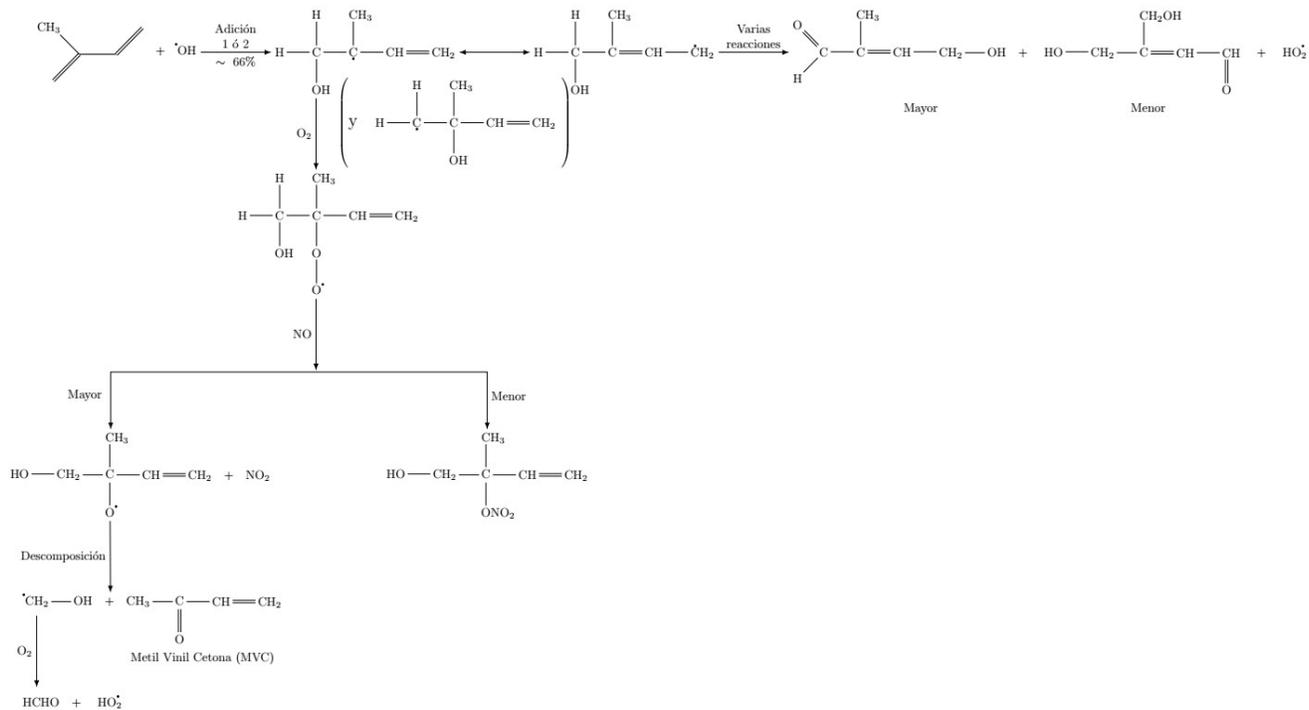


Figura 2.2. Secuencias de reacciones que se llevan a cabo cuando la adición del $\cdot\text{OH}$ ocurre en la posición uno o dos de la molécula de isopreno. Modificado de Finlayson-Pitts & Pitts (1999).

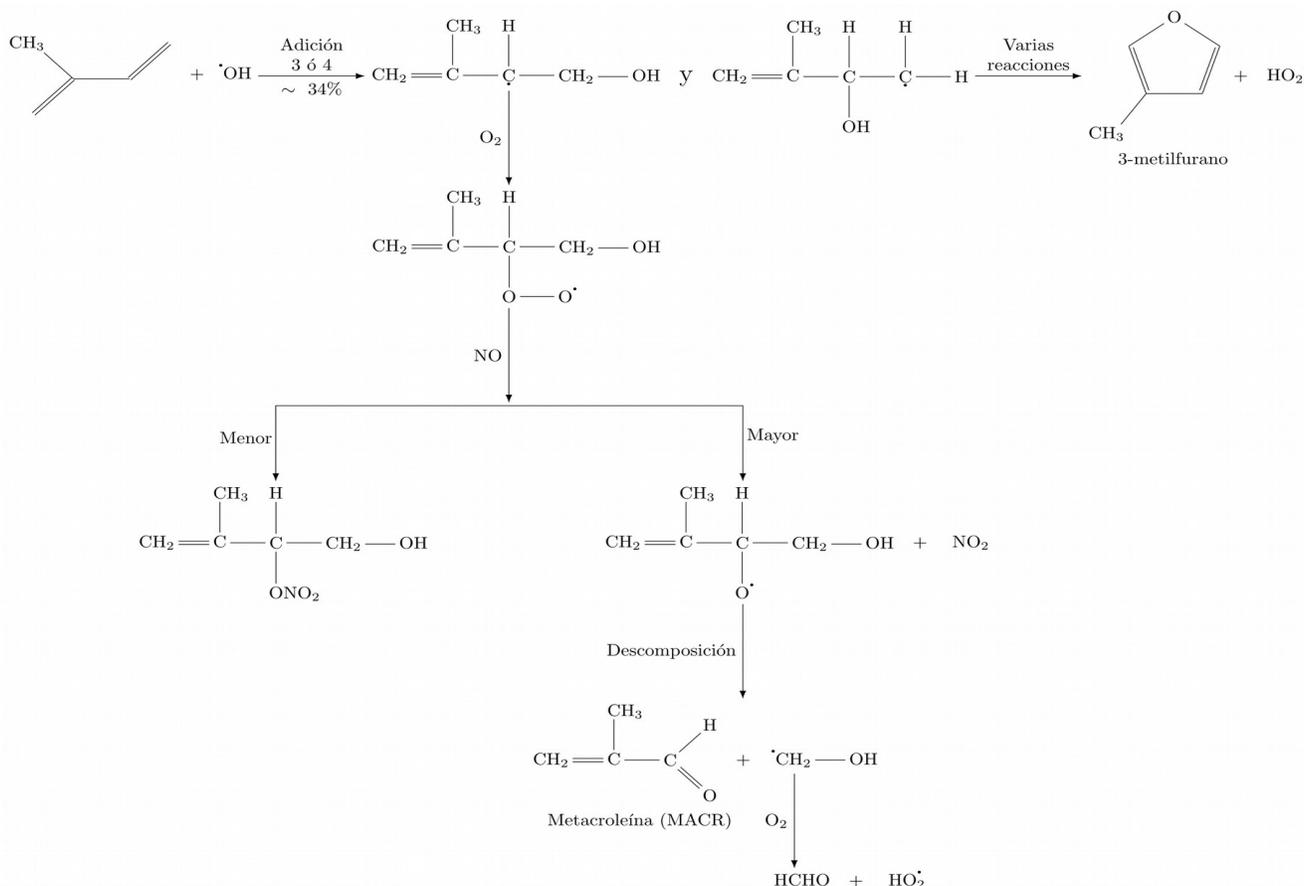


Figura 2.3. Secuencias de reacciones que se llevan a cabo cuando la adición del $\cdot\text{OH}$ ocurre en la posición tres o cuatro de la molécula de isopreno. Modificado de Finlayson-Pitts & Pitts (1999).

2.1.4.5 Oxidación de monoterpenos

Los monoterpenos son compuestos formados por 10 átomos de carbono y 16 átomos de hidrógeno ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) que pueden orientarse y unirse de diversas maneras, resultando en gran diversidad de compuestos (Jiménez-Estrada et al., 2006). Desde un punto de vista estructural, estos compuestos suelen dividirse en tres categorías: lineales o acíclicos (los menos abundantes), monocíclicos y bicíclicos (Claramunt Vallespi et al., 2013).

Los monoterpenos que se abordarán a lo largo del presente trabajo presentan insaturaciones, por lo que las reacciones que experimentan son las mismas que ya fueron previamente abordadas con los alquenos. Reaccionan con el $\cdot\text{OH}$, con el $\text{NO}_3\cdot$ o con el O_3 generando gran variedad de productos, entre ellos, HCHO (National Research Council, 1991). En la Tabla 2.5 se muestran las constantes de velocidad a 298 K de las reacciones entre siete diferentes monoterpenos con el $\cdot\text{OH}$, con el $\text{NO}_3\cdot$ y con el O_3 .

Tabla 2.5. Constantes de velocidad a 298 K de las reacciones entre algunos monoterpenos con el $\cdot\text{OH}$, con el $\text{NO}_3\cdot$ y con el O_3^a .

Monoterpeno	$k(\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1})$		
	$\cdot\text{OH}$	$\text{NO}_3\cdot$	O_3
α -Pineno	5.4×10^{-11}	5.8×10^{-12}	8.7×10^{-17}
β -Pineno	7.9×10^{-11}	2.4×10^{-12}	1.5×10^{-17}
Limoneno	1.7×10^{-10}	1.3×10^{-11}	2.1×10^{-16}
Ocimeno	2.5×10^{-10}	2.2×10^{-11}	5.6×10^{-16}
Mirceno	2.2×10^{-10}	1.1×10^{-11}	4.9×10^{-16}
Sabineno	1.2×10^{-10}	1.0×10^{-11}	8.8×10^{-17}
3-Careno	8.0×10^{-11}	1.9×10^{-11}	2.4×10^{-16}

^a National Research Council (1991).

2.1.5 Otros compuestos que contribuyen a la formación de HCHO

La descomposición térmica de la celulosa también forma gran número de compuestos carbonílicos, incluyendo el HCHO (Salthammer, 2013). Dicha descomposición térmica da lugar a la despolimerización del polisacárido, conllevando a la formación de varios derivados de azúcares anhidros, de los cuales el levoglucosan es el más abundante; sin embargo, el rendimiento de este azúcar se ve afectado por la fuente de la celulosa y también por la temperatura, ya que altas temperaturas (alrededor de los 600°C) reducen su rendimiento al competir con la formación de otros productos (Shen & Gu, 2009). La formación del levoglucosan a partir de la pirólisis de la celulosa se ha propuesto a través de la escisión del enlace 1,4 en el polímero de celulosa, seguido por un rearrreglo intramolecular de los monómeros (Shen & Gu, 2009). La descomposición térmica del levoglucosan se produce a través de la apertura del anillo en el enlace glucosídico 1,6-acetal y la rehidratación para formar un monómero de glucopiranososa (GP). A partir de la formación de GP, la Figura 2.4 muestra dos principales vías de formación de HCHO. En la primera, el anillo se rompe, formando HCHO y un fragmento pentosa; mientras que en la segunda, se escinde el enlace hemiacetal en el carbono uno, posteriormente, se llevan a cabo deshidrataciones formando el 5-(hidroximetil)-2-furfural que posteriormente se transforma en 2-furfuraldehído y en HCHO.

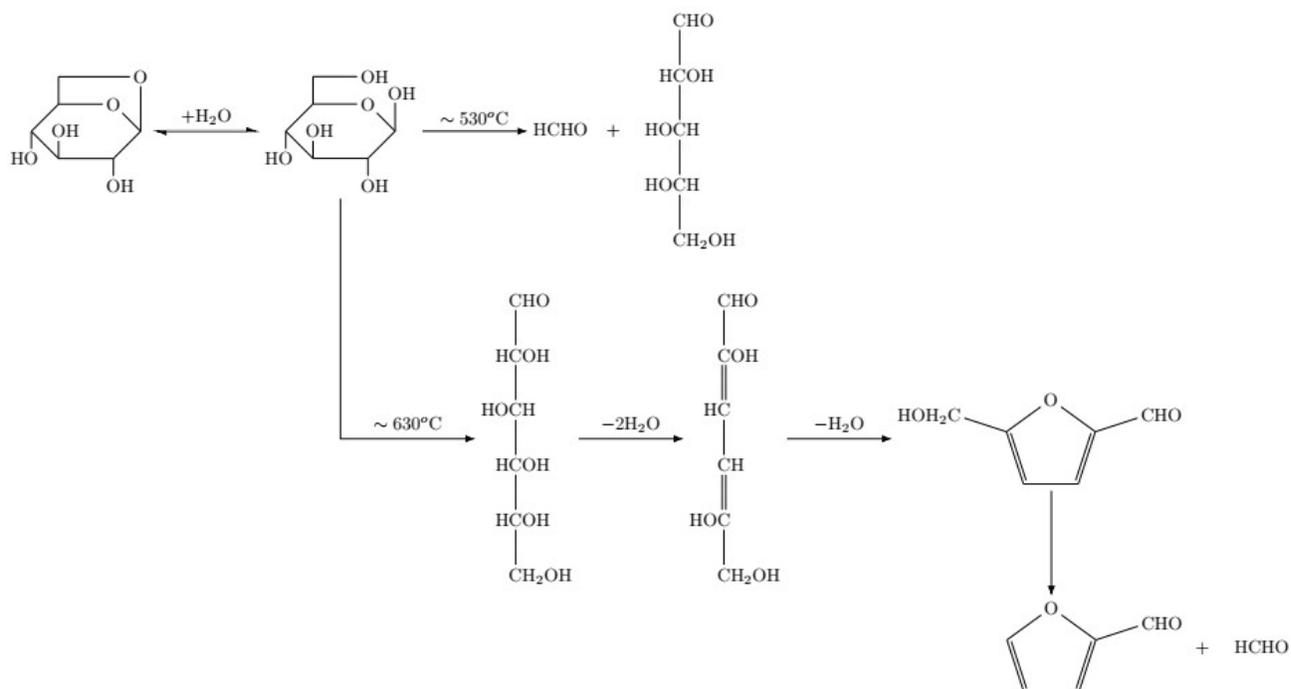


Figura 2.4. Secuencias de reacciones que dan lugar a la formación de HCHO a partir del levoglucosan durante la combustión de la celulosa. Modificado de Salthammer (2013).

Otro compuesto que puede formarse durante los incendios o emitirse por las plantas es el metanol (CH₃OH). Este reacciona en la tropósfera con el $\cdot\text{OH}$ a través de la reacción de abstracción de H. Las reacciones (2.56) y (2.57) muestran las dos posibles vías de abstracción de H que pueden llevarse a cabo cuando el CH₃OH reacciona con el $\cdot\text{OH}$. La reacción (2.56) predomina sobre la reacción (2.57) a 298 K (Seinfeld & Pandis, 2016). Como previamente se ha visto a lo largo de este capítulo, las especies formadas $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ y $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ reaccionan con O₂, dando lugar a la formación de HCHO y del HO₂ \cdot , por lo que el proceso global se muestra en la reacción (2.58).



2.1.6 Determinación del HCHO

El HCHO es muy reactivo y soluble en agua, dificultando su determinación precisa. Existen varios métodos para medir este compuesto en el aire. En general se pueden distinguir tres diferentes enfoques para lograr dicho propósito (Koppmann & Wildt, 2007):

1. Métodos ópticos como la espectroscopía de absorción óptica diferencial (DOAS) o la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).
2. Métodos químicos húmedos *in situ*, como la reacción de Hantzsch.
3. Derivatización con técnicas de separación cromatográfica, como por ejemplo la 2,4-dinitrofenilhidracina (2,4-DNPH) con la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

Los sistemas DOAS típicamente abarcan longitudes de onda entre los 300 nm y los 360 nm, mientras que los sistemas FTIR abarcan un rango espectral entre los 1800 cm^{-1} y los 3500 cm^{-1} .

En la reacción de Hantzsch, el HCHO debe de ser transferido de la fase gaseosa a la fase líquida. La detección se basa en la reacción de HCHO acuoso con 2,4-pentanodiona y amoníaco, lo que conlleva a la formación de 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina. La longitud de onda de excitación es de 412 nm, mientras que la fluorescencia se detecta a 510 nm.

En el método cromatográfico el HCHO reacciona con 2,4-DNPH. Mediante esta reacción el HCHO y otros compuestos carbonílicos se transforman en derivados de la 2,4-dinitrofenilhidrazona, los cuales se separan mediante HPLC y se detectan mediante espectroscopía de absorción ultravioleta (UV) a una longitud de onda de 360 nm.

Hak et al. (2005) compararon las concentraciones de HCHO a nivel de superficie obtenidas mediante los métodos previamente mencionados en Bresso, Italia. En el caso de los métodos ópticos, se obtuvieron determinaciones cada dos (DOAS) o cinco (FTIR) minutos. En la reacción de Hantzsch, la 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina se detectó mediante fluorescencia y las determinaciones se obtuvieron cada cinco minutos. En el método DNPH se obtuvieron determinaciones cada dos horas debido a los largos procedimientos de muestreo y al volumen analizado (120 L). Las conclusiones del trabajo de Hak et al. (2005) fueron que las concentraciones de HCHO medidas, ya sea mediante los métodos ópticos o mediante la reacción de Hantzsch, tienden a variar alrededor de un 15%, mientras que en términos generales, el método DNPH tiende a subestimar en un 25% las concentraciones de HCHO con respecto a los métodos ópticos. Esta misma conclusión también fue obtenida en una comparación de métodos efectuada por Lawson et al. (1990).

En el presente trabajo se utilizaron datos satelitales para obtener las columnas de HCHO, por lo que en la siguiente sección se aborda qué es la percepción remota y también se profundiza en los instrumentos a bordo de satélites que llevan a cabo la medición de HCHO, así como los algoritmos mediante los cuales se obtienen las columnas de dicho compuesto.

2.2 Percepción remota

2.2.1 Generalidades y aplicaciones de la percepción remota

La percepción remota puede definirse como cualquier procedimiento o técnica de adquisición de información sin tener contacto directo con el objeto de estudio (Pérez Gutiérrez & Muñoz Nieto, 2006).

El comienzo de la percepción remota moderna puede situarse en torno a 1960. En sus orígenes tuvo fines orientados esencialmente al rubro militar, sin embargo, tiempo después se comenzaron a poner en órbita satélites para uso civil (Pérez Gutiérrez & Muñoz Nieto, 2006). Desde el comienzo de la percepción remota moderna hasta nuestros días, ha habido un constante avance en la calidad de los diversos instrumentos utilizados, permitiendo de esta forma obtener mejores resoluciones y abordar gran diversidad de objetivos (Pérez Gutiérrez & Muñoz Nieto, 2006).

Un sistema de percepción remota incluye los siguientes elementos (Chuvienco Salinero, 2008):

1. Una fuente de energía, la cual es el origen de la radiación electromagnética que detecta el instrumento. Puede tratarse de una fuente externa a éste (como el sol), en cuyo caso se trata de percepción remota pasiva, o de un haz emitido por el propio instrumento, en cuyo caso se trata de percepción remota activa.
2. El objeto de estudio, como puede ser la atmósfera, los suelos, el océano, la vegetación, etc., que recibe la radiación electromagnética y la absorbe, la refleja, la emite o la esparce de acuerdo con sus características fisicoquímicas.
3. El instrumento y la plataforma (satélite) a bordo del cual se halla el instrumento, la misión del instrumento a bordo del satélite es captar la energía procedente del objeto de estudio, codificarla o enviarla al sistema de recepción.
4. Un sistema de recepción en donde se recibe la información proveniente de (3) y se convierte en un formato apropiado, asimismo se pueden realizar algunas correcciones pertinentes.
5. Un intérprete que convierte la información en datos de interés.
6. Un usuario final, el cual analiza los datos.

La interacción entre la radiación electromagnética y la materia es clave para la percepción remota. Históricamente, las propiedades de la radiación electromagnética se han explicado mediante dos teorías, una que le da carácter ondulatorio y otra que la considera como una sucesión de unidades discretas de energía (fotones o cuantos); se ha demostrado que la radiación electromagnética presenta ambos comportamientos (dualidad onda-partícula).

La radiación electromagnética es capaz de transmitirse de un lugar a otro siguiendo un modelo armónico y continuo a la velocidad de la luz ($3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ en el vacío) con dos campos de fuerza ortogonales entre sí: la eléctrica y la magnética (Chuvienco Salinero, 2008). Las características de este flujo energético pueden describirse mediante dos elementos: la longitud de la onda (λ) que es la distancia entre dos crestas o valles y la frecuencia (ν), que es el número de ciclos pasando por un punto fijo en una unidad de tiempo. Ambos parámetros están relacionados, tal como lo muestra la ecuación (2.59), donde c es la velocidad de la luz en el vacío.

$$c = \lambda \nu \quad (2.59)$$

De acuerdo con la teoría cuántica, puede conocerse la cantidad de energía de un fotón mediante la ecuación (2.60), donde E es la energía del fotón (en J), h es la constante de Planck (6.6×10^{-34} J s) y ν es la frecuencia.

$$E = h \nu \quad (2.60)$$

A pesar de que los valores de longitud de onda de la radiación electromagnética son continuos, suelen agruparse en bandas donde manifiestan un comportamiento similar. La organización de dichas bandas se denomina espectro electromagnético y comprende desde longitudes de onda muy cortas (como los rayos γ) hasta longitudes de onda kilométricas (como las ondas de radio). Las longitudes de onda muy cortas suelen medirse en micrómetros (μm) y las más largas en centímetros o metros (aunque también es común el uso de valores de frecuencia) (Chuvienco Salinero, 2008). La Figura 2.5 ilustra el espectro electromagnético.

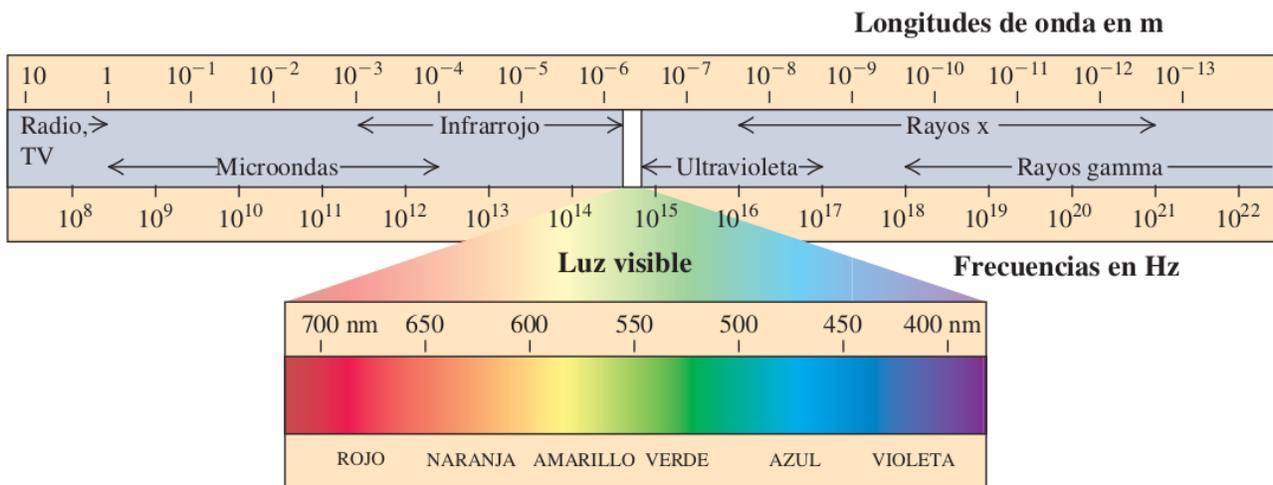


Figura 2.5. Espectro electromagnético mostrado en una escala logarítmica de longitudes de onda y frecuencias. Se hace un acercamiento a la región visible del espectro, la cual representa una diminuta fracción de este. Tomado de Sears (2009).

A continuación se describen algunas bandas del espectro electromagnético que son importantes en la percepción remota (Chuvienco Salinero, 2008):

- Región ultravioleta: Comprende radiaciones electromagnéticas entre los 10 nm y los 400 nm. La región ultravioleta se suele clasificar en otras subregiones, denominadas UV-A, UV-B y UV-C.
 - ◆ UV-A. Banda que abarca desde los 320 nm hasta los 400 nm. Es la banda más cercana a la radiación visible y no es absorbida por el O_3 .
 - ◆ UV-B. Banda que abarca desde los 280 nm hasta los 320 nm. Es absorbida casi totalmente por el O_3 .

- ◆ UV-C. Banda que abarca longitudes de onda menores a los 280 nm. Es absorbida completamente por el O₃.
- Región visible. Comprende radiaciones electromagnéticas entre los 400 nm y los 700 nm. Se denomina de esa manera al ser el único tipo de radiación electromagnética que puede ser detectada por el ojo humano. Las transiciones electrónicas que se llevan a cabo en la región visible son las responsables del color que somos capaces de percibir a través del sentido de la vista (Bermejo Moreno & Moreno Ramírez, 2014).
- Región del infrarrojo. Comprende radiaciones electromagnéticas entre los 0.7 μm y los 14 μm. La región infrarroja se subdivide a su vez en otras tres categorías: el infrarrojo cercano, el infrarrojo medio y el infrarrojo lejano (Chuvienco Salinero, 2008).
 - ◆ Infrarrojo cercano (*Near infrared*, NIR por sus siglas en inglés): Abarca radiaciones electromagnéticas entre los 0.7 μm y los 1.3 μm. Tiene aplicaciones en la determinación de masas vegetales y concentraciones de humedad.
 - ◆ Infrarrojo medio: Abarca radiaciones electromagnéticas entre los 1.3 μm y los 8 μm. El infrarrojo de longitud de onda corta (*Short-Wavelength Infrared*, SWIR por sus siglas en inglés) se sitúa entre los 1.3 μm y los 2.5 μm, y una de sus aplicaciones es la estimación del contenido de humedad en la vegetación o en los suelos. La región situada entre los 2.5 μm y los 5 μm suele denominarse más propiamente como infrarrojo medio y es de gran utilidad en la detección de anomalías térmicas como los incendios o las erupciones volcánicas.
 - ◆ Infrarrojo lejano o térmico: Abarca radiaciones electromagnéticas entre los 8 μm y los 14 μm. Esta región también es de utilidad en la detección de anomalías térmicas.
- Región de las microondas: Abarca radiaciones mayores a 1 mm. Esta región tiene aplicaciones en el estudio de las nubes.

Las radiaciones ultravioleta y visible comparten el que la absorción en ambas regiones provoca la excitación de los electrones a niveles de energía superiores (Olsen, 1990). La absorción de fotones de las regiones del infrarrojo cercano y medio genera transiciones vibracionales. La absorción de fotones provenientes de las regiones del infrarrojo lejano y de las microondas produce transiciones rotacionales (Olsen, 1990).

Ahora bien, la percepción remota proporciona información sobre diversos fenómenos y parámetros geofísicos que permiten comprender el funcionamiento del sistema Tierra-atmósfera. A continuación se aborda de manera breve algunas de las aplicaciones de la percepción remota (Sobrino, 2000):

- **Atmósfera:** Determinación de variables como la temperatura atmosférica, la columna de vapor de agua, los tipos de nubes, la precipitación y contaminantes atmosféricos como el O₃, el HCHO, el NO, el NO₂ y el SO₂.

- Tierra: Determinación de la temperatura en la superficie terrestre, el tipo de vegetación, la humedad del suelo, la topografía, el albedo y la reflectividad.
- Océano: Determinación del color, de la altura del oleaje, de la temperatura y del viento en la superficie del mar, de la topografía del océano y sus corrientes.
- Nieve-Hielo: Determinación del espesor del hielo oceánico, de la profundidad de la nieve y de la topografía de la capa de hielo.

En el presente trabajo, la aplicación de la percepción remota se enfocó en la determinación de HCHO en la atmósfera, y dicha determinación se realizó a través de instrumentos a bordo de satélites, por lo que a continuación se describen de manera breve algunos términos y aspectos relevantes de los satélites de observación.

2.2.2 Satélites de observación

Los satélites artificiales se sitúan en el espacio y dan vueltas alrededor de la tierra siguiendo una órbita específica. Se trata de las plataformas más adecuadas para obtener una visión de regiones de gran extensión y son capaces de permanecer durante mucho tiempo en órbita, de manera que logran una visión constante de la tierra (Sobrino, 2000).

La órbita de un satélite es una curva cerrada en el espacio que se obtiene tras una adecuada colocación del satélite mediante un lanzador. Sus características orbitales se definen con la ayuda de los siguientes parámetros (Sobrino, 2000):

- Inclinación: Es el ángulo definido por la intersección del plano orbital y del plano ecuatorial terrestre. Una órbita polar representa una inclinación de 90° , mientras que una órbita ecuatorial tiene una inclinación de 0° .
- Nadir: Es la vertical del satélite.
- Periodo orbital: Duración de una órbita.
- Altura: Altura a la que se pone en órbita un satélite respecto a la superficie de la Tierra. La altura de la órbita tiene relación directa con la velocidad a la que se mueve el satélite, a mayor altitud del satélite, la velocidad es menor.

La Figura 2.6 muestra la órbita de un satélite y algunos de los parámetros previamente descritos.

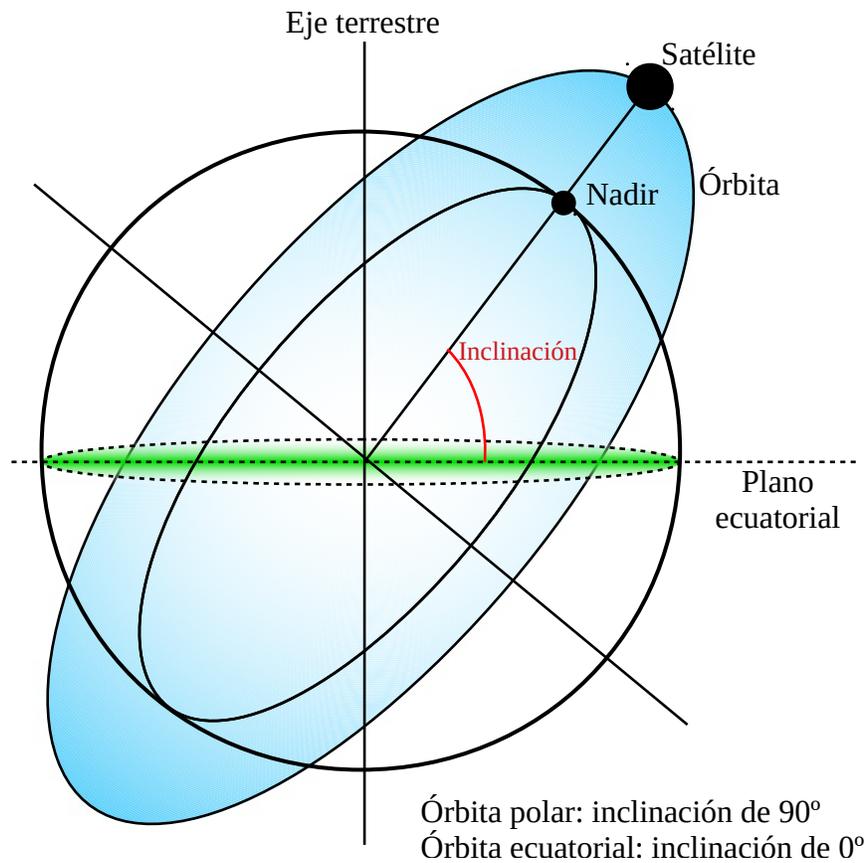


Figura 2.6. Esquema de la órbita de un satélite y algunos de sus parámetros. Basado en Sobrino (2000).

Los satélites que orbitan alrededor de la Tierra generalmente lo hacen siguiendo órbitas contenidas en el plano del ecuador terrestre o perpendiculares a éste. Cada una de estas órbitas cuenta con características diferentes que condicionan los productos que los satélites pueden obtener (Rodríguez Pérez et al., 2015).

Las órbitas ecuatoriales suelen emplearse para la obtención de órbitas geoestacionarias. Los satélites con órbitas geoestacionarias se encuentran a una altitud promedio de 35800 km por encima del nivel del mar, ya que a dicha altura la fuerza de gravedad terrestre ejerce exactamente la fuerza centrípeta para mantener al satélite orbitando alrededor del planeta (Rodríguez Pérez et al., 2015). A dicha altura, la velocidad orbital del satélite es la misma que la de la rotación terrestre (15° de longitud por hora), por lo que este tipo de satélites parecen estar fijos sobre un punto de la Tierra y se mueven acompañando a la misma en su movimiento (Sobrino, 2000). Como los satélites con órbitas geoestacionarias tienen el mismo periodo orbital que la rotación terrestre, también se denominan satélites geosíncronos. En percepción remota este tipo de satélites (geoestacionarios o geosíncronos) se utilizan generalmente para meteorología, permitiendo tener una visión de la situación atmosférica global aproximadamente cada media hora.

Los satélites heliosíncronos se sitúan en una órbita heliosíncrona, es decir, el plano de la órbita del satélite se mantiene fijo en relación al plano orbital de la Tierra alrededor del sol. Este tipo de órbitas solo se logran a altitudes que varían entre los 300 km y los 1500 km. Su propósito es observar un área de la Tierra tan grande como sea posible, por lo que la inclinación de la órbita es de casi 90° (casi polar), de esta forma la cobertura de la Tierra por el satélite se extiende entre los dos polos (Sobrino, 2000). El periodo orbital, que es el tiempo necesario para dar una vuelta a la Tierra, se encuentra alrededor de los 100 minutos, por lo que en un día este tipo de satélites dan aproximadamente 14 vueltas a la Tierra. La órbita está diseñada de tal manera que el paso del satélite por un determinado lugar se lleve a cabo siempre a la misma hora local, es decir, el satélite cruza el Ecuador siempre a la misma hora. La órbita del satélite casi polar puede ser de nodo ascendente, moviéndose desde el hemisferio sur hacia el hemisferio norte, o puede ser de nodo descendente, moviéndose de manera inversa. Los satélites de órbita casi polar aprovechan su movimiento para recabar la información, cada que avanzan añaden una franja de la superficie de la Tierra, dicha franja es denominada el *swath* (camino sobre la superficie) del instrumento a bordo del satélite (Rodríguez Pérez et al., 2015).

Ahora que se han abordado algunas características importantes de los satélites de observación, y antes de abordar los dos instrumentos a bordo de satélites mediante los cuales se obtuvieron las columnas de HCHO en el presente trabajo, se abordarán algunos principios importantes mediante los cuales se llevan a cabo las mediciones de gases en la atmósfera a través de percepción remota, con énfasis especial en la percepción remota de los gases traza, tal como lo es el HCHO.

2.2.3 Principios de mediciones atmosféricas de gases traza a través de percepción remota

Para que se lleve a cabo una observación remota es necesario que el instrumento a bordo de satélite detecte un flujo energético proveniente del sistema de estudio (en este caso la atmósfera). Dicho flujo tiene una intensidad determinada, una unidad de superficie y una dirección concreta. Existen dos unidades de medida empleadas en la percepción remota, la radiancia y la irradiancia, las cuales se definen a continuación (Chuvienco Salinero, 2008):

- Irradiancia (E): Es el total de energía radiada sobre una unidad de área y por unidad de tiempo. Sus unidades son $W m^{-2}$.
- Radiancia (L): Es el total de energía radiada en una determinada dirección por unidad de área y por ángulo sólido de medida. Sus unidades son $W m^{-2} sr^{-1}$.

Ahora bien, es importante enfatizar que los instrumentos de percepción remota no miden de manera directa la composición de la atmósfera, sino más bien se calcula la composición atmosférica que mejor reproduzca la radiación observada, requiriéndose además de parámetros geofísicos. El desarrollo de una variedad de algoritmos para extraer parámetros físicos teniendo en cuenta la espectroscopía atmosférica y la transferencia radiativa ha sido esencial para el éxito de la percepción remota moderna (Chance & Martin, 2017).

A continuación se abordan los principios mediante los cuales se construyen los algoritmos en el caso específico de los gases traza, siendo el HCHO un gas de este tipo.

2.2.3.1 Procesos de interacción de la radiación electromagnética con la materia

En la atmósfera se llevan a cabo procesos de absorción y de esparcimiento con las moléculas y las partículas que la componen. La radiación electromagnética es absorbida y transformada en otro tipo de energía, por ejemplo, calor. El esparcimiento determina un cambio en la dirección de la radiación incidente, este fenómeno depende de la relación entre la longitud de onda de la radiación y el tamaño de las partículas (Rodríguez Pérez et al., 2015). El tamaño de las partículas responsables del esparcimiento atmosférico oscila entre 0.01 μm , correspondiente a moléculas de gas, y 1.0 cm, característico de partículas de granizo (Sobrino, 2000). El término extinción es empleado comúnmente para referirse a la atenuación de la radiación incidente debido a los procesos de absorción y de esparcimiento. Para entender la interacción de la radiación solar con la atmósfera terrestre debe conocerse la composición de esta última.

Una fracción de la energía que atraviesa un elemento de volumen de la atmósfera es absorbida por los componentes atmosféricos y posteriormente, es emitida a diferentes longitudes de onda. La mayor parte de la absorción se debe a gases como el O_2 , el O_3 , el CO_2 y el H_2O , siendo menor la influencia de los aerosoles atmosféricos.

El N_2 es el gas más abundante en la atmósfera terrestre y sus moléculas esparcen la radiación electromagnética que atraviesa la atmósfera. La interacción entre los fotones y las moléculas de N_2 es mayor cuanto menor sea la longitud de onda. Esta misma interacción se lleva a cabo con otras moléculas presentes en la atmósfera en menor cantidad y el resultado es el mismo, los fotones con menor longitud de onda sufren mayor esparcimiento que los fotones con mayor longitud de onda. El esparcimiento antes descrito se denomina de Rayleigh, y sus principales características son que la longitud de onda de los fotones es grande comparada con el tamaño de las moléculas, (Rodríguez Pérez et al., 2015) y que es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda incidente. Ya que las energías de los fotones esparcidos no se modifican, el esparcimiento de Rayleigh es de tipo elástico. Si existe un cambio en la energía de los fotones, entonces se denomina esparcimiento Raman y generalmente implica la excitación vibracional de las moléculas. Si estas ya se encontraban excitadas vibracionalmente, entonces la energía es añadida a los fotones incidentes.

Cuando las partículas son muy grandes comparadas con la longitud de onda, el esparcimiento es independiente de la longitud de onda de la radiación incidente y se denomina esparcimiento de Mie.

2.2.3.2 Percepción remota de gases traza

Existen diversas geometrías mediante las cuales los instrumentos a bordo de satélites miden los gases traza en la atmósfera. Una de las más comunes es la geometría nadir, en la cual el instrumento mira hacia abajo a un punto de la superficie terrestre por debajo de su posición. La radiación observada por

el instrumento a bordo del satélite es radiación retro-esparcida en la atmósfera o radiación reflejada por la superficie terrestre (Platt & Stutz, 2008).

La percepción remota de los gases traza de la radiación solar retro-esparcida toma ventaja de la extinción de la intensidad de la radiación que atraviesa la atmósfera, tal como se muestra en la ecuación (2.61), donde I_λ ($W\ m^{-2}\ sr^{-1}$) es la intensidad retro-esparcida observada por el instrumento a bordo del satélite a determinada longitud de onda, λ , $I_{0,\lambda}$ ($W\ m^{-2}\ sr^{-1}$) es la intensidad retro-esparcida que sería observada en ausencia de absorción, σ_λ ($cm^2\ molécula^{-1}$) es la sección transversal de absorción del gas de interés y Ω_s ($moléculas\ cm^{-2}$) es la abundancia del gas traza en la longitud del camino óptico, comúnmente conocida como la columna inclinada (Chance & Martin, 2017). Las determinaciones de los gases traza hacen uso de la variación espectral de la radiación solar retro-esparcida en σ para así inferir Ω , dichas determinaciones requieren de un ajuste espectral para determinar la abundancia atmosférica en el camino óptico y un cálculo de transferencia radiativa para determinar la trayectoria de la radiación a través de la atmósfera.

$$I_\lambda = I_{0,\lambda} e^{-\sigma_\lambda \Omega_s} \quad (2.61)$$

El cálculo de transferencia radiativa es importante en la región ultravioleta. En dicha región, la reflexión de la radiación por la superficie terrestre es menor al 5%, y el esparcimiento debido a las moléculas es la mayor contribución a la radiación retro-esparcida.

Para los casos ópticamente delgados (se cumple la condición de que $\sigma_\lambda \Omega_s \ll 1$, todos los gases traza son ópticamente delgados para longitudes de onda superiores a 320 nm), es posible separar la determinación de la radiación solar retro-esparcida en un ajuste espectral independiente y llevar a cabo el cálculo del factor de masa de aire (*Air Mass Factor*, AMF por sus siglas en inglés). El AMF es la proporción de la columna inclinada, SCD (*slant column densities*, por sus siglas en inglés), y la columna vertical, VCD (*vertical column densities*, por sus siglas en inglés), tal como se muestra en la ecuación (2.62). El AMF representa la longitud relativa (adimensional) de la trayectoria de la radiación media a una determinada longitud de onda para los fotones que interactúan con un determinado absorbente en la atmósfera en relación con la trayectoria vertical (Platt & Stutz, 2008). El AMF depende de varios factores, por ejemplo, de cómo se distribuye la especie absorbente a distintas altitudes en la atmósfera (el HCHO abunda en los primeros 2 km cercanos a la superficie) y de las propiedades de transferencia radiativa de la atmósfera (Chance & Martin, 2017).

$$AMF = SCD/VCD \quad (2.62)$$

Ciertas especies que son de gran importancia en la química de atmósferas contaminadas tienen un espectro de absorción lo bastante estructurado para permitir su detección y determinación con alta especificidad (Platt & Stutz, 2008). Cada gas tiene su espectro de absorción característico, por lo que si se incluyen varios gases que absorben en el mismo rango de longitud de onda (y que pudieran tener estructuras de absorción similares), se puede lograr separar la contribución de cada una de las especies. Los compuestos determinados mediante el algoritmo previamente descrito incluyen SO₂, NO, NO₂,

NO₃, NH₃, HNO₂, ·OH, O₃, O₄, HCHO, OClO, BrO, benceno, tolueno, xileno, fenol, glioxal, benzaldehído, entre otros (Platt & Stutz, 2008).

A pesar de la abundancia del HCHO en la atmósfera (del orden de 10¹⁶ moléculas cm⁻²) y de sus bandas de absorción bien definidas, el ajuste de la columna inclinada de HCHO en la atmósfera es complicada debido a la baja densidad óptica del HCHO en comparación con otras especies que absorben en la región ultravioleta. La densidad óptica del HCHO es un orden de magnitud menor que la del NO₂ y tres órdenes de magnitud menor que la del O₃, por lo que la detección del HCHO está limitada por interferencias espectrales debido a otras moléculas que absorben en el mismo intervalo, principalmente O₃, BrO y O₄ (De Smedt et al., 2018).

Una vez que se han expuesto los principios mediante los cuales los gases traza se miden en la atmósfera a través de percepción remota, se procederá a profundizar en los dos instrumentos a bordo de satélites que se utilizaron en el presente trabajo para determinar las columnas verticales de HCHO. Se abordan sus principales características y también los algoritmos mediante los cuales se obtienen las columnas.

2.2.4 OMI

OMI (*Ozone Monitoring Instrument*, por sus siglas en inglés) es un instrumento con geometría nadir lanzado el 15 de julio de 2004 a bordo de la plataforma Aura como parte del EOS (*Earth Observation System*, por sus siglas en inglés) de la NASA (*National Aeronautics and Space Administration*, por sus siglas en inglés) y que colecta datos desde el nueve de agosto de 2004 (OMI Team, 2012).

La órbita heliosíncrona, nodo ascendente del satélite Aura tiene una altura promedio de 705 km y un ángulo de inclinación de 98.1° (casi polar), por lo que es capaz de abarcar desde los 82° N hasta los 82° S de latitud y cruza el Ecuador diariamente a las 13:45, hora local (Levelt et al., 2006). El periodo orbital es de 99 minutos, por lo que el satélite da 14.7 vueltas a la Tierra diariamente. Durante una órbita, OMI lleva a cabo aproximadamente 1650 mediciones de dos segundos cada una (OMI Team, 2012).

OMI mide la radiación solar retro-esparcida a través de un arreglo de CCDs (*charge-coupled device*, por sus siglas en inglés). El rango espectral de OMI abarca desde los 264 nm hasta los 504 nm en tres diferentes canales, que tienen diferentes resoluciones espectrales. La Tabla 2.6 muestra el rango espectral, la resolución espectral y algunos de los productos de cada uno de los canales de OMI.

Tabla 2.6. Rango espectral, resolución espectral y algunos productos de cada uno de los canales de OMI^a.

Canal	Rango espectral (nm)	Resolución espectral (FWHM)	Productos ^b
UV-1	264-311	0.63 nm	Perfil de O ₃
UV-2	307-383	0.42 nm	Perfil de O ₃ , columna de O ₃ , columna de BrO (monóxido de bromo), columna de OClO (dióxido de cloro), columna de SO ₂ , aerosoles, columna de HCHO
VIS	349-504	0.63 nm	Columna de NO ₂ , aerosoles, columna de OClO

^a OMI Team (2012).

^b Levelt et al. (2006).

En el modo de observación global el campo de visión (*field of view*, FOV por sus siglas en inglés) de OMI es de 114°, por lo que la franja sobre la superficie terrestre o *swath* es de 2600 km. El canal en el cual se mide el HCHO es el UV-2 y en el modo antes mencionado, con 60 píxeles terrestres medidos de manera simultánea (OMI Team, 2012).

Debido a la curvatura de la Tierra y a que los ejes del instrumento y de la plataforma no están perfectamente alineados, las dimensiones de los píxeles no son iguales. En el canal UV-2 el área de un píxel en el nadir es de 13 x 24 km², mientras que en los extremos del *swath*, las áreas son de aproximadamente 26 x 135 km² (modo global). Un esquema en el cual se muestra el FOV y las áreas de los píxeles en el nadir y en los extremos de la franja del instrumento OMI se aprecia en la Figura 2.7.

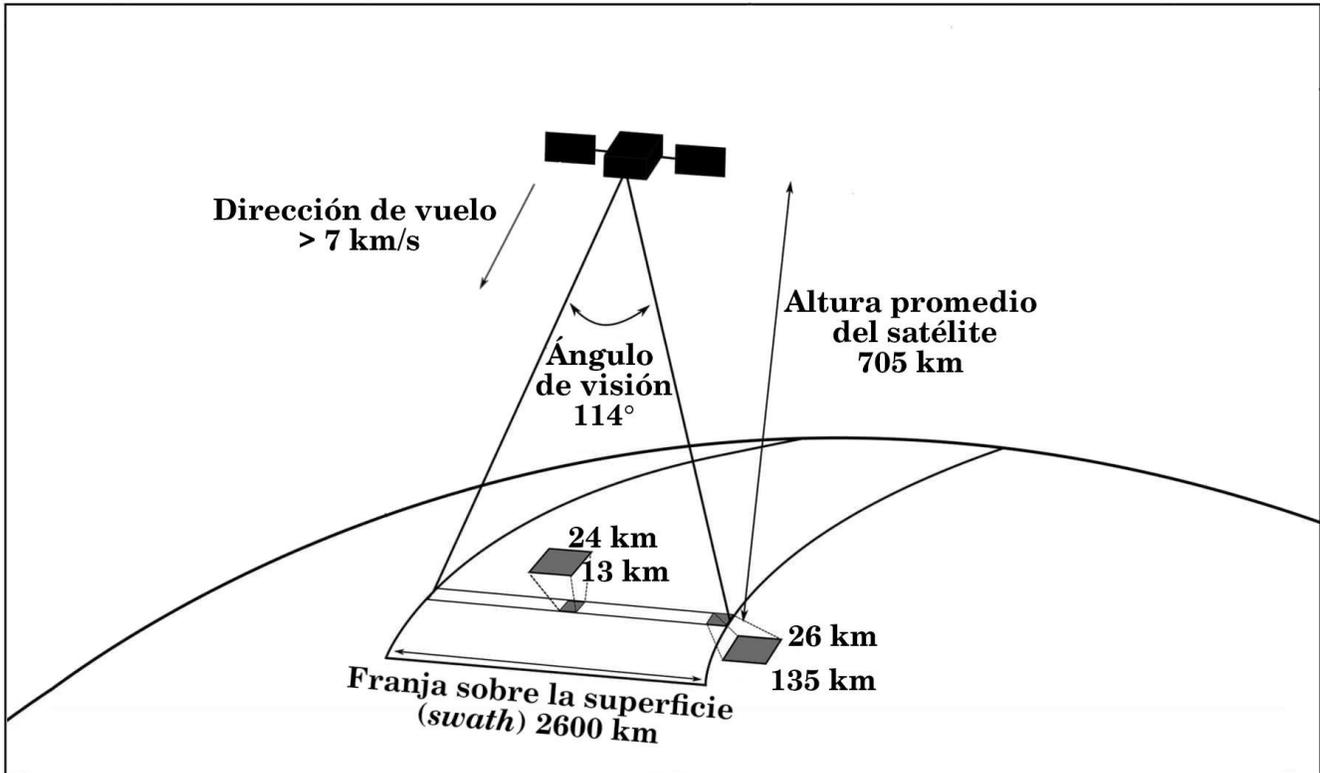


Figura 2.7. Esquema que muestra algunos parámetros del instrumento OMI, como el FOV y su consecuente franja sobre la superficie de 2600 km. Se muestra también el área del píxel en el nadir y en el extremo de la franja. Modificado de McCormick et al. (2013).

En lo que respecta al algoritmo mediante el cual se obtienen las columnas de HCHO del instrumento OMI, se describirá el que fue desarrollado en el *Smithsonian Astrophysical Observatory* (descrito como OMI-SAO), en el cual se siguen los siguientes pasos: las radiancias se ajustan espectralmente para obtener columnas inclinadas (SCDs) de HCHO, posteriormente las columnas inclinadas se convierten a columnas verticales (VCDs) mediante el AMF calculado a través de un modelo de transferencia radiativa y finalmente, se aplican correcciones post-procesamiento basadas en un sector de referencia sobre el Océano Pacífico remoto (González Abad et al., 2015). A continuación se profundiza en cada uno de los pasos mencionados. El algoritmo detallado puede consultarse en González Abad et al. (2015).

1. Ajuste espectral

Las SCDs del HCHO se determinan a través del ajuste no lineal directo de las radiancias (Chance, 1998). En primer lugar, tanto las irradiancias como las radiancias se calibran con un espectro solar de alta resolución (calibración espectral). Las radiancias calibradas se ajustan con el siguiente modelo:

$$I = \left[(aI_0 + \sum_i \alpha_i X_i) e^{-\sum_j \alpha_j X_j} + \sum_k \alpha_k X_k \right] \sum_n \alpha_n X_n + \sum_m \alpha_m X_m \quad (2.63)$$

En la versión OMI-SAO, I_0 es la radiancia en una región del Océano Pacífico remoto donde no se esperan altas concentraciones de HCHO y a es un factor aplicado a I_0 . Las radiancias de la región del Océano Pacífico remoto se obtienen a 165°W y se promedian entre los 30°S y los 30°N 24 horas antes de que la órbita sea procesada (González Abad et al., 2015).

Los términos $\alpha_i X_i$ representan correcciones, por ejemplo, la corrección del “efecto Ring” (denominado de esta forma por ser descubierto por Grainger & Ring (1962)). Se reduce la densidad óptica de las líneas de Fraunhofer a ángulos cenitales solares grandes. Esta reducción es muy pequeña, pero debido a que la absorción de los gases traza puede ser hasta un orden de magnitud menor que la del efecto Ring, se requiere una corrección (Platt & Stutz, 2008). El esparcimiento Raman (esparcimiento molecular inelástico) es la causa del efecto Ring.

Los términos $\alpha_j X_j$ corresponden a los gases traza que absorben radiación electromagnética en la región de ajuste. La región de ajuste del HCHO se lleva a cabo entre los 328.5 nm y los 356.5 nm. Para llevar a cabo el ajuste del HCHO en dicha región, se toma en cuenta la sección transversal de absorción del gas de estudio, el HCHO, y las secciones transversales de absorción de otros gases que también absorben en dicha región, como el O₃, el NO₂, el BrO y el complejo de colisión O₂-O₂ (González Abad et al., 2015).

$\alpha_k X_k$ es el “*common mode spectrum*”. Se obtiene promediando los residuales de ajuste de cada órbita. La inclusión de este término tiene la intención de reducir los residuales del ajuste y por tanto las incertidumbres del mismo, sin afectar los valores de las SCDs (González Abad et al., 2015). Se trata de un término que toma en cuenta efectos del instrumento que no están relacionados ni con el esparcimiento molecular ni con las secciones transversales de absorción.

$\alpha_n X_n$ y $\alpha_m X_m$ son polinomios de ajuste (González Abad et al., 2015). $\alpha_n X_n$ es un polinomio de tercer orden que corrige una posible curvatura de la línea base espectral. $\alpha_m X_m$ es un polinomio de tercer orden con el que se aproximan contribuciones que varían lentamente con la longitud de onda, como el esparcimiento de Rayleigh y de Mie.

Una vez que se obtiene la SCD en cada píxel, aquellos que muestran altos residuales de ajuste son excluidos (González Abad et al., 2015).

Valores típicos de las SCDs del HCHO se encuentran entre 4×10^{15} moléculas cm⁻² y 6×10^{16} moléculas cm⁻², mientras que las incertidumbres de cada píxel tienen valores entre 6×10^{15} moléculas cm⁻² (~30%) para píxeles con altos valores de columna de HCHO (superiores a 2×10^{16} moléculas cm⁻²) y un 100% o más para píxeles con bajos valores de columna (alrededor de 5×10^{15} moléculas cm⁻²) (González Abad et al., 2015).

2. Determinación de la VCD

En este paso la SCD se convierte a VCD. La relación entre SCD y VCD se muestra en la siguiente ecuación:

$$\text{VCD} = \text{SCD}/\text{AMF} \quad (2.64)$$

El AMF se calcula considerando gran cantidad de factores, como la altitud, el ángulo cenital solar, el ángulo de visión cenital, el ángulo azimutal relativo, el albedo de la superficie, la fracción, el albedo y la presión de las nubes, la distribución vertical del HCHO, entre otros.

El error asociado con el cálculo del AMF se estima alrededor de 35%, en dicho error predominan los parámetros de las nubes, el albedo de la superficie y la distribución vertical del HCHO. Las incertidumbres asociadas con las VCDs oscilan entre 45% y 105% (González Abad et al., 2015).

3. Normalización de las columnas

Una normalización diaria de las columnas obtenidas se efectúa mediante concentraciones simuladas en GEOS-Chem (modelo global de química atmosférica) sobre una región del Océano Pacífico remoto (160°W-140°W, 90°S-90°N), en dicha región se espera que la única fuente de HCHO sea la oxidación del CH₄ (González Abad et al., 2015). Mediante la normalización se remueve el incremento de fondo del HCHO atribuido principalmente a cuestiones instrumentales y también se remueve el fenómeno conocido como *striping*, el cual es una anomalía debida principalmente a una calibración imperfecta y/o a cambios de temperatura en el CCD.

2.2.5 TROPOMI

TROPOMI (*TROPOspheric Monitoring Instrument*, TROPOMI por sus siglas en inglés) es un instrumento con geometría nadir lanzado el 13 de Octubre de 2017 a bordo del satélite Sentinel-5 Precursor (Sentinel-5P) de la ESA (*European Space Agency*, por sus siglas en inglés) como parte del programa Copernicus (Laffly, 2020). La órbita casi polar, heliosíncrona y de nodo ascendente del satélite Sentinel-5P tiene una altura promedio de 824 km y cruza el Ecuador diariamente a las 13:30, hora local (Chance & Martin, 2017).

TROPOMI tiene ocho bandas espectrales, permitiéndole realizar mediciones en la región ultravioleta (UV), en la región visible (VIS), en la región del infrarrojo cercano (NIR) y en la región del infrarrojo de longitud de onda corta (SWIR) para monitorear O₃, CH₄, HCHO, CO, NO₂, SO₂ y aerosoles en la tropósfera (Laffly, 2020). TROPOMI ha extendido el rango espectral de longitudes de onda con respecto a OMI, pues además de medir en las regiones UV y VIS, también abarca la región NIR y la región SWIR; la principal función de la región NIR es generar mejor corrección de la fracción de las nubes en las determinaciones de los gases traza, mientras que el propósito de la región SWIR es la determinación de gases de efecto invernadero CH₄ y CO (Veefkind et al., 2012). La Tabla 2.7 muestra el rango espectral, la resolución espectral y la resolución espacial al nadir de las ocho bandas espectrales de TROPOMI. El *swath* del instrumento es de 2600 km.

Tabla 2.7. Rango espectral, resolución espectral y resolución espacial al nadir de cada una de las ocho bandas espectrales de TROPOMI^a.

Región	UV		UVIS		NIR		SWIR	
Banda	1	2	3	4	5	6	7	8
Rango espectral (nm) ^b	270-300	300-320	310-405	405-500	675-725	725-775	2305-2345	2345-2385
Resolución espectral (nm)	0.49		0.54		0.38		0.25	
Resolución espacial al nadir (km ²)	7 x 28	7 x 3.5					7 x 7	

^a Jaross (2017).

^b Veefkind et al. (2012).

A continuación se describe el algoritmo mediante el cual se obtienen columnas verticales de HCHO de TROPOMI. En primer lugar se lleva a cabo el ajuste lineal de las radiancias para obtener las SCDs. Las SCDs de HCHO se obtienen en dos pasos, basados en dos intervalos de longitud de onda:

1. 328.5 nm-359 nm: González Abad et al. (2015) mostraron correlación entre las secciones de absorción transversal del HCHO y del BrO (0.44 en promedio para una órbita), sugiriendo que la recuperación del HCHO se afecta si existe abundancia significativa de BrO en la atmósfera. Por ello, en un primer paso se utiliza un intervalo de ajuste largo, que incluye seis bandas de absorción de BrO, lo que permite disminuir la correlación entre las secciones de absorción transversal del HCHO y del BrO. Sin embargo, un inconveniente en el ajuste llevado a cabo en el intervalo largo es que alrededor de los 359 nm, el complejo O₂-O₂ muestra una banda de absorción muy intensa, lo que conlleva a un sesgo en la columna de HCHO sobre suelos áridos o en regiones de elevada altitud (De Smedt et al., 2018).
2. 328.5 nm-346 nm: El ajuste de HCHO en este intervalo más corto hace uso de las SCDs de BrO en el primer ajuste, permitiendo disminuir la correlación entre el HCHO y el BrO. El ajuste en este intervalo más corto tiene la ventaja de disminuir la correlación entre el HCHO y el BrO, pero evitando el sesgo ocasionado por la intensa absorción del complejo O₂-O₂ (De Smedt et al., 2018).

En el caso de TROPOMI se utilizan radiancias de referencia obtenidas del Pacífico Ecuatorial (latitud 5°S-5°N, longitud 180°W-120°W), permitiendo obtener diversas ventajas, como la reducción de los residuales de ajuste hasta 40% debido a la cancelación del efecto Ring presente en ambos espectros y también la sensibilidad a la degradación del instrumento que afecta las mediciones de radiancia se reduce porque estos efectos tienden a cancelarse entre los espectros analizados y las referencias utilizadas (De Smedt et al., 2018).

De manera similar a OMI, la SCD se convierte en VCD a través del AMF, el cual se calcula a través de un modelo de transferencia radiativa dependiente de la presencia de nubes, de las propiedades de la superficie y de la distribución del HCHO a lo largo de la tropósfera (De Smedt et al., 2018).

Las VCDs se normalizan con base en una región remota del Océano Pacífico. El algoritmo detallado para obtener las columnas verticales normalizadas de HCHO a través de TROPOMI se halla disponible en De Smedt et al. (2018).

Como se ha recalado a lo largo del capítulo, existen diversas fuentes de HCHO, como la biogénica, la antropogénica y por la quema de biomasa. En la siguiente sección se detallará cada una de estas fuentes y también se abordarán brevemente los algoritmos mediante los cuales se obtienen sus inventarios. Las fuentes de HCHO se presentan hasta la siguiente sección porque diversos algoritmos hacen uso de percepción remota, cuyos fundamentos fueron explicados en esta sección.

2.3 Fuentes de HCHO

En la tropósfera, al incrementarse la altitud hay un decremento lineal de la temperatura, por lo que en dicha capa la abundancia de HCHO decrece con la altitud debido a que las fuentes de COV están cercanas a la superficie y también debido a que las reacciones de oxidación se ven desfavorecidas.

Las variaciones estacionales e inter-anales de la distribución del HCHO se deben principalmente a cambios en la temperatura (variable altamente relacionada con las emisiones de isopreno, tal como se verá más adelante), a las temporadas de incendios e incluso a cambios en las actividades antropogénicas. A continuación, se detalla cada una de estas fuentes y su contribución a las variaciones en la abundancia de HCHO.

2.3.1 Quema de biomasa e incendios forestales en México

La biomasa se define como cualquier tipo de materia orgánica de origen biológico, por lo que comprende un conjunto muy heterogéneo y complejo de compuestos orgánicos cuyo origen puede ser vegetal, animal o microbiano (Fernández González, 2015). En lo que respecta al origen vegetal, es un material compuesto principalmente de celulosa, hemicelulosa, lignina, taninos, ácidos grasos, resinas y sales inorgánicas; la celulosa es su componente más abundante, formando parte de las paredes celulares (Shen & Gu, 2009).

La quema de biomasa generalmente involucra la quema de vegetación, incluyendo pastizales, bosques y áreas de agricultura tras la cosecha; esta última con el propósito de eliminar residuos o generar un cambio en el uso de suelo (Levine, 1996). La quema de biomasa no se restringe a una región geográfica, sino más bien es un fenómeno global.

La quema de biomasa es una fuente importante de gases y partículas emitidas a la atmósfera. Los gases producidos por esta actividad incluyen (Levine, 1996):

1. Gases de efecto invernadero: CO₂, CH₄ y N₂O (óxido nitroso), los cuales conducen al calentamiento global.
2. Gases químicamente activos: NO, CO, CH₄ y COVDM, siendo los dos últimos la principal fuente de HCHO en la tropósfera.
3. Compuestos halogenados: CH₃Br (bromuro de metilo) y CH₃Cl (cloruro de metilo), los cuales conducen a la destrucción de O₃ en la estratósfera.

En la actualidad, la quema de biomasa se ha convertido en un aspecto esencial de la agricultura. La quema de desechos agrícolas de cultivos de maíz, frijol, trigo, arroz, caña de azúcar, sorgo, etc, es una práctica muy común en México y en países en vías de desarrollo con el objetivo de eliminar residuos no deseados como pastos y malezas, limpiar la tierra para obtener mayores rendimientos en las cosechas, controlar insectos y plagas y facilitar la absorción de los nutrientes (CCA, 2014; Santiago-De la Rosa et al., 2017). En nuestro país es habitual la roza, tumba y quema, un sistema de producción agrícola tradicional también conocido como agricultura migratoria o itinerante, ampliamente usada en la agricultura de temporal que hace uso del fuego como herramienta para la preparación del terreno. En tierras desbrozadas por corta y quema, se desarrolla un periodo de cultivo al que le sigue, en forma variable, un periodo largo de barbecho (Sánchez y Gándara, 2011). El incremento demográfico comúnmente se refleja en un acortamiento del barbecho y un cultivo cada vez más continuo (Sánchez y Gándara, 2011). Otro objetivo de la quema de biomasa es la renovación de los pastizales con el propósito de usarlos como alimento para el ganado (actividades pecuarias).

La quema de biomasa no controlada puede conllevar a la generación de incendios forestales. Un incendio forestal se define como fuego que se extiende sin control afectando un área que contiene gran diversidad de biomasa. En México, se estima que el 99% de los incendios forestales se deben a actividades antropogénicas, y solo el 1% tiene origen natural, ya sea por descargas eléctricas o por erupciones volcánicas (CENAPRED, 2008). La Tabla 2.8 muestra los porcentajes de las causas que provocaron los incendios forestales en México en el periodo 2005-2016, siendo la principal causa las actividades agropecuarias (quema de pastizales, roza, tumba y quema).

Tabla 2.8. Actividades que provocaron incendios forestales en México en el periodo 2005-2016. Porcentajes calculados con base en el número total de incendios registrados por año^a.

Año	Actividades agropecuarias ^b	Actividades silvícolas ^c	Otras actividades productivas	Fogatas	Fumadores	Derechos de vía	Intencional	Otras causas ^d
2005	40.23	4.14	1.61	11.44	11.40	1.91	2.19	27.08
2006	41.53	3.58	1.89	10.49	9.43	2.22	1.73	29.14
2007	43.49	2.78	1.27	8.33	8.94	1.51	3.36	30.31
2008	40.64	3.55	1.28	9.06	11.50	2.04	3.28	28.64
2009	40.42	3.80	1.37	10.61	11.75	1.71	4.45	25.89
2010	37.57	3.72	2.32	11.59	10.92	1.76	3.87	28.24
2011	36.30	5.38	1.92	12.99	11.70	1.42	2.04	28.25
2012	35.66	0.15	1.91	15.05	10.31	0.28	3.15	33.49
2013	35.98	-	3.35	12.11	8.99	0.35	18.47	20.75
2014	33.62	-	2.82	15.40	10.65	0.32	17.99	19.20
2015	36.65	-	1.18	7.59	10.37	0.32	24.60	19.29
2016	41.43	-	2.18	12.00	9.37	0.58	18.87	15.57

^a SEMARNAT (2020).

^b Actividades agropecuarias incluye quema de pastos, roza, tumba y quema.

^c Se reportan actividades silvícolas hasta el año 2012, después de ese año dichas actividades fueron transferidas al rubro de otras causas.

^d Otras causas incluye descargas eléctricas, cultivos ilícitos, quema de basureros, cazadores furtivos y accidentes automovilísticos o de trenes que conllevan a la ruptura de las líneas eléctricas.

Así, las quemas agropecuarias tienen importantes consecuencias tanto en la generación de incendios forestales como en la calidad del aire, principalmente en la temporada que abarca desde enero hasta mayo (según la situación geográfica de las diversas regiones). En la mayor parte del país, marzo, abril y mayo suelen ser los más críticos, mientras que en el noroeste existe mayor incidencia durante julio y agosto (CENAPRED, 2008).

Antes de abordar el inventario a través del cual se cuantificaron las emisiones durante los incendios, es conveniente hablar un poco acerca del instrumento MODIS (*Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer*, por sus siglas en inglés), el cual se usa ampliamente en la determinación de incendios. MODIS se encuentra a bordo de los satélites casi polares y heliosíncronos Terra y Aqua, lanzados en 1999 y en 2002, respectivamente, como parte del sistema EOS de la NASA. La órbita de ambos satélites tiene una altura promedio de 705 km. La órbita de Aqua es de nodo ascendente y cruza el Ecuador dos veces al día, a las 10:30 y 22:30, hora local; mientras que la órbita de Terra es de nodo descendente y cruza el Ecuador a la 1:30 y 13:30, hora local (Justice et al., 1998). El *swath* de MODIS es de 2330 km y detecta radiación visible e infrarroja en 36 bandas espectrales, abarcando longitudes de onda entre 0.4 μm y 14.4 μm . La resolución espacial al nadir de MODIS varía entre las 36 bandas

espectrales, las bandas 1-2 tienen resolución de 250 m y son importantes en la determinación de la vegetación, de la nubosidad y de los aerosoles; las bandas 3-7 tienen resolución espacial de 500 m y participan en la determinación de la vegetación, de la nubosidad y de las propiedades de los aerosoles; mientras que las bandas restantes 8-36 tienen resolución de 1000 m y cuentan con gran diversidad de aplicaciones como la determinación del color del océano (sedimentos, fitoplancton), de la temperatura en la superficie terrestre, de la temperatura y del perfil de vapor de agua en la atmósfera, de las propiedades de las nubes, entre otros (Justice et al., 1998). Los productos de anomalías térmicas/incendios (quemadas agrícolas, incendios forestales, volcanes, etc.) proporcionados por MODIS, con resolución al nadir de 1000 m, se derivan de las radiancias a los 4 μm y 11 μm y se basan en la intensa emisión de los incendios en el infrarrojo medio. El algoritmo detallado de la versión más actual (colección 6) puede ser consultado en Giglio, Schroeder & Justice (2016) y en las referencias que ahí se mencionan.

Ahora bien, con el propósito de estimar gases y partículas emitidos durante la quema de biomasa (incendios forestales, quemadas agrícolas) que afectan fuertemente la calidad del aire, se han generado diversos inventarios globales. Uno de estos inventarios es el GFED4s (*Global Fire Emissions Database* versión 4.1, por sus siglas en inglés), un modelo basado en el modelo biogeoquímico CASA (Carnegie-Ames-Stanford-Approach). La cantidad de biomasa quemada se calcula como el producto del área quemada, de la cantidad de combustible (materia orgánica) disponible para quemar y de la fracción de la carga de combustible que se ha quemado (*combustion completeness*, CC por sus siglas en inglés) en el espacio y tiempo de interés (Seiler & Crutzen, 1980). Lo anterior se representa en la siguiente ecuación:

$$M_{biomasa} = A \cdot B \cdot \beta, \quad (2.65)$$

donde $M_{biomasa}$ es la masa de biomasa quemada (kg), A es el área quemada (m^2), B es la carga de biomasa (kg m^{-2}) y β es la fracción de dicha biomasa quemada en el incendio (adimensional); todos los términos de biomasa se expresan en base seca. A , B y β suelen derivarse de percepción remota a través de instrumentos a bordo de satélites (por ejemplo, de MODIS); sin embargo, debido a la complejidad de los incendios forestales y de la quema de biomasa en general, las estimaciones de estos tres parámetros exhiben gran variabilidad espacial y temporal, limitando la precisión de las emisiones (Friedli et al., 2009).

La cantidad de algún gas traza en específico emitido durante un incendio se deriva de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$M_x = EF_x \cdot M_{biomasa}, \quad (2.66)$$

donde M es la masa (kg) emitida del gas traza en específico (x) y EF es el factor de emisión de dicho gas traza (g emisión de la especie por kg de biomasa quemada) (Lavoué et al., 2000; Andreae & Merlet, 2001). Los factores de emisión generalmente se obtienen a través de experimentación en laboratorio o en campo, los de GFED4s se basan principalmente en Akagi et al. (2011).

La descripción del algoritmo y de las mejoras que se le han aplicado al mismo en la versión 4.1 se detallan en van der Werf et al. (2017) y en las referencias ahí mencionadas. Algo importante de resaltar es que la versión GFED4s (en comparación con la versión GFED4) incluye también las emisiones debidas a pequeños incendios, los cuales son de gran importancia en México y Centroamérica, ya que este tipo de incendios abundan en áreas de intensa agricultura.

2.3.2 Fuente biogénica: emisiones de isopreno, monoterpenos y metanol

En áreas con problemas de contaminación atmosférica, las emisiones provenientes de la naturaleza contribuyen, tanto por su alta reactividad en la atmósfera como por su magnitud, junto con las emisiones antropogénicas, a la formación de diversos compuestos tóxicos, como el HCHO (Velasco & Bernabé, 2004).

Los tejidos de las plantas contienen gran variedad de compuestos orgánicos, la mayoría de ellos se sintetizan y almacenan en la planta y solo algunos se emiten en cantidades suficientes para tener influencia en la química de la tropósfera. El patrón de emisión depende de la fuente dentro de la hoja, de qué tan volátil es el compuesto o también de otros factores, como la fotosíntesis, el estrés hídrico o los mecanismos de defensa de la propia planta. Las emisiones biogénicas incluyen una gran diversidad de compuestos de diversa reactividad como isopreno, monoterpenos, aldehídos, ácidos orgánicos, alcoholes, cetonas y alcanos (Velasco & Bernabé, 2004).

El isopreno es el COV de origen biogénico más emitido a la atmósfera, sus emisiones se estiman entre los 250-1000 Tg anualmente (Guenther et al., 2006; Müller et al., 2008; Guenther et al., 2012), por lo que es capaz de influir la química de la tropósfera. Se sabe que el isopreno se produce en los cloroplastos debido a la actividad enzimática, y que dicha emisión depende de la disponibilidad de carbono fotosintético (Velasco & Bernabé, 2004). La emisión de isopreno se ha asociado con mecanismos de protección térmica, ya que su síntesis parece conferir estabilidad a las membranas fotosintéticas frente a altas temperaturas (Taiz & Zeiger, 2002). Las hojas que se hallan expuestas al sol sintetizan más isopreno que las hojas que se encuentran en la sombra, y la síntesis es proporcional a la temperatura a la cual se encuentran las hojas y al estrés hídrico (Taiz & Zeiger, 2002). Las emisiones de isopreno dependen fuertemente de la radiación solar y de la temperatura, siendo de gran importancia las condiciones a las cuales han estado expuestas las hojas en días y horas previas (Pétron et al., 2001). Asimismo, se conocen otros factores que también influyen en las emisiones de isopreno, como el tipo de vegetación (los bosques tropicales son los principales emisores de isopreno), la edad de la vegetación (durante la senescencia es cuando se lleva a cabo la mayor emisión de isopreno), la época del año, la exposición a contaminantes atmosféricos como el CO₂ e incluso que se presente el fenómeno del Niño (Müller et al., 2008).

El α -pineno es el monoterpeno más emitido a la atmósfera, Guenther et al. (2012) estimaron que se emitieron 66.1 Tg de dicho compuesto en el año 2000. De manera similar al isopreno, el α -pineno se produce en los cloroplastos debido a actividad enzimática, y su emisión también ha sido asociada con mecanismos de protección térmica (Velasco & Bernabé, 2004). Otros monoterpenos se producen en

tejidos especializados y se asocian con mecanismos de defensa ya que su papel es brindar protección contra insectos y plagas (Velasco & Bernabé, 2004). Los mismos factores que influyen las emisiones de isopreno, también influyen las emisiones de monoterpenos, sin embargo, las segundas ocurren principalmente en vegetación en crecimiento y declinan con la edad (Guenther et al., 2012).

El CH₃OH es otro compuesto que también se emite en grandes cantidades a la atmósfera, Guenther et al. (2012) estimaron que se emitieron 99.6 Tg de dicho compuesto en el año 2000 (solo fuente biogénica). La principal fuente de CH₃OH son las emisiones biogénicas, mientras que las emisiones antropogénicas y la quema de biomasa contribuyen con menos del 10% de las emisiones totales globales (Stavrakou et al., 2011). Las plantas emiten CH₃OH como resultado de la desmetilación de pectinas, polisacáridos complejos que forman parte de la pared celular. La desmetilación se lleva a cabo mediante pectin metilesterasas, enzimas involucradas en el crecimiento y en el desarrollo de las plantas, así como en mecanismos de defensa (Stavrakou et al., 2011). Los factores de los cuales dependen las emisiones de isopreno y de monoterpenos, también están relacionados con las emisiones de CH₃OH, siendo de gran importancia las emisiones de la vegetación en crecimiento (Guenther et al., 2012).

MEGAN-MOHYCAN (*Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature-Multilayer canopy environment model*, por sus siglas en inglés) es un modelo que estima las emisiones naturales de isopreno, de monoterpenos y de metanol con base en el conocimiento de que los factores que controlan dichas emisiones son de origen biológico, físico y químico. El algoritmo de MEGAN toma en cuenta los procesos más conocidos que controlan las emisiones biogénicas (Guenther et al., 2006; Guenther et al., 2012; Stavrakou et al., 2014), mientras que MOHYCAN calcula la temperatura de las hojas iluminadas por el sol y la temperatura de las hojas que se encuentran en la sombra, así como el flujo de radiación en cada capa del dosel arbóreo en función de las distribuciones de radiación solar, de temperatura del aire, de humedad relativa, de velocidad del viento y de la fracción de nubes, todas estas variables obtenidas a través de ERA-Interim ECMWF (Müller et al., 2008). El algoritmo mediante el cual se obtiene el flujo (F) de isopreno, de monoterpenos o de metanol a partir del modelo antes descrito se visualiza en la siguiente ecuación:

$$F = \varepsilon [(1 - LDF) \cdot \gamma_{TLI} \cdot \gamma_{LAI} + LDF \cdot 0.55 \cdot \gamma_{TLD} \cdot \gamma_P \cdot LAI] \cdot \gamma_A \cdot \gamma_{SM} \cdot \gamma_{CO_2}, \quad (2.67)$$

donde ε es el factor de emisión estándar y representa la emisión biogénica de isopreno, de monoterpenos o de metanol bajo las condiciones definidas en Guenther et al. (2006); LDF es la fracción dependiente de la luz y $(1-LDF)$ es la fracción de las emisiones independiente de la luz (Guenther et al., 2012); los factores de actividad para la temperatura se dividen en aquel dependiente de la luz, γ_{TLD} , y aquel independiente de la luz, γ_{TLI} ; la respuesta a la radiación solar, a la edad de la hoja, a la humedad del suelo, a la concentración de CO₂ y el índice de área foliar (*Leaf Area Index*, LAI por sus siglas en inglés) se consideran en los factores de actividad γ_P , γ_A , γ_{SM} , γ_{CO_2} , γ_{LAI} , respectivamente (Guenther et al., 2006; Guenther et al., 2012). γ_{CO_2} suele asumirse igual a uno debido a su elevada incertidumbre. γ_{SM} es igual a uno para los monoterpenos y para el CH₃OH; en el caso del isopreno, dicho factor varía entre cero y uno, sin embargo, Stavrakou et al. (2018) asumió $\gamma_{SM} = 1$ para dicho

compuesto debido a que dicho factor también se ha asociado con elevadas incertidumbres (Müller et al., 2008; Guenther et al., 2012). LAI se obtiene a través de MODIS (colección 5). La descripción detallada del algoritmo del modelo puede encontrarse en Guenther et al. (2006), Müller et al. (2008), Guenther et al. (2012) y en Stavrakou et al. (2014).

El modelo MEGAN-MOHYCAN ha sido probado en campañas de medición en diferentes cubiertas terrestres: un bosque templado en Massachusetts y un bosque tropical en Brasil. El modelo capta muy bien la variabilidad a corto plazo (ciclo diurno, variaciones diarias), sin embargo, en algunos casos la variación estacional de las mediciones no se reproduce adecuadamente.

En el caso del CH₃OH, las emisiones de MEGAN-MOHYCAN fueron optimizadas mediante las columnas obtenidas del instrumento IASI (*Infrared Atmospheric Sounding Interferometer*, IASI por sus siglas en inglés) a bordo del satélite MetOp-A. Cómo se llevó a cabo dicha optimización puede consultarse en Stavrakou et al. (2011).

2.3.3 Fuente antropogénica

Diversas actividades humanas tienen como consecuencia la emisión de un mezcla de diversos compuestos a la atmósfera, estas emisiones impactan la calidad del aire, el ambiente y la salud de la población (McDuffie et al., 2020a). Las principales fuentes de los NO_x y de los COV incluyen la transformación del combustible y uso en el sector energético, actividades industriales y el transporte (Hoesly et al., 2018). En esta sección se analizan dos inventarios antropogénicos, el primero de ellos es el inventario de emisiones antropogénicas CEDS_{GBD-MAPS} y el segundo es el inventario de emisiones antropogénicas CAMS.

El inventario CEDS (v16-07-26) (Hoesly et al., 2018) de la recientemente desarrollada *Community Emissions Data System* (CEDS) del Instituto *Joint Global Change Research* y de la Universidad de Maryland ha sido actualizado para generar un nuevo inventario de emisiones antropogénicas denominado CEDS_{GBD-MAPS}¹. CEDS_{GBD-MAPS} incluye emisiones totales anuales a nivel país y emisiones globales (en celdas regulares de 0.5° x 0.5°) de los siguientes siete contaminantes atmosféricos: NO_x, CO, NH₃ (amoníaco), SO₂, COVDM, BC (carbono negro, por sus siglas en inglés black carbon) y OC (carbono orgánico, por sus siglas en inglés organic carbon) en función de 11 sectores (agricultura, energía, industria, transporte en caminos, otros tipos de transporte, combustión residencial, combustión comercial, otro tipo de combustión, disolventes, residuos y transporte marítimo internacional) y cuatro tipos de combustible (emisiones provenientes de la combustión de carbón, de biocombustibles sólidos, de combustibles líquidos y de gas natural, así como las emisiones a nivel de proceso) en el periodo 1970-2017 (McDuffie et al., 2020a).

El sistema CEDS tiene cinco pasos clave en el procedimiento mediante el cual se obtienen las emisiones antropogénicas de los diversos contaminantes. En el paso cero se colectan las actividades

1 Este inventario se basa en un artículo que se encuentra bajo revisión al momento de escribirse este trabajo, por lo cual, puede que existan modificaciones en algún futuro tanto en el artículo como en los datos.

relevantes (A) y los factores de emisión (EF). En el paso uno se calculan estimados de emisiones antropogénicas por defecto (Em) para cada compuesto químico mediante la siguiente ecuación:

$$Em_{especie}^{país, sector, combustible, año} = A^{p, s, c, a} \cdot EF_{especie}^{p, s, c, a}, \quad (2.68)$$

donde las emisiones antropogénicas por defecto, las actividades relevantes y los factores de emisión se calculan para cada país (p) y año (a) en función de 52 sectores (s) y nueve tipos de combustible (c). La definición detallada de los 52 sectores y de los nueve tipos de combustible se encuentran en la Tabla 2 de McDuffie et al. (2020a).

El inventario CEDS subdivide las emisiones en dos categorías: por fuentes de combustión (producción de electricidad, transporte, etc.) y por fuentes de proceso (producción de metales, industria química, etc.), por lo que algunos sectores que incluyen emisiones debidas a combustión, como la incineración de residuos y las fugas de petróleo y de gas, se caracterizan en el inventario como fuentes a nivel de proceso; la razón por la cual se lleva a cabo la subdivisión de las emisiones de dicha manera se debe principalmente a la complejidad de algunos procesos, para más información acerca de esta subdivisión de las emisiones y del porqué se definen de dicha manera, se sugiere consultar la sección 2.1 del suplemento de McDuffie et al. (2020a).

Las emisiones cuya fuente es la combustión se calculan a través de la ecuación (2.68) en función de ocho tipos de combustible, mientras que las emisiones debidas a proceso se agrupan en una sola categoría. Para las emisiones cuya fuente es la combustión, $A^{p, s, c, a}$ se basa en datos de consumo de energía y los factores de emisión por sector y por compuesto típicamente se derivan de datos de uso de energía y de emisiones totales de otros inventarios antropogénicos. En el caso de las emisiones cuya fuente se debe a proceso, $Em_{especie}^{p, s, c, a}$ se toma directamente de otros inventarios y los factores de emisión se calculan a través de la ecuación (2.69) utilizando datos de población o de consumo de papel como actividades relevantes; para aquellos años en los cuales no hay emisiones disponibles, $Em_{especie}^{p, s, c, a}$ se calcula a través de una interpolación lineal de los factores de emisión calculados y datos de la actividad relevante para dicho año (McDuffie et al., 2020a).

$$EF_{especie}^{p, s, c, a} = \frac{Em_{especie}^{p, s, c, a}}{A^{p, s, c, a}} \quad (2.69)$$

En el paso dos, los estimados de emisiones antropogénicas por defecto de CEDS se escalan mediante el uso de otros inventarios antropogénicos. El primer paso en este procedimiento consiste en derivar una serie de tiempo de los factores de escalamiento (FE), los cuales se calculan a través de la siguiente ecuación:

$$FE_{especie}^{p, s, c, a} = \frac{Em_{especie}^{p, s, c, a} \text{ de otro inventario antropogénico}}{Em_{especie}^{p, s, c, a} \text{ de CEDS}} \quad (2.70)$$

Debido a las diferencias persistentes e incertidumbres en las definiciones de los sectores de cada inventario usado para llevar a cabo el escalamiento, las emisiones de CEDS se escalan con base en las emisiones totales de un grupo de sectores (y de combustibles, cuando pueda ser aplicable), mayor información acerca de este subpaso puede consultarse en las Secciones 2.1 y 2.2 del suplemento de McDuffie et al. (2020a). Una vez que se han calculado los FE , el segundo paso en el proceso de escalamiento es extender dichos factores hacia aquellos años donde no hay datos con el FE más cercano. Si un determinado sector o compuesto no está presente en el inventario utilizado para calcular los FE , las emisiones estimadas por defecto de CEDS no se escalan. En el sistema $CEDS_{GDB-MAPS}$ se realiza una metodología secuencial de escalamiento en la cual las emisiones estimadas por defecto de cada país ($Em_{especie}^{p,s,c,a}$) primero se escalan con un inventario global disponible (principalmente EDGAR v4.3.2) y posteriormente se escalan con inventarios nacionales o regionales; más información está disponible en las Secciones 2.2 y 2.3 del suplemento de McDuffie et al. (2020a). Después de llevarse a cabo el proceso de escalamiento, los estimados de emisiones de $CEDS_{GDB-MAPS}$ se llevan nuevamente a los 52 sectores y nueve tipos de combustible originales mediante las contribuciones fraccionales de cada sector y tipo de combustible. El método descrito permite mantener información detallada de los diferentes sectores y tipos de combustible, mientras que simultáneamente escala las estimaciones de las emisiones a nivel país con lo reportado por inventarios gubernamentales (McDuffie et al., 2020a).

El paso tres del sistema CEDS consiste en extender los estimados de emisiones escalados de 1970 hacia 1750, como en $CEDS_{GDB-MAPS}$ solo se calculan estimaciones a partir de 1970, este paso no es aplicable a dicho inventario.

En el paso cuatro las estimaciones de las emisiones escaladas de $CEDS_{GDB-MAPS}$ obtenidas en el paso dos se agregan en 17 sectores intermedios definidos en la Tabla 2 de McDuffie et al. (2020a). Los estimados de emisiones por tipo de combustible se reducen a cuatro (provenientes de la combustión de carbón, de biocombustibles sólidos, de combustibles líquidos y de gas natural, por proceso), a diferencia del inventario CEDS (v16-07-26) (Hoesly et al., 2018).

Finalmente, en el paso cinco, las estimaciones de emisiones escaladas a nivel país de $CEDS_{GDB-MAPS}$ se colocan en celdas regulares de $0.5^\circ \times 0.5^\circ$. Los flujos de emisión se agregan en 11 sectores finales y cuatro tipos de combustible y se distribuyen en 12 meses utilizando fracciones mensuales espaciales y por sector (McDuffie et al., 2020a). Los COVDM son adicionalmente disgregados en 25 clases de COV (McDuffie et al., 2020a). La información ampliamente detallada del inventario $CEDS_{GDB-MAPS}$ está disponible en McDuffie et al. (2020a).

Por otro lado, el inventario CAMS versión 4.2 se basa en las emisiones antropogénicas anuales del inventario EDGARv4.3.2 (Crippa et al., 2018) a las que se les aplicaron los perfiles temporales mensuales de CAMS-GLOB-TEMPO. Después de 2012, las emisiones mensuales se extrapolan al año actual utilizando las tendencias lineales ajustadas a los años 2011-2014 del inventario CEDS (Hoesly et al., 2018). Para una descripción detallada de la metodología, incluyendo la definición de los sectores y cómo los perfiles temporales se aplican, se recomienda consultar Granier et al. (2019).

Los datos del inventario CAMS versión 4.2 están disponibles como flujos mensuales promedio desde el año 2000 hasta el presente en una resolución espacial de $0.1^\circ \times 0.1^\circ$. CAMS incluye 35 variables y 12 sectores, los cuales son: manejo de excretas de la ganadería, emisiones de los suelos debido a actividades relacionadas con la agricultura, quema de residuos agrícolas, residuos sólidos y aguas residuales, disolventes, procesos industriales, combustión residencial y otros sectores, transporte en caminos, otros tipos de transporte, generación de energía, fugas, transporte marítimo y la suma de todos los sectores mencionados.

Capítulo 3

DATOS Y METODOLOGÍA

3.1 Regiones de estudio

Se seleccionaron dos regiones para analizar las tendencias de HCHO en un periodo que abarca desde enero de 2005 hasta diciembre de 2016.

La primera región se denominó “Región de la Ciudad de México”, delimitada entre las coordenadas 19.00 N-19.75 N, 99.50 O-98.75 O. Esta región es la capital del país, siendo el principal centro político, económico, social, académico, financiero, empresarial, turístico y cultural, además de albergar a casi nueve millones de habitantes (INEGI, 2015), por lo que es una de las ciudades más pobladas del mundo.

La segunda región se denominó “Región del Estado de Oaxaca”, delimitada entre las coordenadas 16.00 N-17.50 N, 98 O-95.50 O. Se consideró importante esta región debido a que Oaxaca es el estado de mayor diversidad biológica en el país, 69% de su territorio se encuentra cubierto por bosques y selvas. El 41% de su población económicamente activa se dedica a actividades de agricultura, ganadería y actividades de tipo forestal (Ordoñez & Rodríguez, 2008).

Cabe mencionar que existen importantes diferencias en cuanto a las economías de las regiones de estudio. En la Región de la Ciudad de México se concentran gran cantidad de industrias, comercios, instituciones financieras, telecomunicaciones, servicios públicos, actividades políticas y culturales. Por otro lado, en la Región del Estado de Oaxaca predomina la agricultura de temporal, con cultivos de maíz, sorgo, cacahuate, alfalfa, frijol, alpiste, café, trigo, arroz, ajonjolí, cebada, caña de azúcar, piña, algodón, limón, tamarindo, plátano, algodón, ajonjolí, naranja, mango, papaya, sandía, toronja, ciruela, manzana, tuna, durazno, aguacate y nuez; además de que se cría bovino, caprino y porcino.

3.2 Columna de HCHO de OMI

Los datos de OMI-SAO, OMHCHO: OMI/Aura formaldehyde (HCHO) Total Column 1-Orbit L2 Swath 13 km x 24 km V0003 (Chance, 2007), se obtuvieron a través de GES DISC en el portal EARTHDATA y se filtraron bajo los siguientes criterios:

- ◆ Principal condición de calidad de datos (*MainDataQualityFlag* en los archivos de OMI) igual a 0. Este parámetro indica la calidad de las columnas de HCHO ajustadas en cada uno de los píxeles, un valor de 0 indica un ajuste adecuado y que la columna puede usarse con confianza.

- ◆ Condición de calidad de fila (*XtrackQualityFlags* en los archivos de OMI) igual a 0. Este parámetro está relacionado con la anomalía de fila (*row anomaly*). En esta, ciertas filas del arreglo 2D del detector se encuentran parcialmente bloqueadas, resultando en lecturas de radiación anormalmente bajas. Se cree que algún componente del instrumento pudiera haberse desprendido y que sea la causa de tal bloqueo, aunque esto no puede saberse con seguridad. La anomalía de fila en OMI se observó por primera vez en 2007 y se detectó inicialmente en las filas 54 y 55, por lo que se han visto afectadas desde entonces. Desde mayo de 2008 también se han visto afectadas las filas 38-42. En el canal UV-2 la anomalía afecta de manera permanente las filas 25-42 y 54-55, y de manera ocasional se extiende a las filas 43-53 (Schenkeveld, et al., 2017). Por ello, en cada archivo de OMI se incluye el parámetro *XtrackQualityFlags* para cada fila y un valor igual a 0 significa que dicha fila no es afectada por la anomalía antes descrita (Kroon et al., 2011).
- ◆ Ángulo cenital solar máximo de 60° (Zhu et al., 2017b).
- ◆ Fracción de nubes máxima de 0.3 (Zhu et al., 2017b).
- ◆ Albedo de la superficie entre 0.00 y 0.20 (González Abad et al., 2015).
- ◆ Valores de columna de HCHO entre -0.73×10^{16} moléculas cm^{-2} y 10×10^{16} moléculas cm^{-2} . Este último criterio filtra un 5.0% de valores anómalos (Zhu et al., 2017b).

Las columnas de HCHO de OMI-SAO muestran tendencia de incremento, debido al envejecimiento del instrumento (Marais et al., 2012; Zhu et al., 2017b). Se realizó una corrección sustrayendo la tendencia de las columnas de HCHO promediadas mensualmente en el periodo 2005-2016 en incrementos de 0.5° de latitud en una región remota del Océano Pacífico (13° N-34° N, 180° O-160° O) de manera similar a lo realizado por Shen et al. (2019). Dichos autores obtuvieron un promedio de tendencia lineal de 4.3×10^{13} moléculas $\text{cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ durante el periodo 2005-2016 en una región comprendida entre los 10° N-55° N y 180° O-150° O, mientras que en el presente trabajo en la región remota del Pacífico comprendida entre los 13° N-34° N y 180° O-160° O en el mismo periodo se obtuvo un promedio de 2.3×10^{13} moléculas $\text{cm}^{-2} \text{a}^{-1}$.

Para obtener los mapas de las columnas de HCHO en celdas regulares de 0.25° x 0.25° en la República Mexicana se siguió el método desarrollado por Zhu et al. (2017a), dicho método está basado en la siguiente ecuación:

$$\bar{\Omega}(i) = \frac{\sum_{p=1}^{N(i)} \frac{A(p,i)}{S(p)\sigma(p)} \Omega(p)}{\sum_{p=1}^{N(i)} \frac{A(p,i)}{S(p)\sigma(p)}}, \quad (3.1)$$

donde p es el píxel satelital, $\Omega(p)$ es la columna de HCHO del píxel satelital, $A(p, i)$ es el área superpuesta entre el píxel p y la celda regular i , $S(p)$ es el área del píxel y $\sigma(p)$ es la incertidumbre de la columna de HCHO. Cada celda regular i colecta $N(i)$ píxeles satelitales en el periodo comprendido

entre 2005-2016 y en cada una de dichas celdas regulares, una columna de HCHO ponderada, $\bar{Q}(i)$, se obtiene. La ecuación antes descrita toma en cuenta que $S(p)$ varía desde $\sim 310 \text{ km}^2$ al nadir hasta $\sim 3500 \text{ km}^2$ en los extremos del *swath*. El área de cada píxel en el canal UV-2 se encuentra disponible en OMI Team (2012). Asimismo, tal como se abordó en la Sección 2.2.4, las incertidumbres asociadas con las columnas verticales de HCHO varían entre 45% y 105%, disminuyendo dicha incertidumbre incluso al 30% en regiones con altas abundancias de HCHO (González Abad et al., 2015); la incertidumbre de cada columna vertical de HCHO está disponible en los archivos de OMI.

Ahora bien, para obtener los promedios mensuales de la columna de HCHO en cada región de estudio, se llevó a cabo una ponderación mensual basada en la ecuación (3.1) y las columnas ponderadas de HCHO de las celdas regulares que se encuentran dentro de cada región de estudio (tal y como fueron definidas) se promediaron.

3.3 Incendios de MODIS y el inventario de emisiones GFED4s

Con el propósito de contabilizar el número de incendios y los principales meses en los cuales se intensificaron en ambas regiones de estudio, se utilizaron los productos MODIS-Terra Thermal Anomalies/Fire 5-min L2 Swath 1 km (MOD14 v006) (Giglio & Justice, 2015a) y MODIS-Aqua Thermal Anomalies/Fire 5-min L2 Swath 1 km (MYD14 v006) (Giglio & Justice, 2015b) obtenidos a través del portal EARTHDATA. Los datos se filtraron bajo los siguientes criterios:

- ◆ Confianza de que realmente se trate de un incendio (*FP_confidence* en los archivos de MODIS) de al menos 30% (Giglio et al., 2018).
- ◆ Conforme el ángulo cenital de visión del satélite se incrementa, aumenta el área de los píxeles. El aumento del área de los píxeles en los extremos de la franja (es decir, en los extremos del *swath*), conlleva a que los píxeles se superpongan de escaneo a escaneo, introduciendo detecciones duplicadas del mismo incendio en escaneos consecutivos; asimismo, hace que un incendio de determinada magnitud ocupe una fracción decreciente del píxel, lo que conduce a un umbral de detección más alto, por lo que los instrumentos MODIS no detectan todos los incendios, lo que conlleva a que el número de estos tienda a subestimarse (Li et al., 2018; Kaur, et al., 2019). Por ello, se utilizó un ángulo cenital de visión del satélite (*FP_ViewZenAng* en los archivos de MODIS) menor a 40.4° , de manera similar a Giglio, Csiszar & Justice (2006).

Una vez filtrados los datos, se graficó un mapa que muestra el número de incendios totales en el periodo de estudio en celdas regulares de $0.25^\circ \times 0.25^\circ$ y también se cuantificó el mes en el cual tiende a haber mayor número de incendios en cada celda regular.

Los datos del inventario de emisiones GFED4s se encuentran disponibles en <https://www.globalfiredata.org/>. Para llevar a cabo el cálculo de las emisiones de los COV y de los NO_x se utiliza la siguiente ecuación:

$$E_X(lon, lat, tiempo) = \sum_{fuentes} EF_{X_{fuente}} \cdot DM(lon, lat, tiempo) \cdot contr_{fuente}(lon, lat, tiempo), \quad (3.2)$$

donde E_X es la emisión de un determinado compuesto (en unidades de $g\ m^{-2}\ mes^{-1}$) dependiente de la longitud, la latitud y el tiempo (los meses) en cada celda regular; $EF_{X_{fuente}}$ es el factor de emisión del compuesto (en g emitidos del compuesto por kg de materia seca quemada) proveniente de cada una de las fuentes (depende del tipo de biomasa quemada, como sabanas, bosques, residuos agrícolas, etc.), dichos factores se encuentran disponibles en <https://www.geo.vu.nl/~gwerf/GFED/GFED4/ancill/>; DM es la cantidad de materia seca quemada (en unidades de $kg\ m^{-2}\ mes^{-1}$) y $contr_{fuente}$ es la contribución que tiene cada fuente a la emisión del compuesto (adimensional). Tanto DM como $contr_{fuente}$ también dependen de la longitud, la latitud y el tiempo en cada celda regular. Los archivos del inventario GFED4s contienen, de manera mensual, el DM y la $contr_{fuente}$ en celdas regulares de $0.25^\circ \times 0.25^\circ$, por lo que al aplicar la ecuación (3.2) se obtienen las emisiones de los compuestos de interés en celdas regulares de la resolución espacial mencionada.

En el presente trabajo se calcularon las emisiones de los siguientes compuestos: NO_x (como NO), C_2H_4 (eteno), C_3H_6 (propeno) y la emisión primaria de $HCHO$ proveniente de incendios. Se eligieron dichos compuestos con base en la sensibilidad del $HCHO$ descrita en el capítulo 1. Para convertir las emisiones de unidades de $g\ m^{-2}\ mes^{-1}$ a flujos de emisiones en unidades de moléculas $cm^{-2}\ s^{-1}$ se aplicó la siguiente ecuación:

$$E_F = E_X \cdot MM^{-1} \cdot N_A \cdot 10000^{-1} \cdot ns^{-1}, \quad (3.3)$$

donde E_F es el flujo de emisión en unidades de moléculas $cm^{-2}\ s^{-1}$; E_X son las emisiones en unidades de $g\ m^{-2}\ mes^{-1}$; MM es la masa molar de cada uno de los diferentes compuestos; N_A es la constante de Avogadro; 10000 es un factor para convertir las unidades de área y ns es el número de segundos en cada mes del año.

El flujo mensual proveniente de incendios de cada variable que se presenta a lo largo de este trabajo corresponde a la suma de los flujos mensuales de las celdas regulares que se encuentran dentro de cada región de estudio.

3.4 Emisiones biogénicas del modelo MEGAN-MOHYCAN

Los flujos mensuales promedio de isopreno, monoterpenos (como la suma de α -pineno, β -pineno, limoneno, ocimeno, mirceno, sabineno y 3-careno) y metanol basados en el modelo MEGAN-MOHYCAN se encuentran disponibles en la página <https://emissions.aeronomie.be/>. En el presente trabajo se utilizaron aquellos datos cuyo año de publicación se llevó a cabo en 2018 y que abarcan el periodo comprendido entre 2005 y 2016.

En el caso del isopreno, se encuentran disponibles los flujos mensuales promedio sin el factor de actividad γ_{SM} , y si se desean calcular los flujos considerando dicho factor, se debe multiplicar el flujo

mensual promedio de isopreno por el respectivo factor de actividad mensual γ_{SM} , el cual también se encuentra disponible en la página web. En este trabajo se analizan los flujos mensuales promedio de isopreno con y sin el factor de actividad γ_{SM} .

Las emisiones biogénicas se encuentran en celdas regulares de $0.5^\circ \times 0.5^\circ$, por lo que a cada valor de columna mensual ponderada de HCHO en resolución de $0.25^\circ \times 0.25^\circ$ se le asignó un valor de isopreno, de monoterpenos y de metanol. Posteriormente, se obtuvo el promedio mensual de las tres variables biogénicas en ambas regiones de estudio.

3.5 Emisiones antropogénicas

El inventario de emisiones antropogénicas $CEDS_{GDB-MAPS}$ (McDuffie et al., 2020b) en el formato *CEDS-MAPS_gridded_emissions_by_sector_fuel_[year].zip* contiene 145 archivos de flujos de emisión globales en celdas regulares de $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ reportados como flujos mensuales promedio en función de 11 sectores y cinco tipos de combustible. En el presente trabajo se utilizaron solamente aquellos archivos que incluyen los flujos de emisión promedio en función de los 11 sectores y solamente para el periodo de estudio (2005-2016). Las especies en estudio fueron: NO_x (como NO), eteno (C_2H_4), propeno (C_3H_6) y emisiones antropogénicas primarias de HCHO.

Las emisiones antropogénicas se encuentran en celdas regulares de $0.5^\circ \times 0.5^\circ$, por lo que a cada valor de columna mensual ponderada de HCHO en resolución de $0.25^\circ \times 0.25^\circ$ se le asignó un valor de cada variable y sector recuperado del inventario de emisiones antropogénicas. Posteriormente se obtuvo el promedio mensual de cada variable y sector en ambas regiones de estudio.

Además de los 11 sectores que se incluyen en los archivos, también se calculó la suma de los flujos entre los diversos sectores para cada una de las especies químicas con las que se trabajó.

Los flujos de emisiones promedio del inventario $CEDS_{GDB-MAPS}$ se encuentran reportados en unidades de $kg\ m^{-2}\ s^{-1}$, por lo que se convirtieron a unidades de moléculas $cm^{-2}\ s^{-1}$ a través de la siguiente ecuación:

$$E_C = \frac{E_M \cdot MM^{-1} \cdot N_A}{10}, \quad (3.4)$$

donde E_C son los flujos de emisión promedio en unidades de moléculas $cm^{-2}\ s^{-1}$; E_M son los flujos de emisión promedio en unidades de $kg\ cm^{-2}\ s^{-1}$; MM es la masa molar de cada uno de las diferentes especies y N_A es la constante de Avogadro.

En el caso del inventario de emisiones antropogénicas CAMS, se recuperaron las especies CH_4 , NO_x (como NO), C_2H_4 , C_3H_6 y las emisiones primarias antropogénicas de HCHO. Dado que los datos de este inventario tienen resolución espacial de $0.1^\circ \times 0.1^\circ$, para la Región de la Ciudad de México se calculó el promedio para cada especie y sector en un área ligeramente superior al área que se definió para dicha región, es decir, abarcando las coordenadas 19.00 N-19.80 N, 99.50 O-98.70 O. En la

Región del Estado de Oaxaca se calculó el promedio de cada especie y sector en las coordenadas tal como fueron definidas en la Sección 3.1.

Los flujos de emisiones promedio del inventario antropogénico CAMS se encuentran reportados en unidades de $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$, por lo que se convirtieron a unidades de moléculas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ a través de la ecuación (3.4).

3.6 Temperatura

Además de las emisiones biogénicas, las emisiones debidas a incendios y las emisiones por actividad antropogénica, la temperatura es una variable que influye ampliamente en la rapidez de las reacciones químicas, por lo que también se ha observado que contribuye al incremento de las columnas de HCHO en determinados meses del año (Zhu, et al., 2017b; Zhang, et al., 2019). En el presente trabajo se analiza dicha variable a través de la temperatura del aire a dos metros sobre la superficie terrestre (denominada a partir de esta sección simplemente como temperatura 2m) obtenida de los productos de reanálisis *ERA5 hourly data on single levels from 1970 to present* (C3S, 2018).

La temperatura 2m se encuentra en celdas regulares de $0.25^\circ \times 0.25^\circ$. La temperatura 2m se trabajó de dos diferentes formas, en la primera se calculó en cada celda regular el promedio mensual entre las 19 h y las 21 h UTC (rango de tiempo en el cual el satélite Aura colecta datos de HCHO en ambas regiones de estudio) y posteriormente, se obtuvo el promedio mensual en dicho rango en ambas regiones de estudio (se denominará como temperatura $2m_{\text{OMI}}$). En la segunda forma, se obtuvo el promedio mensual de la temperatura 2m en cada celda, pero considerando las 24 horas del día, para posteriormente obtener el promedio mensual en ambas regiones de estudio (se denominará como temperatura $2m_{24}$).

3.7 Columna de HCHO de TROPOMI

Los datos de TROPOMI, SENTINEL-5P TROPOMI Tropospheric Formaldehyde HCHO 1-Orbit L2 7 km x 3.5 km (5SP_L2__HCHO_1) (ESA, 2019a) y SENTINEL-5P TROPOMI Tropospheric Formaldehyde HCHO 1-Orbit L2 5.5 km x 3.5 km (5SP_L2__HCHO_HiR 1) (ESA, 2019b) se obtuvieron a través de GES DISC en el portal EARTHDATA. Los datos se filtraron bajo los siguientes criterios:

- ◆ Un valor QA (*Quality Assurance*, QA por sus siglas en inglés) mayor o igual a 0.5. El QA es un descriptor de la calidad de los datos que varía entre 0 y 1. Romahn et al. (2020) recomienda no tomar en cuenta aquellos píxeles cuyo QA sea menor a 0.5.
- ◆ Fracción de nubes máxima de 0.3 (Zhu et al., 2017b).

Ambos parámetros se incluyen en los archivos de TROPOMI, para facilitar el filtrado de los datos.

Los mapas de la República Mexicana para el año 2019 muestran el promedio de la columna de HCHO en celdas regulares de $0.05^\circ \times 0.05^\circ$.

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Columnas de HCHO del instrumento OMI

La Figura 4.1 presenta las columnas de HCHO del instrumento OMI ponderadas en el periodo 2005-2016 en la República Mexicana, asimismo se muestra un acercamiento a las zonas de estudio. En el mapa se observa que los estados de Jalisco, Colima, Michoacán, Guerrero, Oaxaca, Chiapas, Tabasco, Veracruz, Tlaxcala, Hidalgo, Puebla, Morelos, el Estado de México y la Ciudad de México presentaron columnas abundantes de HCHO. Asimismo, se observan algunas zonas específicas en los estados de Chihuahua, Durango, Coahuila y Nuevo León en las cuales también existió abundancia de dicha molécula.

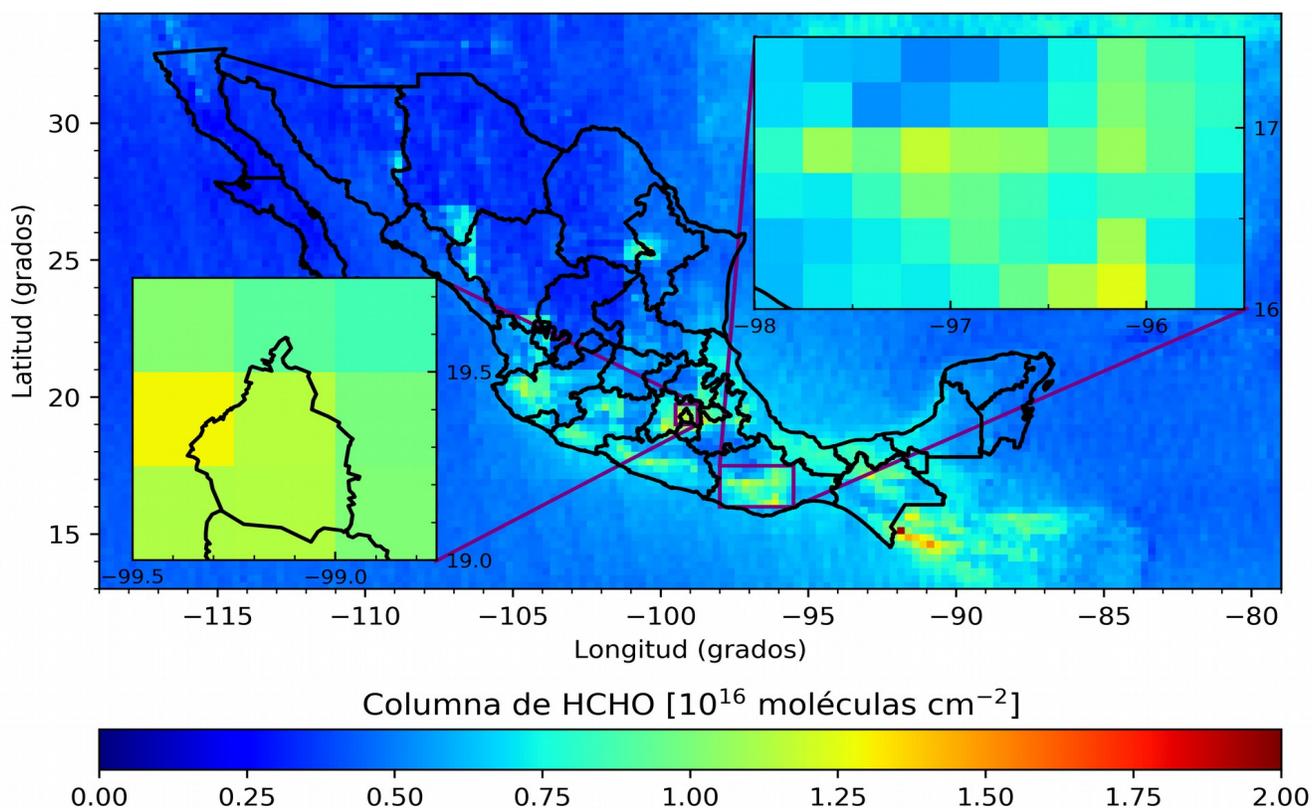


Figura 4.1. Columnas de HCHO del instrumento OMI ponderadas en el periodo 2005-2016 en la República Mexicana. Se muestra también un acercamiento a las zonas de estudio, la Región de la Ciudad de México (izquierda) y la Región del Estado de Oaxaca (derecha). La resolución del mapa es de $0.25^\circ \times 0.25^\circ$.

Las Figuras 4.2a y 4.2b presentan nuevamente las columnas de HCHO del instrumento OMI en la República Mexicana, pero esta vez ponderadas de manera mensual en el periodo 2005-2016. De forma general y cualitativa, es posible observar que existe una componente estacional en el incremento de las columnas de HCHO a lo largo de la República Mexicana.

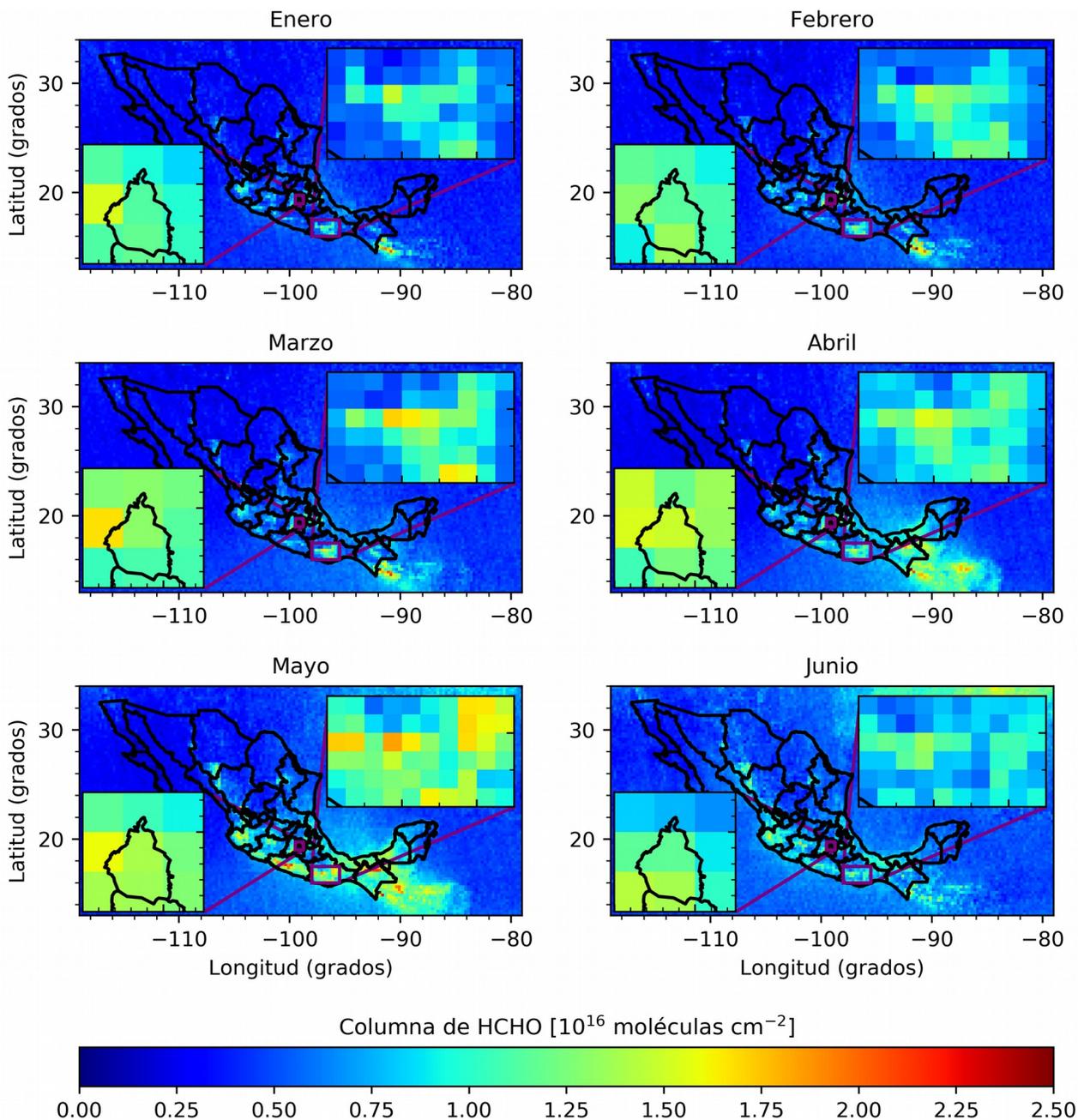


Figura 4.2a. Columnas de HCHO del instrumento OMI ponderadas de manera mensual (enero a junio) en el periodo 2005-2016 en la República Mexicana. Se muestra también un acercamiento a las zonas de estudio, la Región de la Ciudad de México (izquierda) y la Región del Estado de Oaxaca (derecha). La resolución de los mapas es de $0.25^\circ \times 0.25^\circ$.

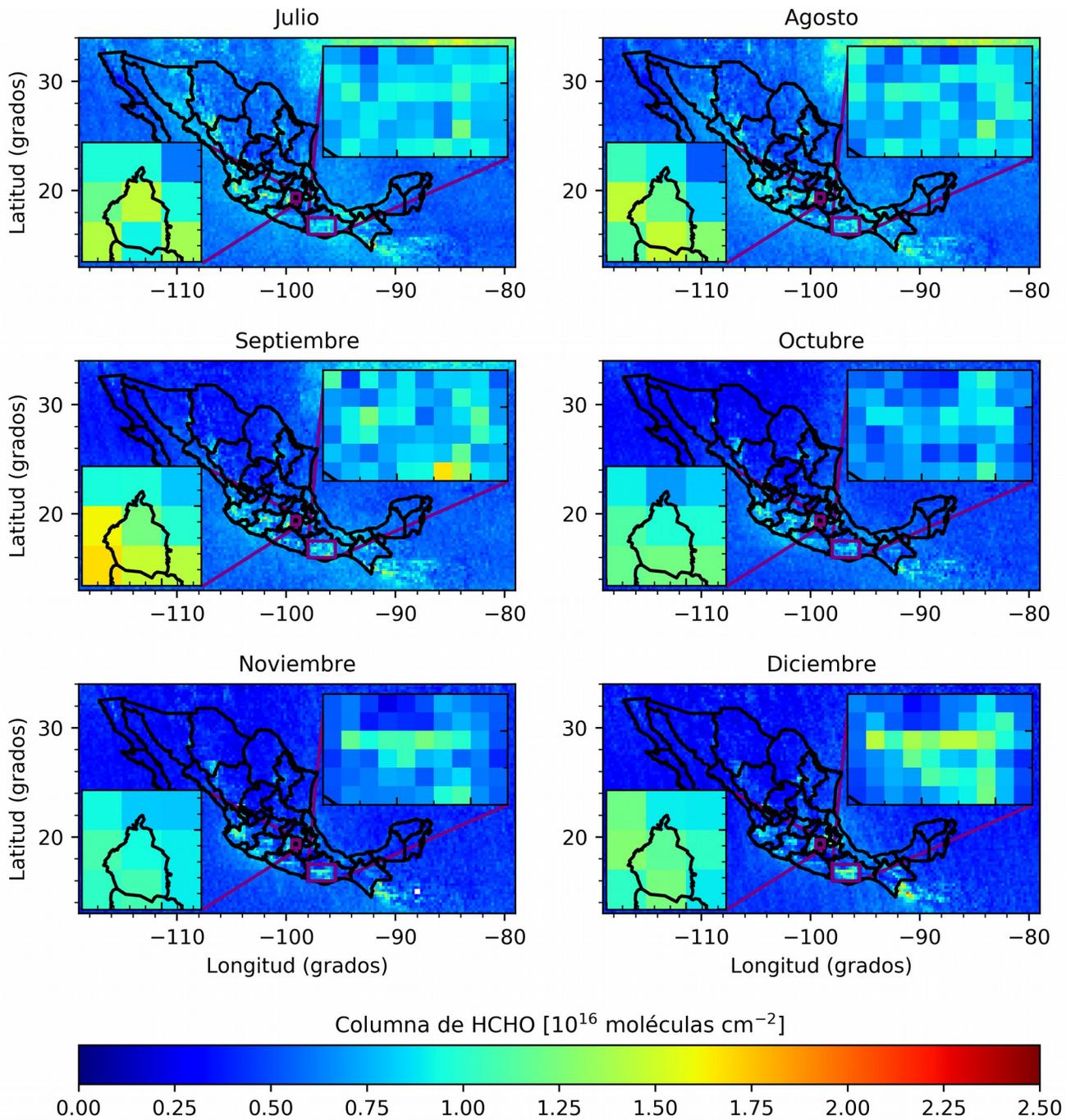


Figura 4.2b. Columnas de HCHO del instrumento OMI ponderadas de manera mensual (julio a diciembre) en el periodo 2005-2016 en la República Mexicana. Se muestra también un acercamiento a las zonas de estudio, la Región de la Ciudad de México (izquierda) y la Región del Estado de Oaxaca (derecha). La resolución de los mapas es de $0.25^\circ \times 0.25^\circ$.

4.1.1 Región de la Ciudad de México

La Figura 4.3 muestra el histograma de los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región de la Ciudad de México en el periodo de estudio. Se observa una distribución asimétrica con sesgo positivo. La Tabla 4.1 muestra algunos parámetros relevantes de la distribución, en la cual el coeficiente de asimetría es de 0.9925, confirmando que los datos no se distribuyen de manera uniforme alrededor de la media. El histograma también muestra distribución unimodal cuyo intervalo modal se sitúa entre 1.0×10^{16} moléculas cm^{-2} y 1.2×10^{16} moléculas cm^{-2} . El valor promedio de la distribución, 1.12×10^{16} moléculas cm^{-2} , es muy cercano al valor de la mediana, 1.08×10^{16} moléculas cm^{-2} .

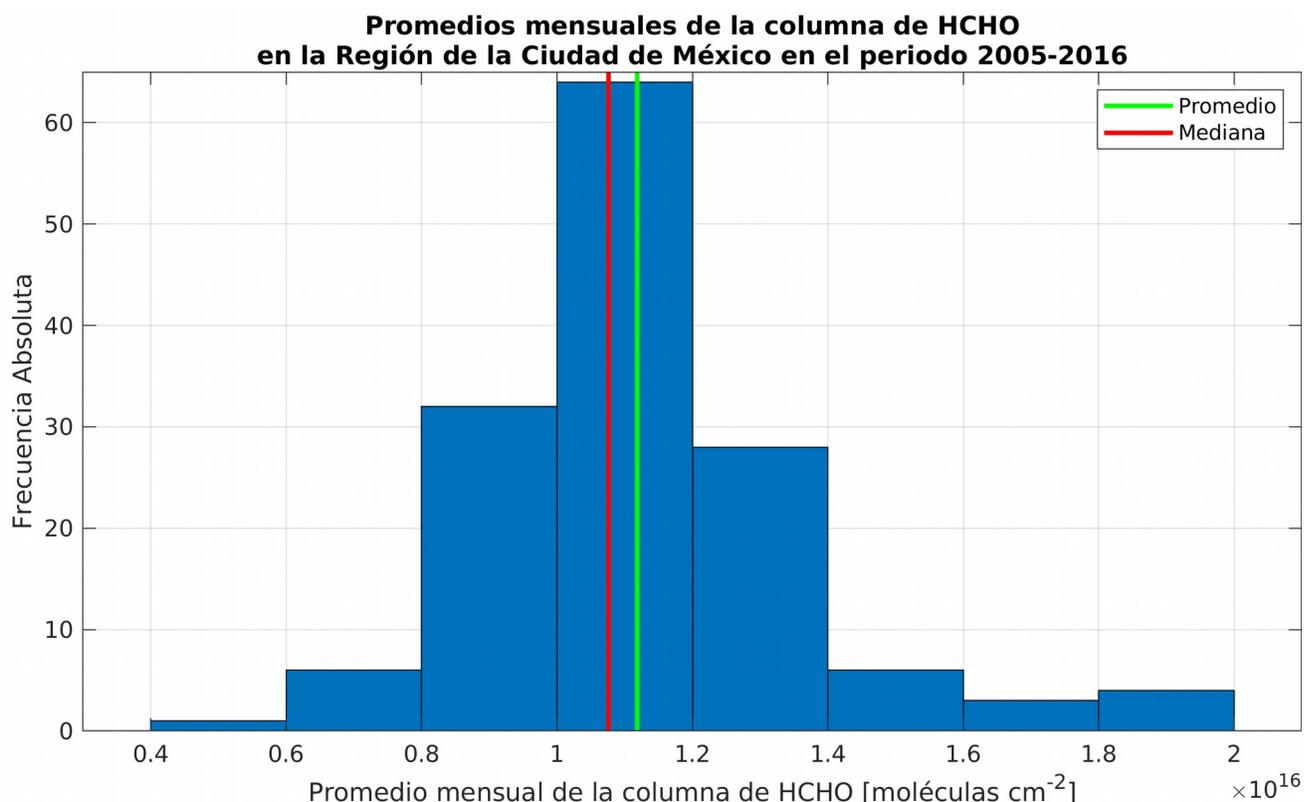


Figura 4.3. Histograma de los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región de la Ciudad de México en el periodo 2005-2016. Se muestran asimismo los estadísticos promedio y mediana.

Tabla 4.1. Estadísticos de la distribución de los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región de la Ciudad de México en el periodo 2005-2016.

Promedio	1.12×10^{16} moléculas cm^{-2}
Mediana	1.08×10^{16} moléculas cm^{-2}
Intervalo modal	1.0×10^{16} moléculas cm^{-2} - 1.2×10^{16} moléculas cm^{-2}
Máximo	1.95×10^{16} moléculas cm^{-2}
Mínimo	0.54×10^{16} moléculas cm^{-2}
Desviación estándar	0.24×10^{16} moléculas cm^{-2}
Coefficiente de asimetría (Fisher)	0.9925

Con base en el conocimiento de la asimetría y del sesgo a la derecha de la distribución de los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región de la Ciudad de México, se pensó que se le podría ajustar una distribución Gamma. La Figura 4.4 muestra el ajuste cualitativo de dicha distribución al histograma.

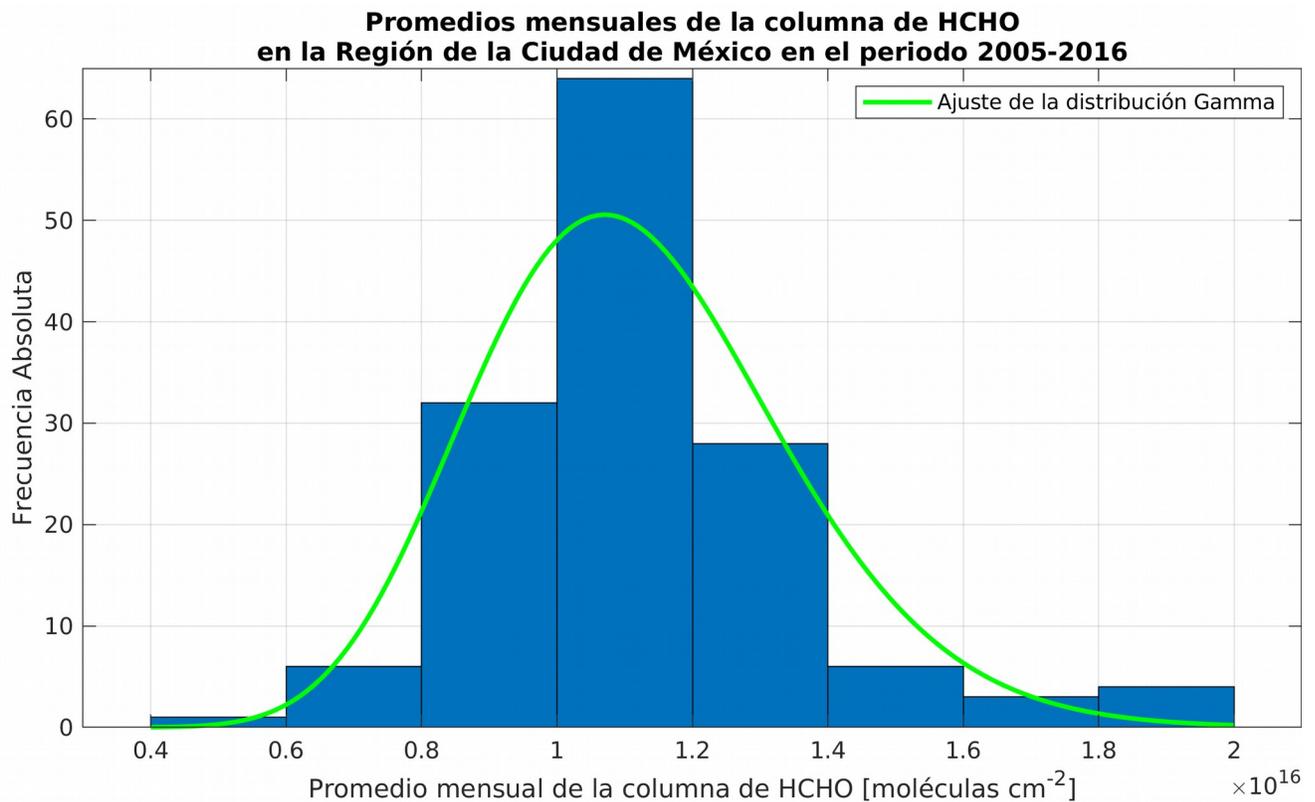


Figura 4.4. Ajuste cualitativo de una distribución Gamma al histograma de los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región de la Ciudad de México en el periodo 2005-2016.

Para contrastar si realmente los promedios mensuales de la columna de HCHO se ajustan a una distribución Gamma, se llevó a cabo la prueba de Lilliefors, que se detalla a continuación:

Prueba de hipótesis de que los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región de la Ciudad de México en el periodo 2005-2016 se ajustan a una distribución Gamma.

H_0 : Los datos se obtuvieron de una población con distribución Gamma.

H_1 : Los datos no se obtuvieron de una población con distribución Gamma.

Prueba de bondad de ajuste efectuada: Test de Lilliefors.

Estadístico de prueba: $D_n = \max | F_n(x) - F(x) |$, donde $F_n(x)$ es la frecuencia acumulada relativa (FAR) empírica (es decir, de los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región de la Ciudad de México en el periodo 2005-2016) y $F(x)$ es la función de distribución acumulada (*cumulative distribution function*, CDF por sus siglas en inglés) teórica (distribución Gamma). La Figura 4.5 muestra de manera gráfica la FAR, la CDF, los intervalos de confianza y el punto donde la diferencia entre $F_n(x)$ y $F(x)$ es máxima.

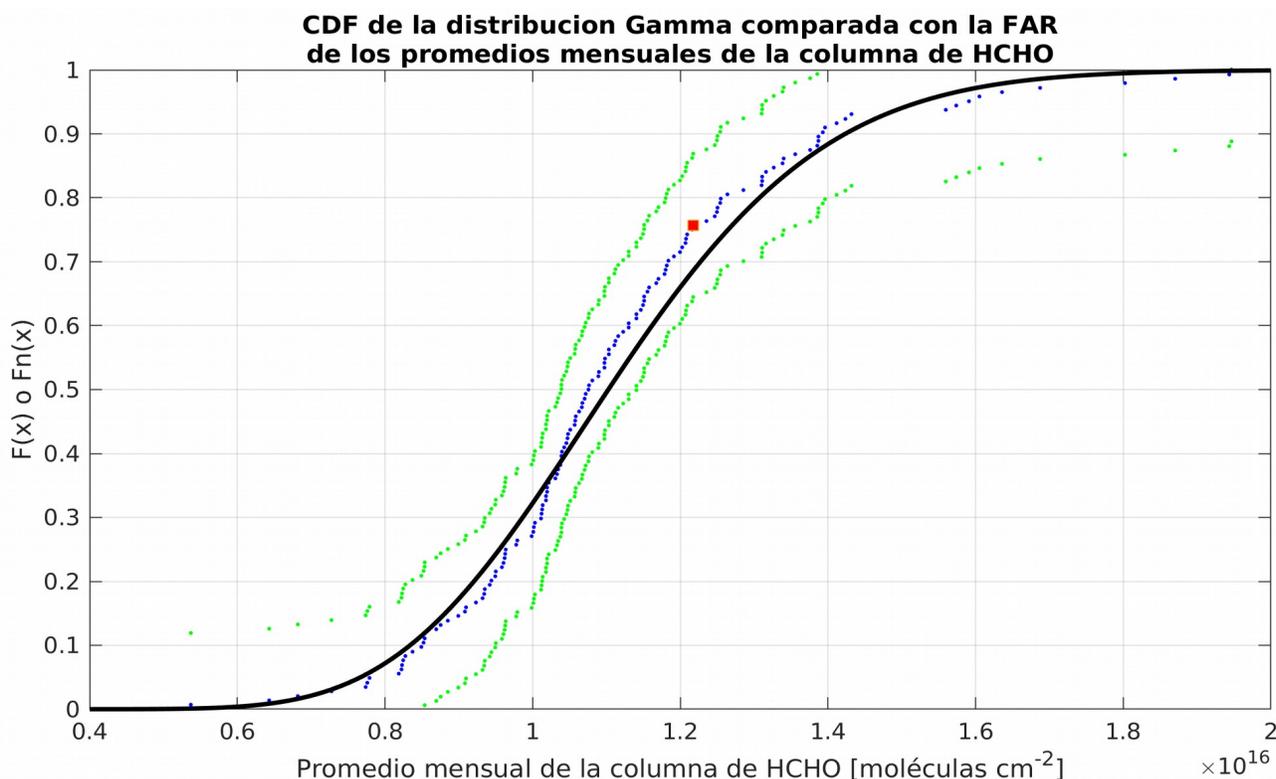


Figura 4.5. Aplicación del test de Lilliefors a los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región de la Ciudad de México en el periodo 2005-2016. La línea sólida representa la CDF teórica (distribución Gamma) y los puntos azules la FAR empírica. La máxima diferencia entre la CDF teórica y la FAR empírica se indica mediante el cuadrado rojo. Los puntos verdes cubren los límites del intervalo de confianza al 95% para la CDF verdadera de la cual provienen los datos.

Con base en el cuadrado rojo de la Figura 4.5, se obtuvo un valor $D_n = 0.0707$, el valor crítico de la prueba de Lilliefors (Wilks, 2011) = 0.0738 (valor mínimo para rechazar H_0), por lo que no se rechaza H_0 con nivel de confianza del 95%.

Por lo tanto, los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región de la Ciudad de México en el periodo 2005-2016 se ajustaron a una distribución Gamma con nivel de confianza del 95%.

Además, la prueba de Lilliefors también se aplicó para observar si la distribución de los datos seguía un comportamiento Normal a pesar de que el grado de asimetría de la distribución empírica fue alto. En este caso las hipótesis fueron:

H_0 : Los datos se obtuvieron de una población con distribución Normal.

H_1 : Los datos no se obtuvieron de una población con distribución Normal.

Se obtuvo un valor $D_n = 0.0963$, el valor crítico fue nuevamente 0.0738 (Wilks, 2011), por lo que se rechaza H_0 con nivel de confianza del 95%. Los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región de la Ciudad de México en el periodo 2005-2016 no se ajustaron a una distribución Normal.

También, se aplicó la prueba de Shapiro-Wilks para evaluar la Normalidad de la distribución. Se obtuvieron $W = 0.9399$ y valor $p < 0.0001$, por lo que se rechaza H_0 con nivel de confianza del 95%. Los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región de la Ciudad de México en el periodo 2005-2016 no se ajustaron a una distribución Normal.

Así, en la Región de la Ciudad de México, los promedios mensuales de la columna de HCHO en el periodo 2005-2016 se ajustaron a una distribución Gamma, pero no a una distribución Normal.

La autocorrelación temporal o correlación serial se refiere a la correlación de una variable consigo misma en diferentes tiempos (las observaciones de la serie se desplazan cierto(s) intervalo(s) de tiempo). La colección de autocorrelaciones calculadas para varios retardos (k), se denomina la función de autocorrelación y proporciona información importante, como si un proceso es o no aleatorio, nos dice qué tan rápido cambia en el tiempo y también permite visualizar si tiene una componente periódica y cuál puede ser la frecuencia esperada (Wilks, 2011).

La Figura 4.6 muestra la función de autocorrelación, hasta el retardo 48, de los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región de la Ciudad de México. Se observa que no existe correlación con ninguno de los retardos, excepto con el retardo 24, cuya correlación es positiva, aunque débil. No se observan componentes periódicas.

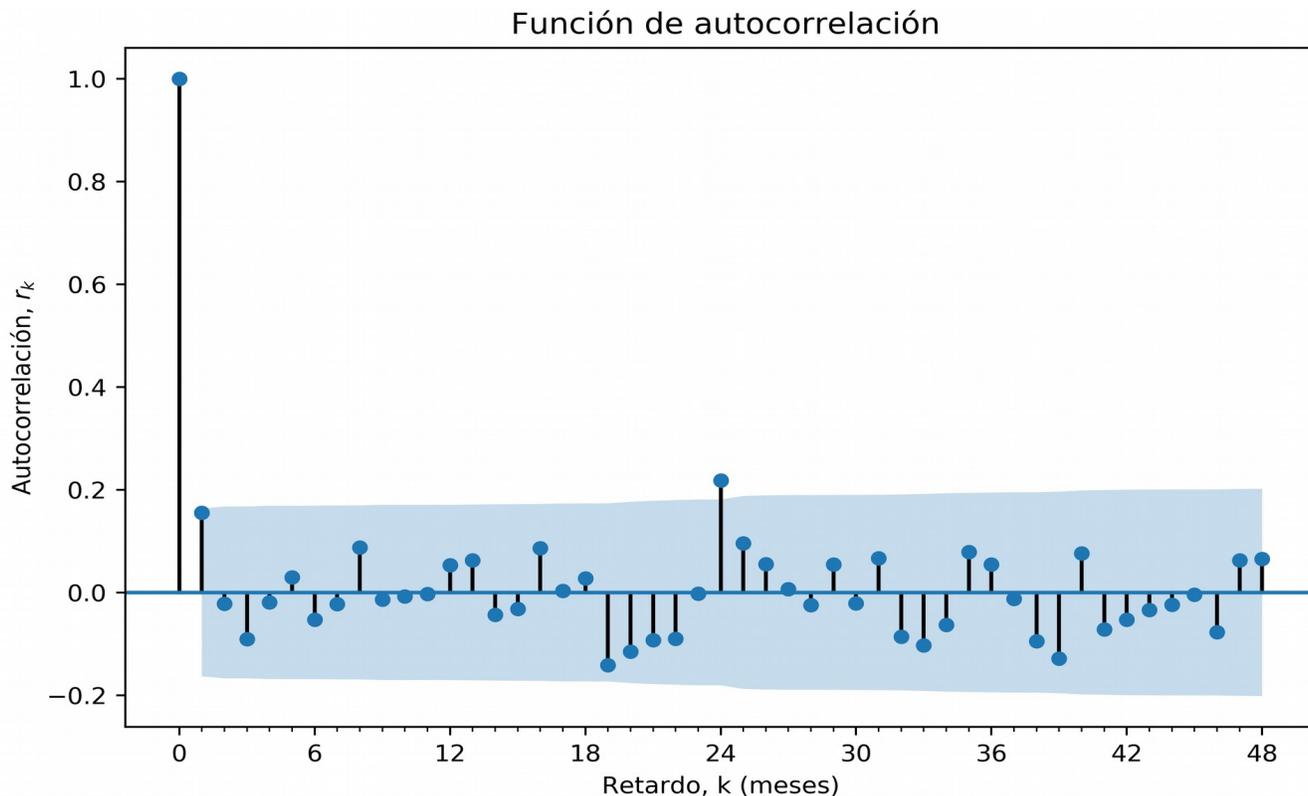


Figura 4.6. Función de autocorrelación de los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región de la Ciudad de México. La región azul indica el intervalo de confianza al 95% en la cual no hay correlación.

Una serie es estacional cuando es posible observar un patrón sistemático que se repite de manera periódica. Si una serie tiene un componente estacional, es fácil detectarlo en un gráfico de descomposición estacional (en este caso mensual), en el cual se presentan los valores promedio de las observaciones pertenecientes al mismo mes. En este tipo de gráfico, además, es posible observar los meses en los cuales se presentan los mayores valores de la variable de estudio, así como valores mínimos o máximos de la serie.

La Figura 4.7 muestra el gráfico de descomposición estacional de los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región de la Ciudad de México en el periodo de estudio. La Tabla 4.2 muestra los datos mediante los cuales se generó la Figura 4.7, para un mejor entendimiento de la misma. El promedio para abril fue 1.32×10^{16} moléculas cm^{-2} , mientras que para noviembre fue 0.98×10^{16} moléculas cm^{-2} . En el mismo gráfico (y tabla) también se observa que en 2013 se presentaron dos valores muy altos de columna en abril (1.95×10^{16} moléculas cm^{-2}) y septiembre (1.95×10^{16} moléculas cm^{-2}), mientras que en diciembre de 2016 se presentó el valor más bajo de toda la serie de datos (0.54×10^{16} moléculas cm^{-2}). En general, durante abril, septiembre, marzo y mayo presentaron los promedios más elevados.

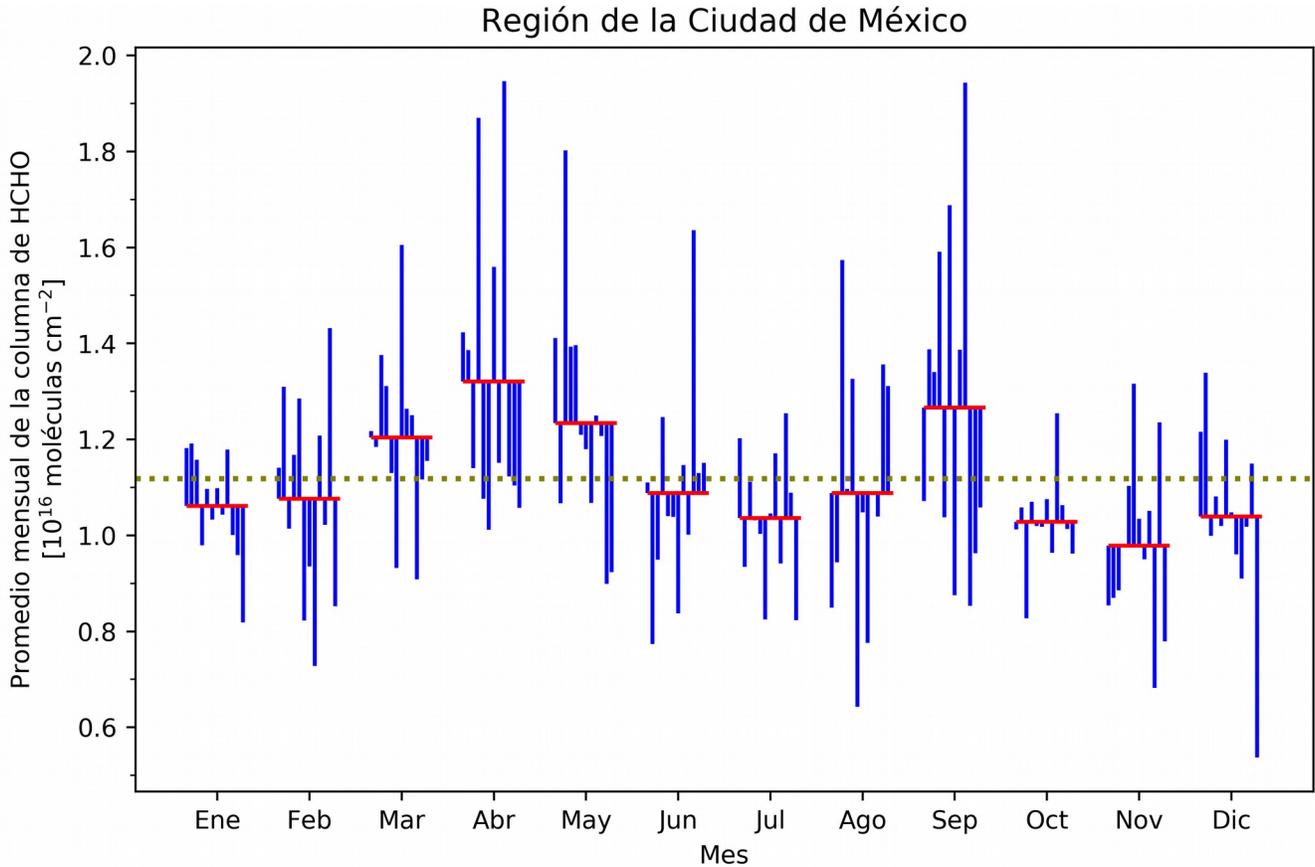


Figura 4.7. Descomposición estacional de los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región de la Ciudad de México. Las barras verticales azules corresponden al promedio mensual de la columna de HCHO en cada año del periodo 2005-2016. Las barras horizontales rojas representan el valor promedio de las observaciones pertenecientes al mismo mes durante el periodo estudiado. Se muestra también el promedio de toda la serie de tiempo (línea punteada olivo).

Tabla 4.2. Promedios mensuales de la columna de HCHO y promedio de las columnas pertenecientes al mismo mes en el periodo 2005-2016 en la Región de la Ciudad de México. Se resaltan algunos valores que se mencionan en el texto. Los meses se abrevian con sus tres primeras letras.

Mes	Promedio mensual de la columna de HCHO (10^{16} moléculas cm^{-2})												Promedio de las columnas pertenecientes al mismo mes (10^{16} moléculas cm^{-2})
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	
Ene	1.18	1.19	1.16	0.98	1.10	1.03	1.10	1.04	1.18	1.00	0.96	0.82	1.06
Feb	1.14	1.31	1.01	1.17	1.29	0.82	0.94	0.73	1.20	1.02	1.43	0.85	1.08
Mar	1.22	1.18	1.37	1.31	1.13	0.93	1.61	1.26	1.25	0.91	1.11	1.15	1.20
Abr	1.42	1.38	1.14	1.87	1.08	1.01	1.56	1.15	1.95	1.12	1.10	1.06	1.32
May	1.41	1.07	1.80	1.39	1.40	1.20	1.18	1.06	1.25	1.21	0.90	0.92	1.23
Jun	1.11	0.77	0.95	1.25	1.04	1.04	0.84	1.15	1.00	1.64	1.13	1.15	1.09
Jul	1.20	0.93	1.11	1.03	1.00	0.82	1.05	1.17	0.94	1.25	1.09	0.82	1.04
Ago	0.85	0.94	1.57	1.10	1.33	0.64	1.05	0.77	1.09	1.04	1.35	1.31	1.09
Sep	1.07	1.39	1.34	1.59	1.04	1.69	0.88	1.39	1.94	0.85	0.96	1.06	1.27
Oct	1.01	1.06	0.83	1.07	1.02	1.02	1.08	0.96	1.25	1.06	1.01	0.96	1.03
Nov	0.85	0.87	0.89	0.98	1.10	1.32	1.03	0.95	1.05	0.68	1.24	0.78	0.98
Dic	1.22	1.34	1.00	1.08	1.02	1.20	1.04	0.96	0.91	1.02	1.15	0.54	1.04

4.1.2 Región del Estado de Oaxaca

La Figura 4.8 muestra el histograma de los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región del Estado de Oaxaca en el periodo de estudio. Se observa una distribución asimétrica con sesgo positivo. La Tabla 4.3 muestra algunos parámetros relevantes de la distribución, en la cual el coeficiente de asimetría es de 0.9548, confirmando que los datos no se distribuyen de manera uniforme alrededor de la media. El hecho de que el histograma se encuentre sesgado a la derecha se atribuye a que en determinados meses del año (principalmente mayo), la columna tiende a ser muy abundante (Figura 4.12). Asimismo, el histograma muestra distribución unimodal, cuyo intervalo modal se sitúa entre 0.8×10^{16} moléculas cm^{-2} y 0.9×10^{16} moléculas cm^{-2} . El valor promedio de la distribución, 0.87×10^{16} moléculas cm^{-2} , es muy cercano al valor de la mediana, 0.86×10^{16} moléculas cm^{-2} .

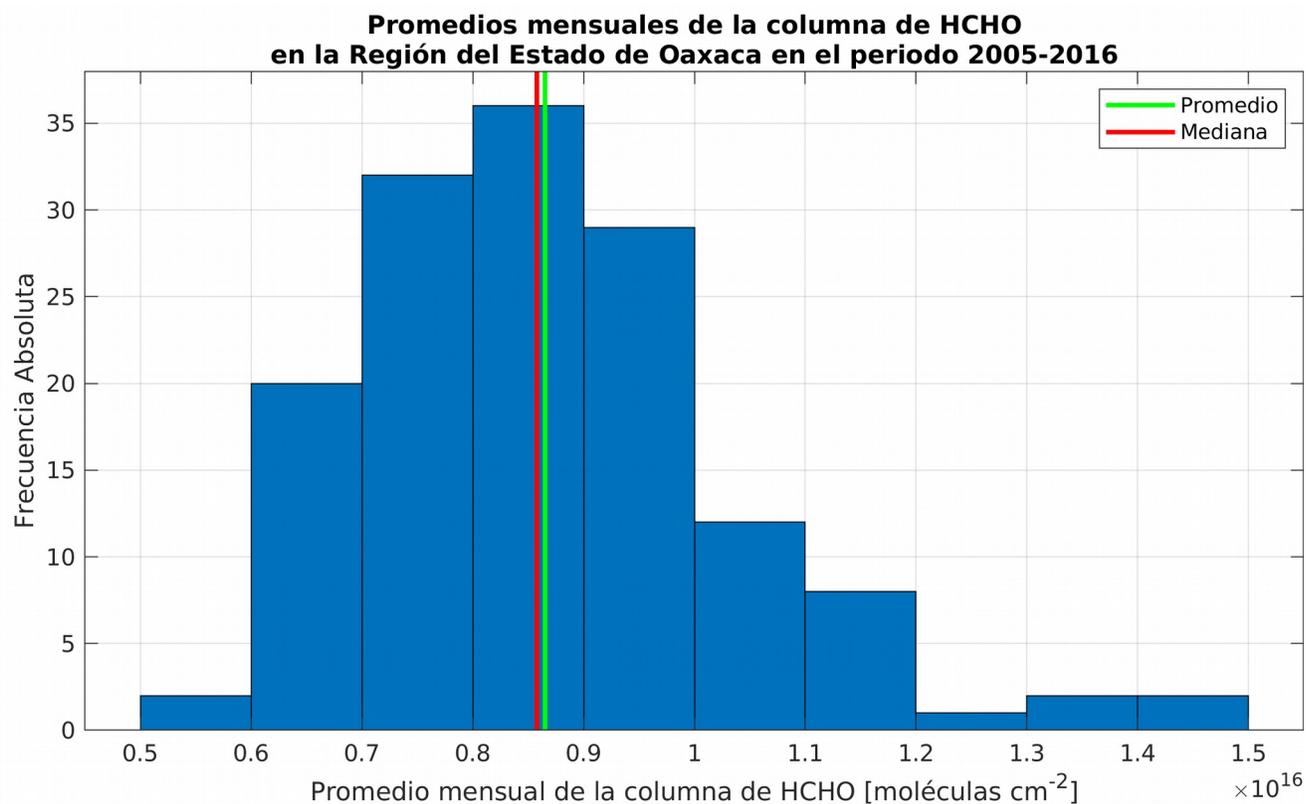


Figura 4.8. Histograma de los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región del Estado de Oaxaca en el periodo 2005-2016. Se muestran asimismo los estadísticos promedio y mediana.

Tabla 4.3. Estadísticos de la distribución de los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región del Estado de Oaxaca en el periodo 2005-2016.

Promedio	0.87×10^{16} moléculas cm^{-2}
Mediana	0.86×10^{16} moléculas cm^{-2}
Intervalo modal	0.8×10^{16} moléculas cm^{-2} - 0.9×10^{16} moléculas cm^{-2}
Máximo	1.46×10^{16} moléculas cm^{-2}
Mínimo	0.52×10^{15} moléculas cm^{-2}
Desviación estándar	0.17×10^{16} moléculas cm^{-2}
Coeficiente de asimetría (Fisher)	0.9548

Nuevamente, con base en la asimetría y el sesgo a la derecha de la distribución de los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región del Estado de Oaxaca, se pensó que se le podría ajustar una distribución Gamma. La Figura 4.9 muestra el ajuste cualitativo de dicha distribución al histograma.

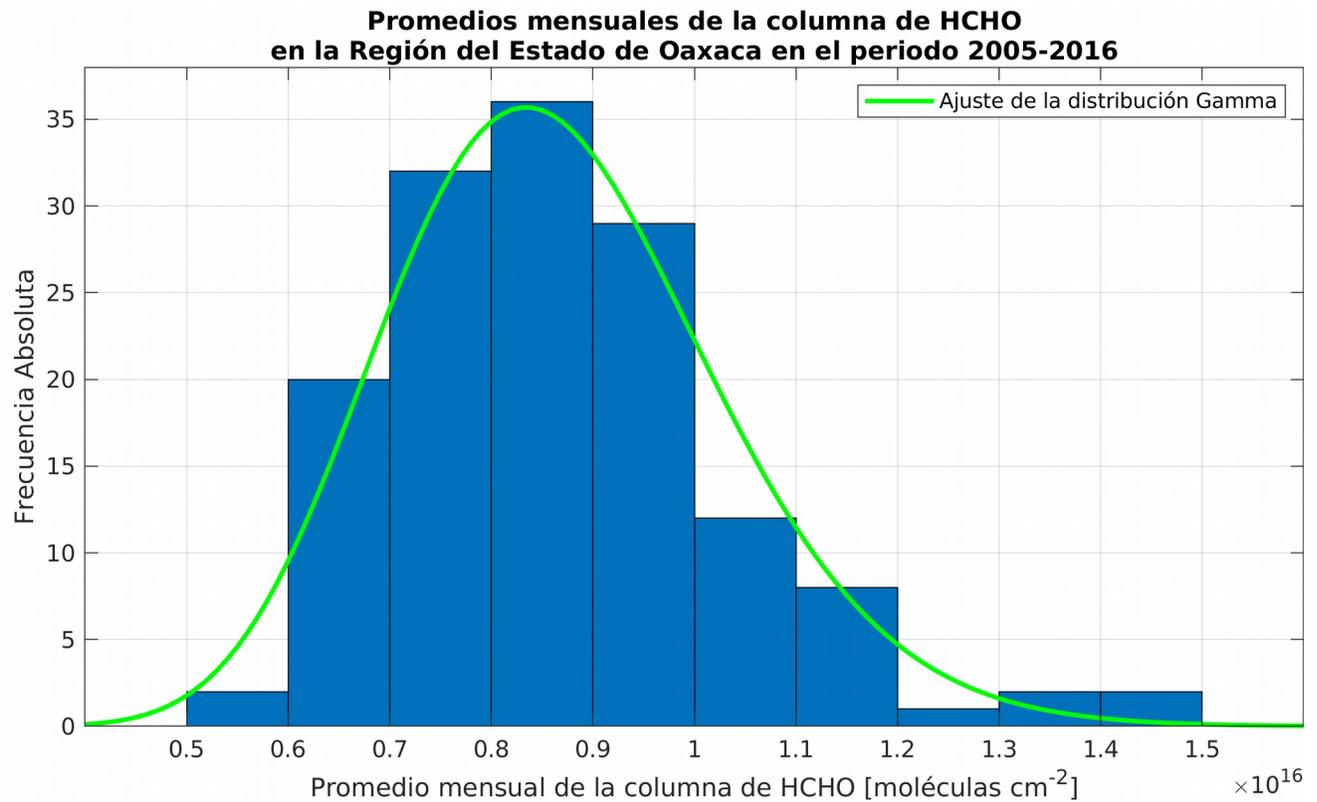


Figura 4.9. Ajuste cualitativo de una distribución Gamma al histograma de los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región del Estado de Oaxaca en el periodo 2005-2016.

Para contrastar si realmente los promedios mensuales de la columna de HCHO se ajustan a una distribución Gamma, se llevó a cabo nuevamente la prueba de Lilliefors:

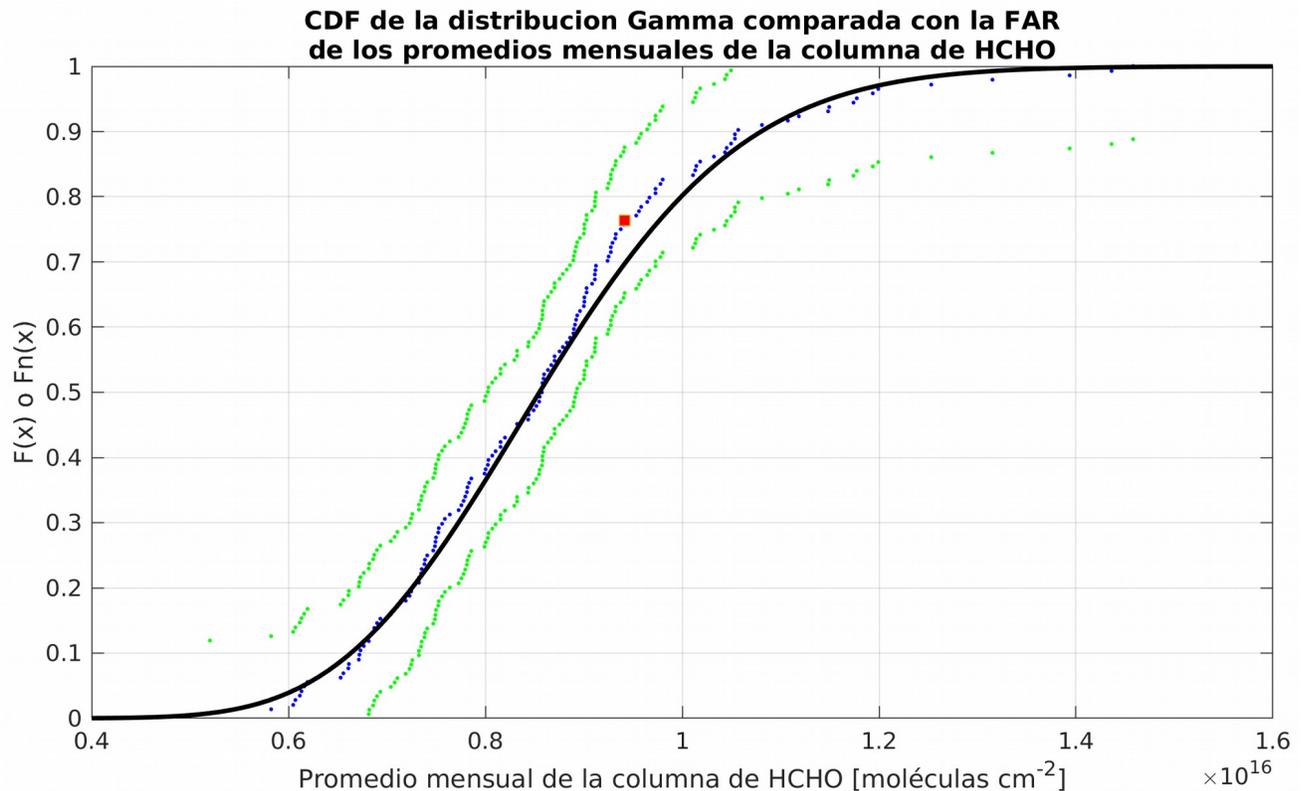


Figura 4.10. Aplicación del test de Lilliefors a los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región del Estado de Oaxaca en el periodo 2005-2016. La línea sólida representa la CDF teórica (distribución Gamma) y los puntos azules la FAR empírica. La máxima diferencia entre la CDF teórica y la FAR empírica se indica mediante el cuadrado rojo. Los puntos verdes cubren los límites del intervalo de confianza al 95% para la CDF verdadera de la cual provienen los datos.

Con base en el cuadrado rojo de la Figura 4.10, se obtuvo un valor $D_n = 0.0666$, el valor crítico de la prueba de Lilliefors (Wilks, 2011) = 0.0738, por lo que no se rechaza H_0 con nivel de confianza del 95%

Por lo tanto, los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región del Estado de Oaxaca en el periodo 2005-2016 se ajustaron a una distribución Gamma con nivel de confianza del 95%.

Además, la prueba de Lilliefors también se aplicó para observar si la distribución de los datos seguía un comportamiento Normal a pesar de que el grado de asimetría de la distribución empírica fue alto. Se obtuvo un valor $D_n = 0.0902$, el valor crítico de la prueba fue nuevamente 0.0738 (Wilks, 2011), por lo que se rechaza H_0 con nivel de confianza del 95%. Los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región del Estado de Oaxaca en el periodo 2005-2016 no se ajustaron a una distribución Normal.

También, se aplicó la prueba de Shapiro-Wilks para evaluar la Normalidad de la distribución. Se obtuvieron $W = 0.9478$ y valor $p < 0.0001$, por lo que se rechaza H_0 con nivel de confianza del 95%.

Los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región del Estado de Oaxaca en el periodo 2005-2016 no se ajustaron a una distribución Normal.

Así, en la Región del Estado de Oaxaca, los promedios mensuales de la columna de HCHO en el periodo 2005-2016 se ajustaron a una distribución Gamma, pero no a una distribución Normal.

La Figura 4.11 muestra la función de autocorrelación, hasta el retardo 48, de los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región del Estado de Oaxaca. Se observa que la serie muestra estacionalidad, con un periodo estacional de 12 meses (periodicidad anual), ya que los mayores coeficientes de autocorrelación se presentaron en los múltiplos de 12. También se observa correlación positiva con los retardos 1 y 2. Se presentó correlación negativa con los retardos 6 y 18. Una correlación negativa representa que un incremento en el retardo 6 conllevará a un decremento en la observación actual y viceversa. Debido a que en esta región de estudio se observa un patrón definido y correlaciones en diferentes retardos, los valores del promedio mensual de la columna de HCHO no son independientes entre sí, ya que observaciones pasadas influyen en valores futuros.

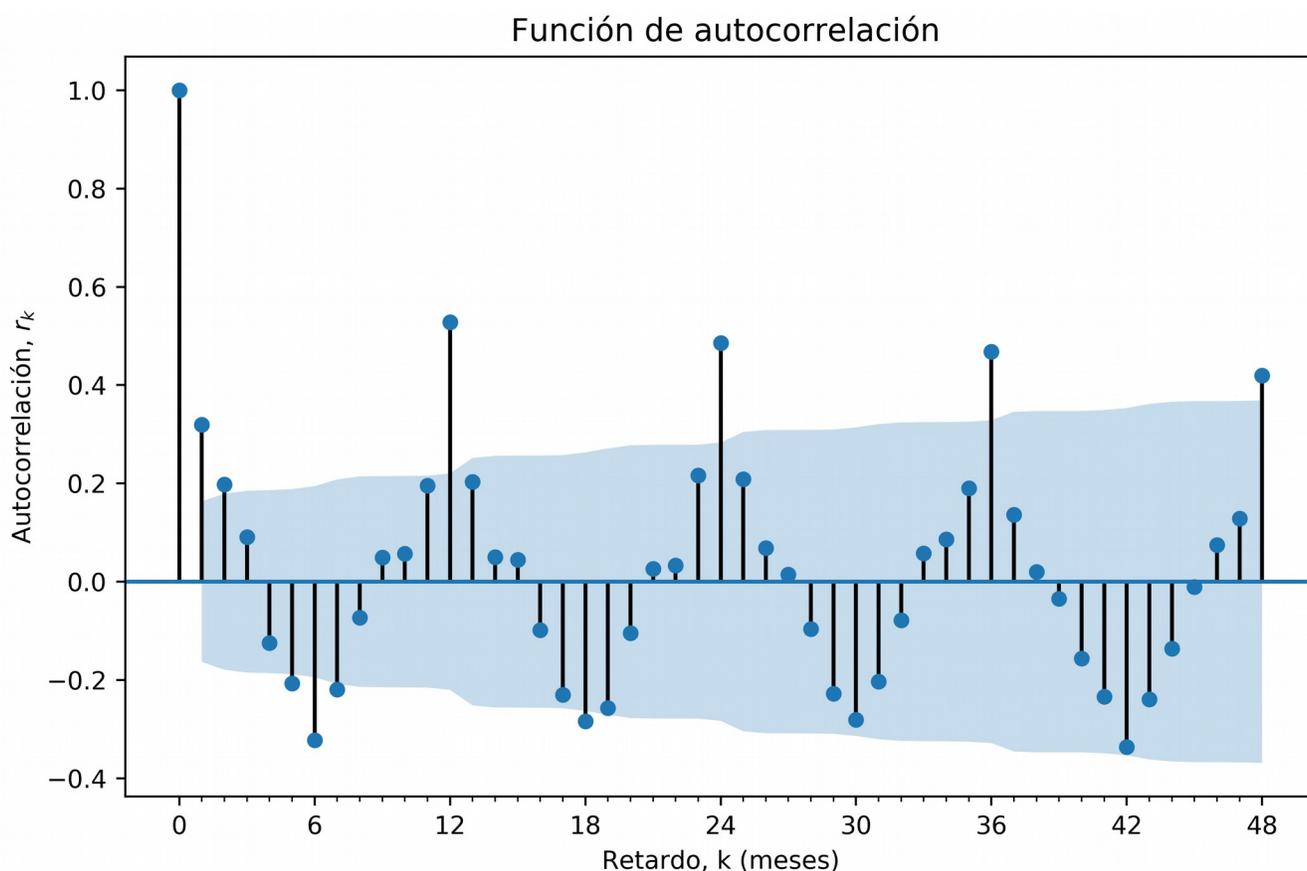


Figura 4.11. Función de autocorrelación de los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región del Estado de Oaxaca. La región azul indica el intervalo de confianza al 95% en la cual no hay correlación.

La Figura 4.12 muestra el gráfico de descomposición estacional de los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región del Estado de Oaxaca en el periodo de estudio. En la Tabla 4.4 se muestran los datos mediante los cuales se generó la Figura 4.12, para un mejor entendimiento de la misma. El promedio para mayo fue 1.24×10^{16} moléculas cm^{-2} , mientras que en octubre fue 0.71×10^{16} moléculas cm^{-2} . En el mismo gráfico también se observa que durante mayo se presentaron los mayores valores de columna (excepto en mayo de 2014, en el cual el valor de columna fue 0.95×10^{16} moléculas cm^{-2}), mientras que el valor mínimo se presentó en noviembre de 2012 (0.52×10^{16} moléculas cm^{-2}). En esta región de estudio, mayo fue el mes de mayores valores de columna de HCHO.

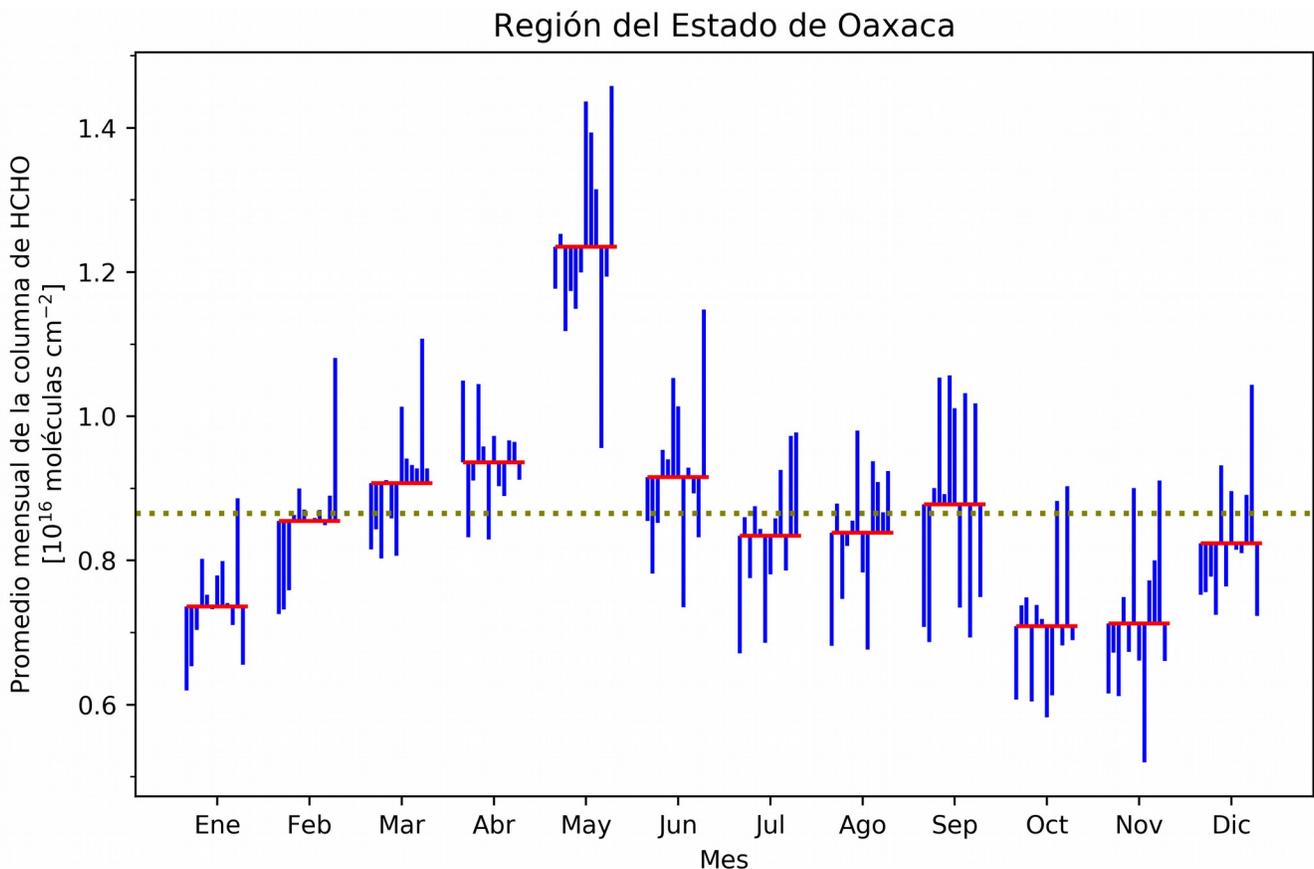


Figura 4.12. Descomposición estacional de los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región del Estado de Oaxaca. Las barras verticales azules corresponden al promedio mensual de la columna de HCHO en cada año del periodo 2005-2016. Las barras horizontales rojas representan el valor promedio de las observaciones pertenecientes al mismo mes durante el periodo estudiado. Se muestra también el promedio de toda la serie de tiempo (línea punteada olivo).

Tabla 4.4. Promedios mensuales de la columna de HCHO y promedio de las columnas pertenecientes al mismo mes en el periodo 2005-2016 en la Región del Estado de Oaxaca. Se resaltan algunos valores que se mencionan en el texto. Los meses se abrevian con sus tres primeras letras.

Mes	Promedio mensual de la columna de HCHO (10^{16} moléculas cm^{-2})												Promedio de las columnas pertenecientes al mismo mes (10^{16} moléculas cm^{-2})
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	
Ene	0.62	0.65	0.70	0.80	0.75	0.73	0.78	0.80	0.74	0.71	0.89	0.65	0.74
Feb	0.72	0.73	0.76	0.86	0.90	0.87	0.86	0.86	0.87	0.85	0.89	1.08	0.85
Mar	0.82	0.84	0.80	0.91	0.86	0.81	1.01	0.94	0.93	0.93	1.11	0.93	0.91
Abr	1.05	0.83	0.91	1.04	0.96	0.83	0.97	0.90	0.89	0.97	0.96	0.91	0.94
May	1.18	1.25	1.12	1.17	1.15	1.20	1.44	1.40	1.32	0.95	1.19	1.46	1.24
Jun	0.85	0.78	0.85	0.95	0.94	1.05	1.01	0.73	0.93	0.89	0.83	1.15	0.92
Jul	0.67	0.86	0.78	0.88	0.84	0.68	0.78	0.86	0.93	0.79	0.97	0.98	0.83
Ago	0.68	0.88	0.75	0.82	0.85	0.98	0.78	0.68	0.94	0.91	0.87	0.92	0.84
Sep	0.71	0.69	0.90	1.05	0.89	1.06	1.01	0.73	1.03	0.69	1.02	0.75	0.88
Oct	0.61	0.74	0.75	0.60	0.74	0.72	0.58	0.61	0.88	0.68	0.90	0.69	0.71
Nov	0.62	0.67	0.61	0.75	0.67	0.90	0.66	0.52	0.77	0.80	0.91	0.66	0.71
Dic	0.75	0.75	0.78	0.72	0.93	0.76	0.90	0.81	0.81	0.89	1.04	0.72	0.82

4.2 Incendios detectados con MODIS y el inventario de emisiones GFED4s

4.2.1 Número de incendios

La Figura 4.13 presenta el mapa con el número de incendios acumulados durante el periodo de estudio en la República Mexicana, asimismo se hizo un acercamiento a las zonas de estudio. A lo largo del país se observan varios estados con una gran cantidad de incendios como Nayarit, Jalisco, Colima, Michoacán, Guerrero, Oaxaca, Chiapas, Veracruz, Tabasco, Campeche y Yucatán, además de un cluster de incendios en el centro de México (Korontzi et al., 2006). En la Región de la Ciudad de México, los incendios se concentran al norte de la región, mientras que en la Región del Estado de Oaxaca abundan los incendios al oeste, suroeste y noreste de la misma.

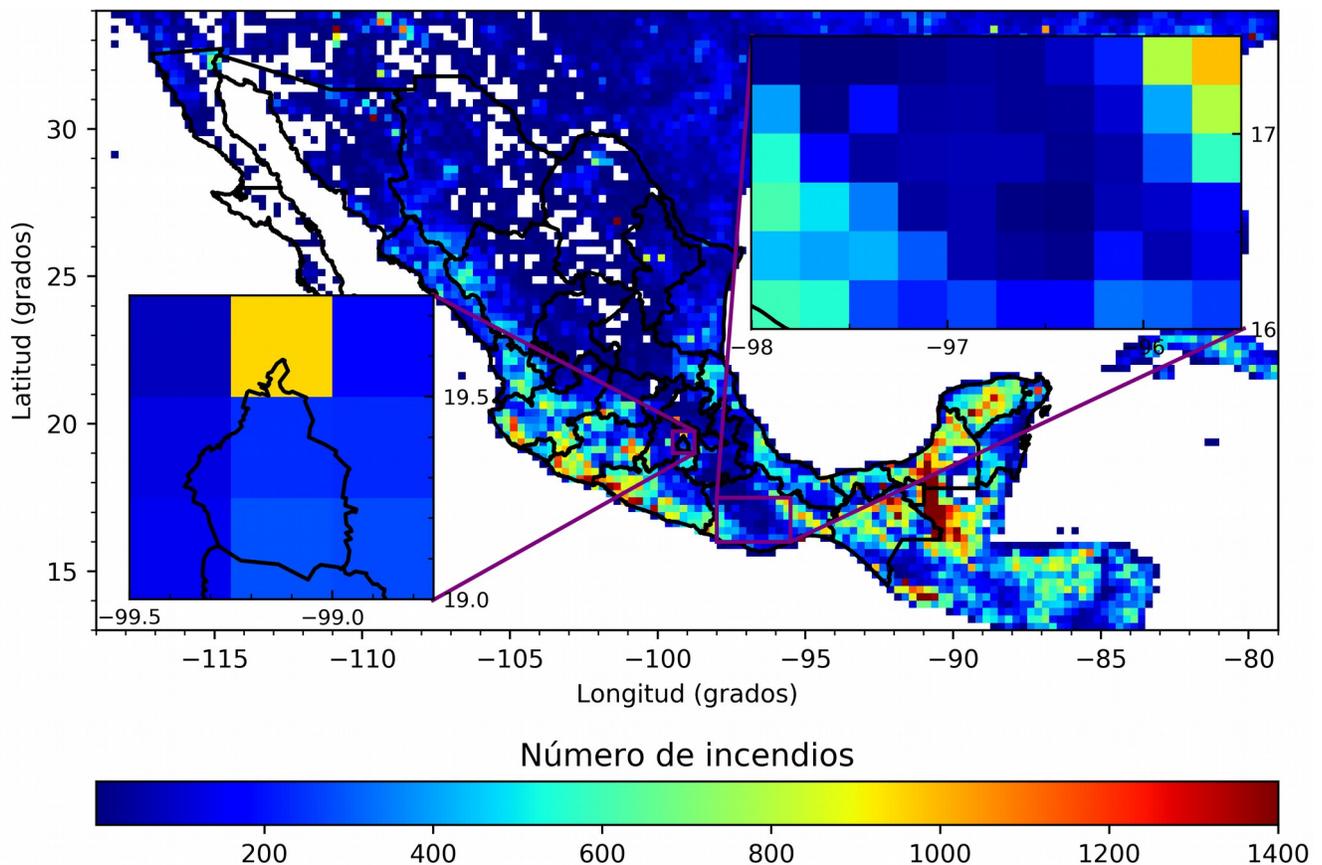


Figura 4.13. Número de incendios acumulados, detectados mediante los instrumentos MODIS-Terra y MODIS-Aqua, a lo largo de la República Mexicana en el periodo 2005-2016. Se muestra también un acercamiento a las zonas de estudio, la Región de la Ciudad de México (izquierda) y la Región del Estado de Oaxaca (derecha). La resolución del mapa es de $0.25^\circ \times 0.25^\circ$.

La Figura 4.14 muestra los meses de máxima actividad de incendios a lo largo de la República Mexicana en el periodo 2005-2016, enfatizando las dos regiones de estudio. En el centro del país predominaron enero, febrero, marzo y abril. En la Región de la Ciudad de México la mayor actividad se presentó durante marzo. En los estados costeros predominaron abril y mayo. En la Región del estado de Oaxaca hubo celdas cuya mayor actividad se presentó durante febrero, marzo, abril o mayo, aunque en las celdas donde abundaron los incendios (Figura 4.13), predominó mayo. Estos resultados coinciden con Giglio, Csiszar & Justice (2006). Los autores detectaron los incendios con MODIS en el periodo 2000-2005, por lo que la tendencia se ha mantenido desde el 2000 hasta el 2016.

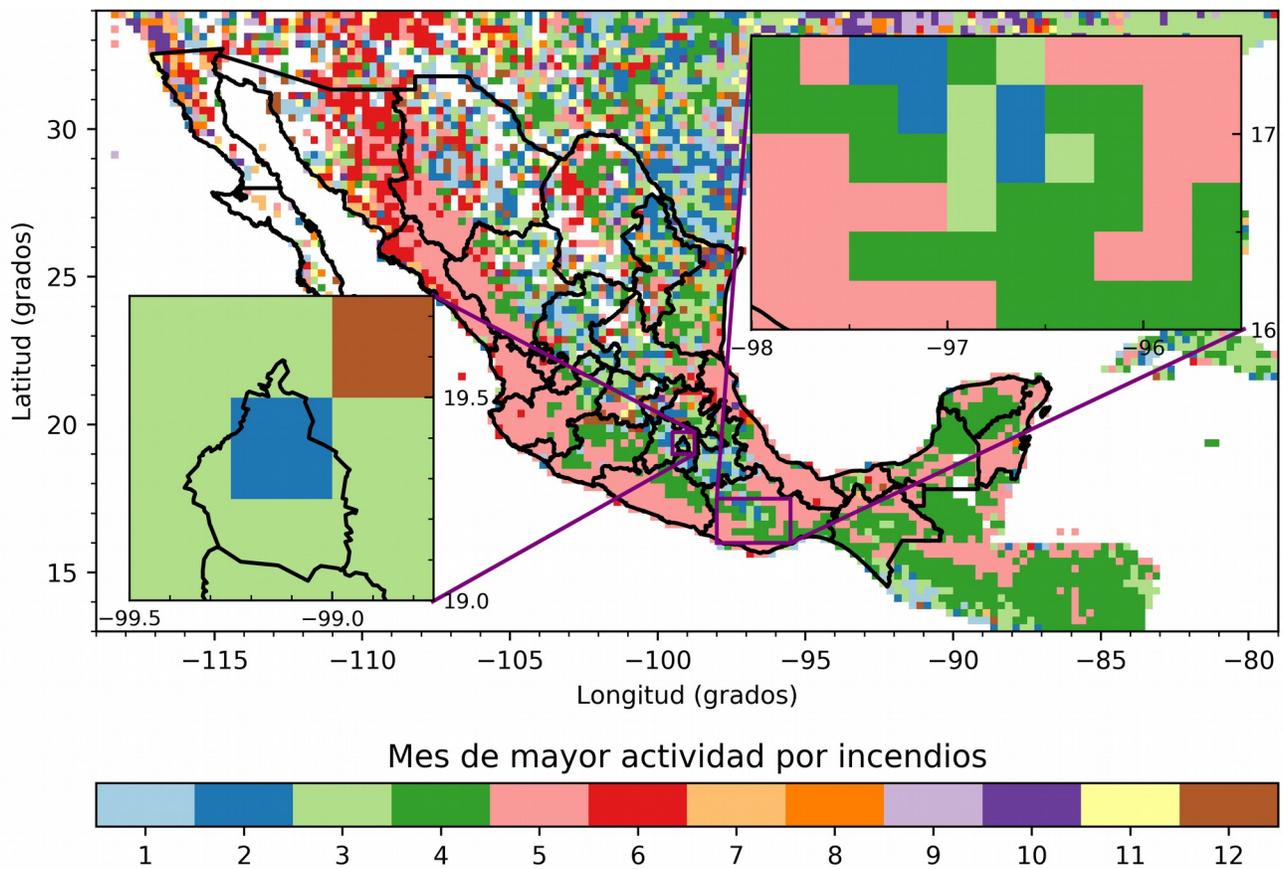


Figura 4.14. Mes en el cual se llevó a cabo el máximo número de incendios a lo largo de la República Mexicana. Este mapa se deriva de los incendios producidos en el periodo 2005-2016 detectados por los instrumentos MODIS-Terra y MODIS-Aqua. El número 1 corresponde a enero y el número 12 a diciembre. Se muestra también un acercamiento a las zonas de estudio, la Región de la Ciudad de México (izquierda) y la Región del Estado de Oaxaca (derecha). La resolución del mapa es de $0.25^\circ \times 0.25^\circ$.

La Figura 4.15 muestra el número de incendios acumulados en cada uno de los 12 meses del año en el periodo 2005-2016 para ambas regiones de estudio. Yokelson et al. (2007) estudiaron la quema de biomasa coexistiendo con áreas urbanas y sugirieron que los incendios tienen influencia significativa en la calidad del aire de la Ciudad de México de marzo a mayo.

En los estados costeros de México se ha reportado que la temporada de incendios debida a la agricultura usualmente inicia alrededor de noviembre, mientras que mayo suele marcar el término de ésta y, antes de que comience la temporada de crecimiento de cultivos que suele abarcar desde julio hasta octubre (Korontzi et al., 2006; NASA, 2013). Los incendios que se presentan en junio en los estados costeros de México se han atribuido a la preparación del suelo para dar inicio a la temporada de crecimiento y al control de plagas y de malezas (Korontzi et al., 2006). Lo anterior coincide con el gráfico de la Figura 4.15 para la Región del Estado de Oaxaca, ya que se observan incendios desde noviembre hasta junio, siendo mayo el de máxima actividad. De julio a octubre se presentó la mínima actividad.

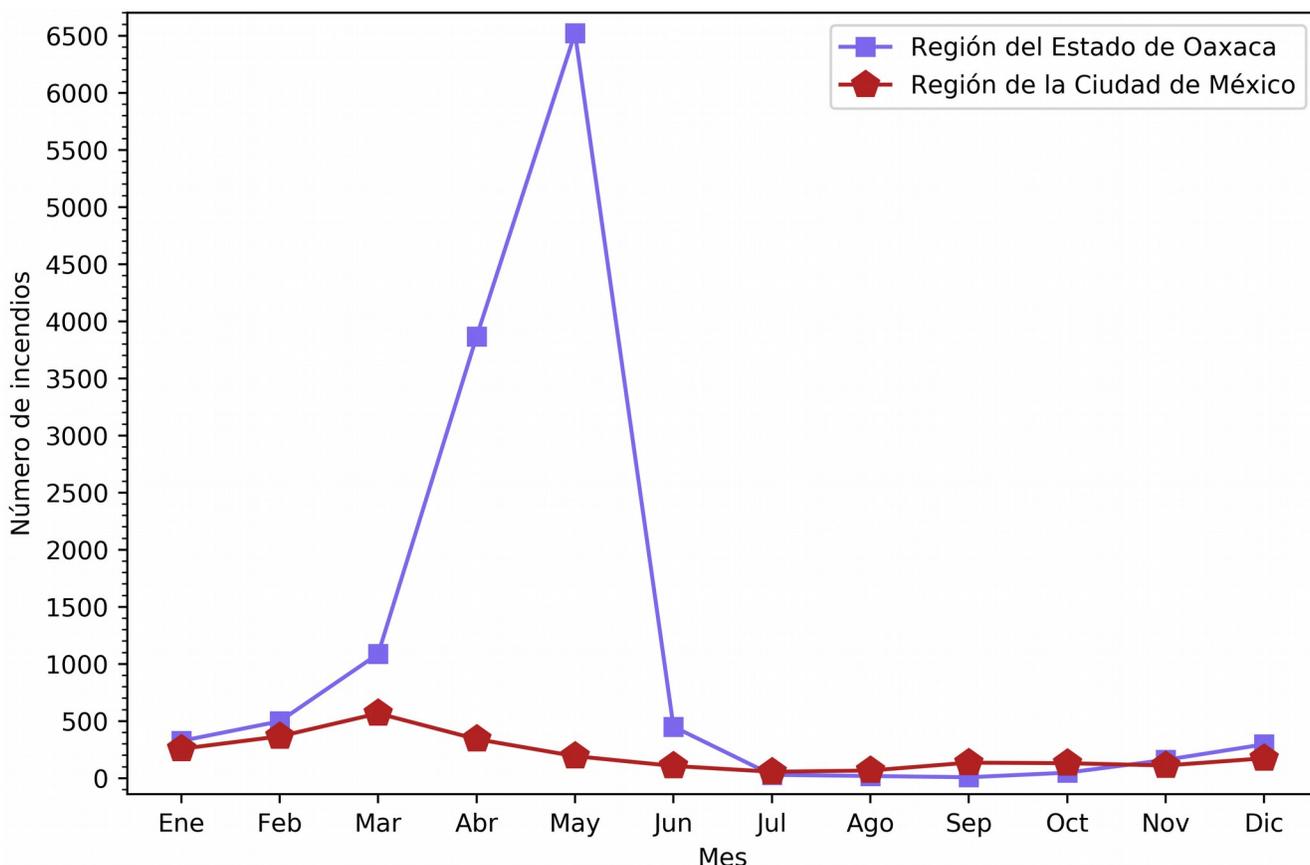


Figura 4.15. Número de incendios acumulados, de acuerdo al mes de ocurrencia, en el periodo 2005-2016 en la Región de la Ciudad de México y en la Región del Estado de Oaxaca.

4.2.2 Inventario de emisiones GFED4s

De acuerdo con los datos del inventario GFED4s, en ambas regiones de estudio existen solamente tres fuentes de las emisiones provenientes de los incendios. Porcentajes de estas fuentes se observan en la Figura 4.16. Los incendios de sabanas, pastizales y matorrales fueron la principal causa de las emisiones en ambas regiones de estudio, aunque también resultaron importantes las quemas de residuos agrícolas. La deforestación y degradación de los bosques tropicales contribuyeron con el menor

porcentaje. En la Región de la Ciudad de México varias hectáreas se dedican a la producción de cultivos, principalmente en las alcaldías de Tlalpan, Milpa Alta, Tláhuac y Xochimilco, en las cuales se produce maíz, nopales, árboles frutales, amaranto y hortalizas; asimismo se lleva a cabo la crianza de animales para autoconsumo local y para venta (FAO, 2015). Por su parte, la Región del Estado de Oaxaca es una zona agropecuaria importante del país, por lo que se llevan a cabo quemas de residuos agrícolas y suelen quemarse pastos para la renovación de pastizales y el control de garrapatas; en ambos casos suelen quemarse áreas no previstas (CEPCO, 2003).

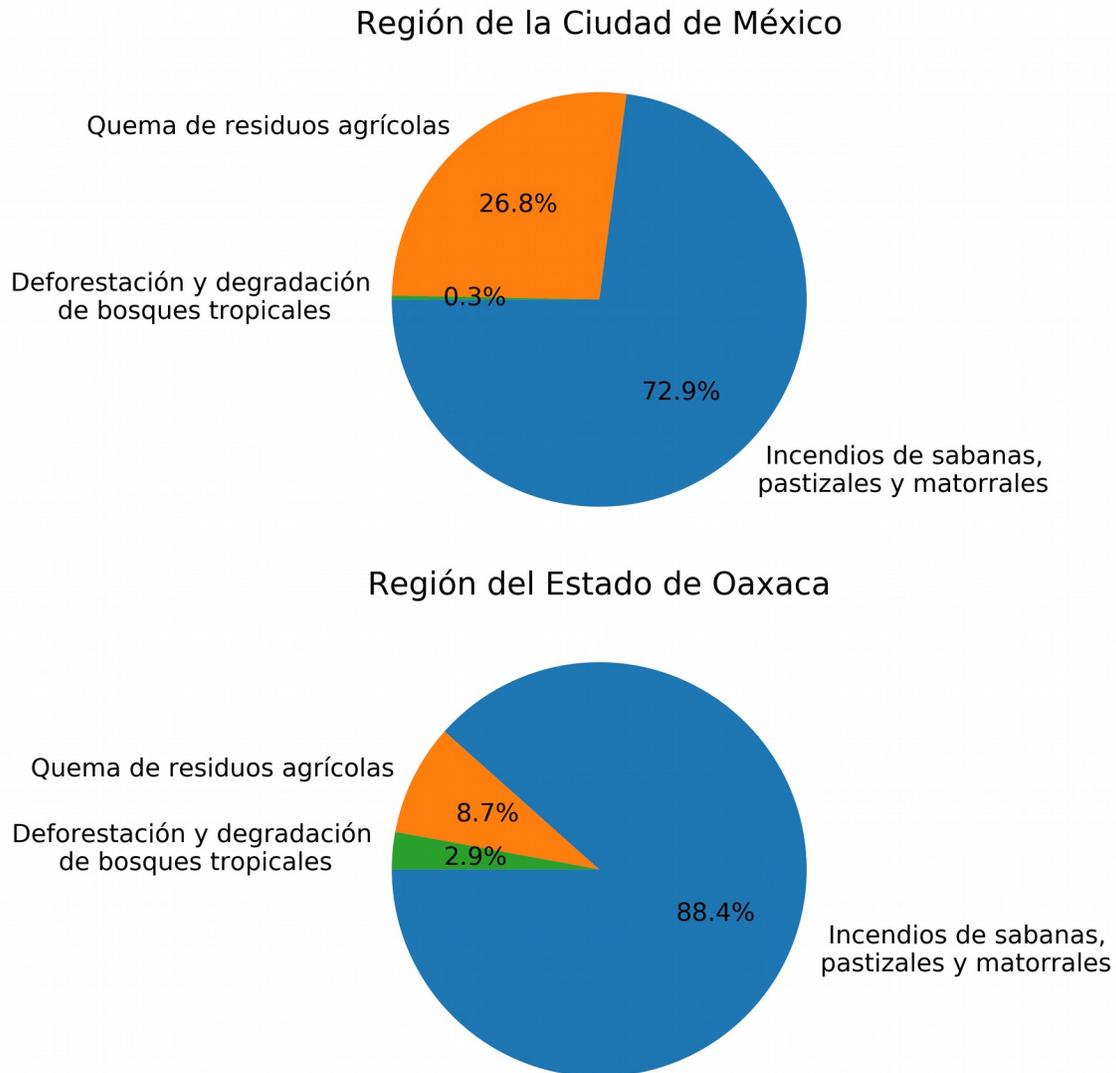


Figura 4.16. Principales causas que dan origen a las emisiones debidas a incendios en la Región de la Ciudad de México y en la Región del Estado de Oaxaca de acuerdo con los datos del inventario de emisiones GFED4s.

La Figura 4.17 muestra cómo varía el flujo de emisión mensual de NO_x promediado de acuerdo al mes de ocurrencia en el periodo 2005-2016 en ambas regiones de estudio. Los NO_x se seleccionaron del inventario GFED4s debido a que en ambas regiones son los que mostraron mayores emisiones tanto en

la Región de la Ciudad de México como en la Región del Estado de Oaxaca y se piensa que podrían contribuir ampliamente en la formación de HCHO. La tendencia del flujo de emisión promedio de los NO_x resultó similar a la que se analizó en la Figura 4.15 con el número de incendios.

Las emisiones de NO_x en la Región del Estado de Oaxaca fueron mayores que en la Región de la Ciudad de México principalmente durante marzo a mayo. Esto se atribuye a diversos factores, el primero de ellos es que el número de incendios en la primera fue mucho mayor que en la segunda, ya que Oaxaca es un estado fuertemente agropecuario que lleva a cabo intensas quemaduras de biomasa debido a la agricultura y a actividades pecuarias (renovación de pastizales). El segundo aspecto a considerar es el área quemada, las Figuras 4.18a y 4.18b muestran los promedios mensuales de fracción quemada en ambas regiones de estudio, en la Región del Estado de Oaxaca se quemaron mayores áreas que en la Región de la Ciudad de México. A las emisiones también contribuye el consumo de combustible (kg C m^{-2} quemado), en la Figura 8 de van der Werf et al. (2017) se muestra este parámetro a nivel global.

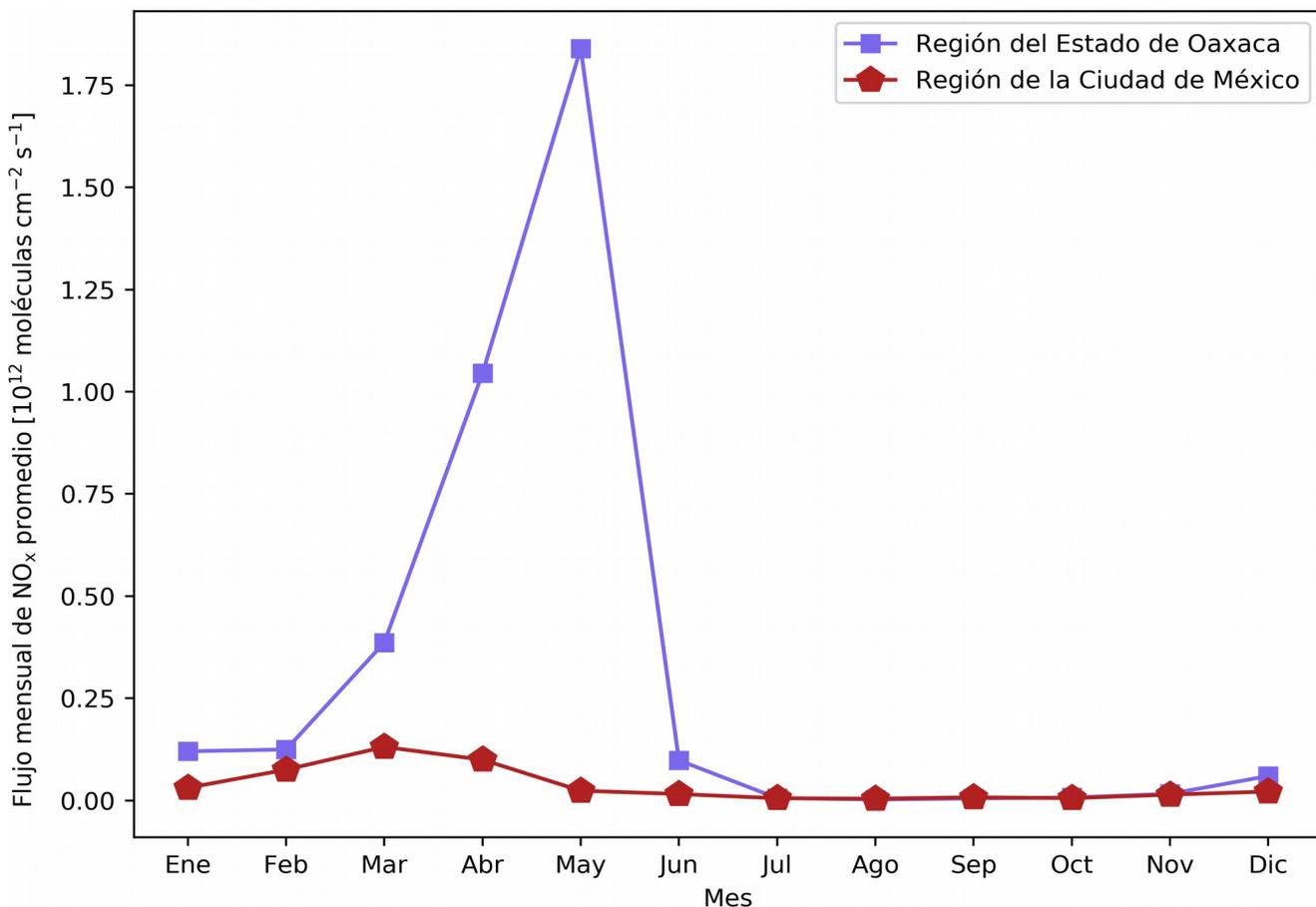


Figura 4.17. Variación del flujo de emisión mensual de NO_x proveniente de incendios promediado de acuerdo al mes de ocurrencia en el periodo 2005-2016 en ambas regiones de estudio.

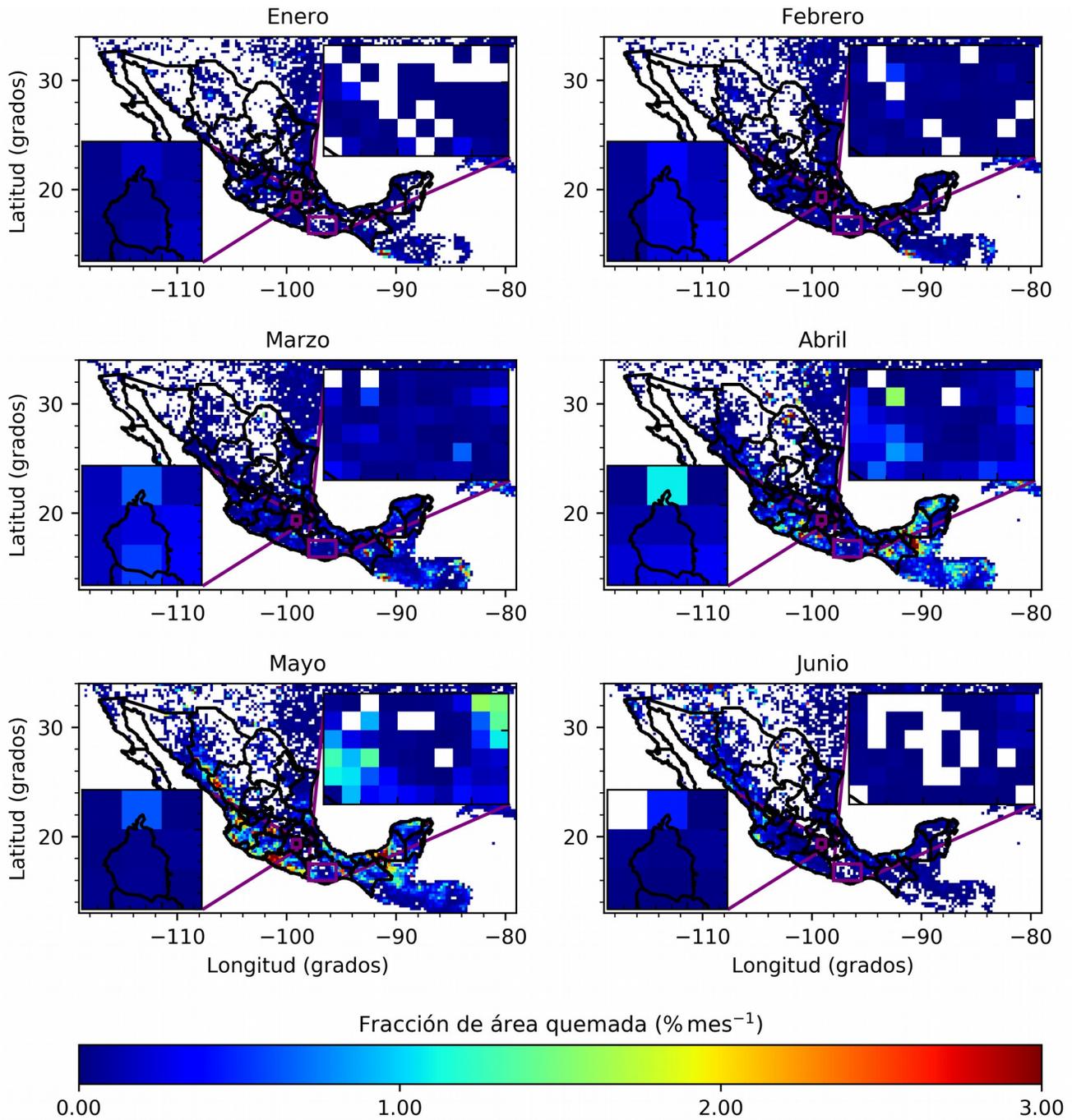


Figura 4.18a. Fracción de área quemada, de acuerdo con el inventario de emisiones GFED4s, a lo largo de la República Mexicana. Las fracciones mostradas corresponden al promedio de los años 2005-2016, según el mes de ocurrencia (enero a junio). Se muestra también un acercamiento a las zonas de estudio, la Región de la Ciudad de México (izquierda) y la Región del Estado de Oaxaca (derecha). La resolución de los mapas es de $0.25^\circ \times 0.25^\circ$.

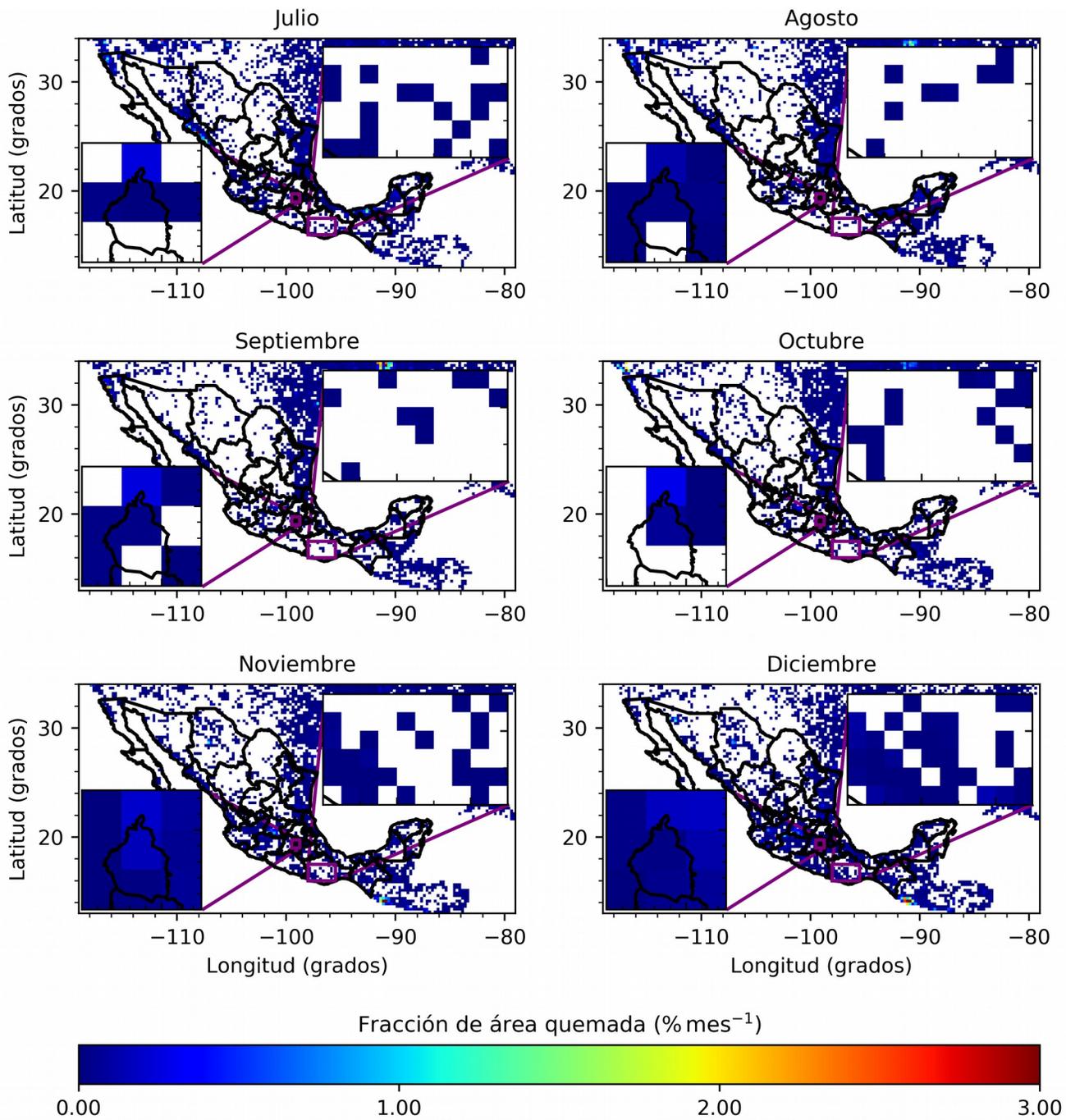


Figura 4.18b. Fracción de área quemada, de acuerdo con el inventario de emisiones GFED4s, a lo largo de la República Mexicana. Las fracciones mostradas corresponden al promedio de los años 2005-2016, según el mes de ocurrencia (julio a diciembre). Se muestra también un acercamiento a las zonas de estudio, la Región de la Ciudad de México (izquierda) y la Región del Estado de Oaxaca (derecha). La resolución de los mapas es de $0.25^\circ \times 0.25^\circ$.

La Figura 4.19 muestra la matriz de dispersión en la Región de la Ciudad de México, de la variable HCHO_{OMI} (a partir de esta sección los promedios mensuales de la columna de HCHO en ambas regiones de estudio se denotarán como HCHO_{OMI}) y de los flujos de emisión mensual de NO_x , C_2H_4 , C_3H_6 y HCHO provenientes de incendios, denominados a partir de esta sección como $\text{NO}_{x_{\text{inc}}}$, $\text{C}_2\text{H}_{4_{\text{inc}}}$, $\text{C}_3\text{H}_{6_{\text{inc}}}$ y HCHO_{inc} , respectivamente. Cada variable de la matriz se presenta con diferentes colores, dado que los flujos de emisión varían a lo largo del año. La selección de los grupos de meses se basó principalmente en las Figuras 4.15 y 4.17. Asimismo, se muestra de otro color el flujo de emisión cuyo valor fue cero, es decir, un mes sin incendios. Existió aglomeración de los flujos de emisión en valores cercanos a cero dado que el rango dinámico de dichos flujos en esta región varía desde no haber emisiones hasta valores en el orden de 10^{11} , es por ello que se observa dicha tendencia. Los mayores valores de los flujos de emisión fueron rojos, por lo que ocurrieron entre febrero y abril.

incendios es muy amplio, se les aplicó la función logaritmo base 10. La nueva matriz de dispersión se presenta en la Figura 4.20.

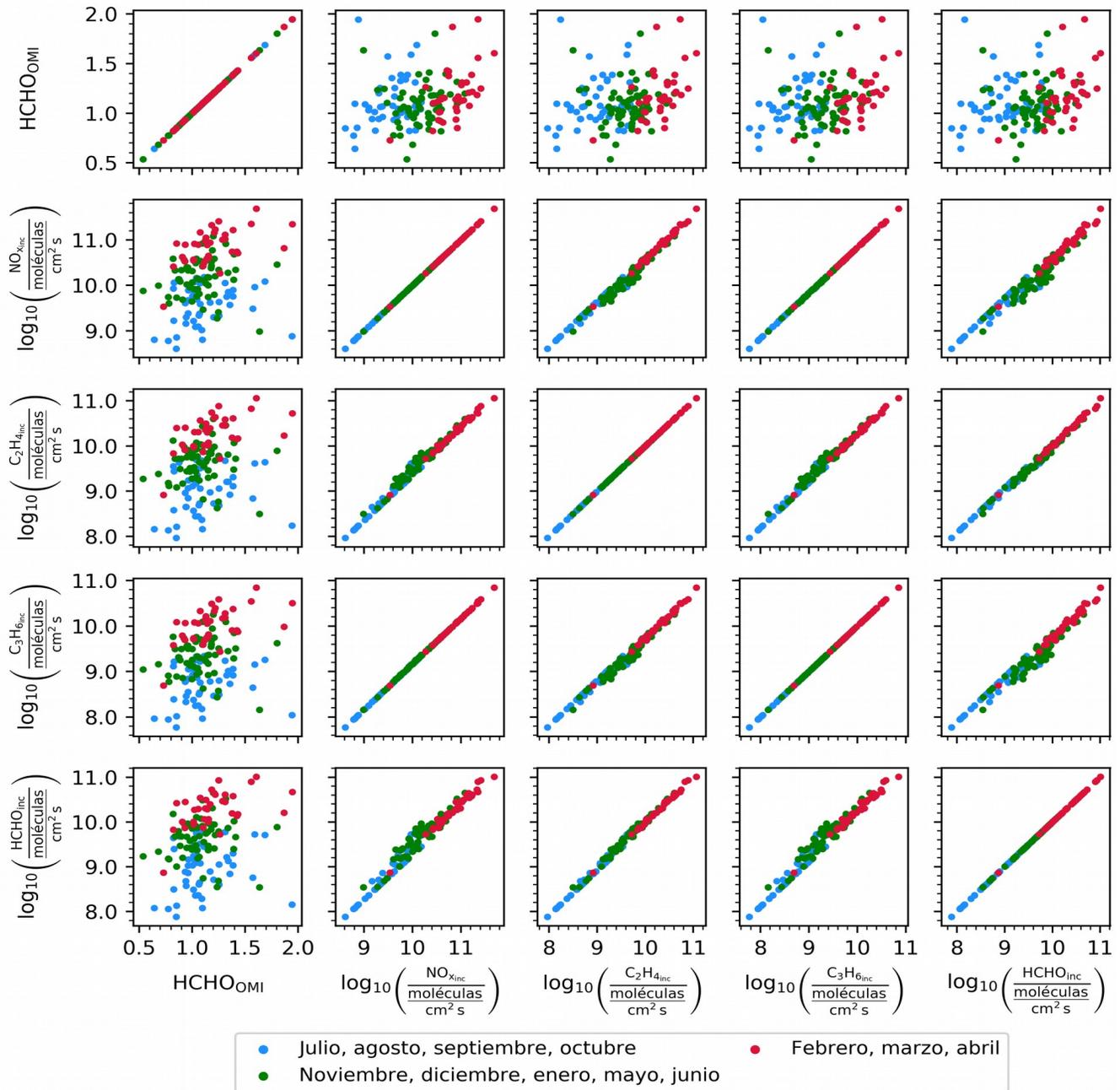


Figura 4.20. Matriz de dispersión de $HCHO_{OMI}$, $\log_{10}(NO_{x,inc})$, $\log_{10}(C_2H_{4,inc})$, $\log_{10}(C_3H_{6,inc})$ y $\log_{10}(HCHO_{inc})$. De manera similar a la Figura 4.19, las variables se presentan de diferentes colores dependiendo del grupo de meses al cual pertenecen y se ha descartado aquel flujo de emisión cuyo valor fue cero. La diagonal de la matriz representa el gráfico de dispersión de cada una de las variables consigo misma. $HCHO_{OMI}$ tiene unidades de 10^{16} moléculas cm^{-2} . La matriz pertenece a la Región de la Ciudad de México.

Como se mostró en la sección 4.1.1, los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región de la Ciudad de México (HCHO_{OMI}) no se ajustaron a una distribución de tipo Normal, por lo que no es apropiado calcular el coeficiente de correlación de Pearson entre las variables HCHO_{OMI} , $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$, $\log_{10}(\text{C}_2\text{H}_{4_{\text{inc}}})$, $\log_{10}(\text{C}_3\text{H}_{6_{\text{inc}}})$ y $\log_{10}(\text{HCHO}_{\text{inc}})$, ya que asume normalidad en las distribuciones y linealidad en la relación de las variables. Se trabajó con el coeficiente de correlación de Spearman (r_s), ya que solo asume relaciones monótonas (si una de las variables aumenta, la otra aumenta o disminuye, pero no a veces aumenta y a veces disminuye, una curva cuadrática es un ejemplo de relación no monótona), y es menos sensible a valores atípicos que la correlación de Pearson. La correlación de Spearman mide la fuerza y la dirección de una asociación monótona entre dos variables. Las hipótesis son:

$$H_0: r_s = 0$$

$$H_1: r_s \neq 0$$

Cuando el valor p es igual o menor que un determinado nivel de significancia (α), la correlación es estadísticamente significativa, permitiendo rechazar la hipótesis nula de que el coeficiente de correlación entre dos variables es cero.

Se muestran en la Tabla 4.5 los coeficientes de correlación de Spearman y los respectivos valores p de las variables analizadas en la Región de la Ciudad de México. Todas las correlaciones fueron estadísticamente significativas. Existió correlación positiva débil entre HCHO_{OMI} y las variables $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$, $\log_{10}(\text{C}_2\text{H}_{4_{\text{inc}}})$, $\log_{10}(\text{C}_3\text{H}_{6_{\text{inc}}})$ y $\log_{10}(\text{HCHO}_{\text{inc}})$, siendo la correlación entre HCHO_{OMI} y $\log_{10}(\text{HCHO}_{\text{inc}})$ la más alta ($r_s = 0.2915$). Asimismo, se observan altas correlaciones (cerca de 1) entre $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$, $\log_{10}(\text{C}_2\text{H}_{4_{\text{inc}}})$, $\log_{10}(\text{C}_3\text{H}_{6_{\text{inc}}})$ y $\log_{10}(\text{HCHO}_{\text{inc}})$. Durante los incendios se emiten gran cantidad de gases, entre ellos NO_x y COV, a ello se atribuyen las elevadas correlaciones entre las diferentes emisiones provenientes de incendios. Sin embargo, debe tomarse en cuenta que las emisiones del inventario GFED4s se calculan con base en factores de emisión promedio. Estos podrían no representar adecuadamente las emisiones de determinada fuente (sabana, bosque, etc.) en cierta región del mundo, convirtiéndose en uno de los contras de este tipo de estrategia para estimar flujos de emisión.

Tabla 4.5. Coeficientes de correlación de Spearman (r_s) y los respectivos valores p para las variables HCHO_{OMI} , $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$, $\log_{10}(\text{C}_2\text{H}_{4_{\text{inc}}})$, $\log_{10}(\text{C}_3\text{H}_{6_{\text{inc}}})$ y $\log_{10}(\text{HCHO}_{\text{inc}})$ en la Región de la Ciudad de México.

		Valor p				
		HCHO_{OMI}	$\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$	$\log_{10}(\text{C}_2\text{H}_{4_{\text{inc}}})$	$\log_{10}(\text{C}_3\text{H}_{6_{\text{inc}}})$	$\log_{10}(\text{HCHO}_{\text{inc}})$
r_s	HCHO_{OMI}	1	0.0005	0.0006	0.0005	0.0004
	$\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$	0.2876	1	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
	$\log_{10}(\text{C}_2\text{H}_{4_{\text{inc}}})$	0.2861	0.9919	1	< 0.0001	< 0.0001
	$\log_{10}(\text{C}_3\text{H}_{6_{\text{inc}}})$	0.2883	0.9998	0.9933	1	< 0.0001
	$\log_{10}(\text{HCHO}_{\text{inc}})$	0.2915	0.9791	0.9955	0.9813	1

La Figura 4.21 muestra la matriz de dispersión de las variables HCHO_{OMI} , $\text{NO}_{x_{\text{inc}}}$, $\text{C}_2\text{H}_{4_{\text{inc}}}$, $\text{C}_3\text{H}_{6_{\text{inc}}}$ y HCHO_{inc} en la Región del Estado de Oaxaca. La matriz se presenta nuevamente de diferentes colores, dependiendo del grupo de meses del cual se trate. Asimismo, se muestran de otro color aquellos flujos de emisión cuyo valor fue cero, es decir, meses en los cuales no hubo incendios. En esta región de estudio también existió una aglomeración de los flujos de emisión en valores cercanos a cero dado que el rango dinámico de dichos flujos varía desde no haber emisiones hasta valores en el orden de 10^{12} (el rango es más amplio que en la Región de la Ciudad de México), es por ello que se vuelve a observar dicha tendencia. Los mayores valores de los flujos de emisión fueron rojos, por lo que ocurrieron entre marzo y mayo.

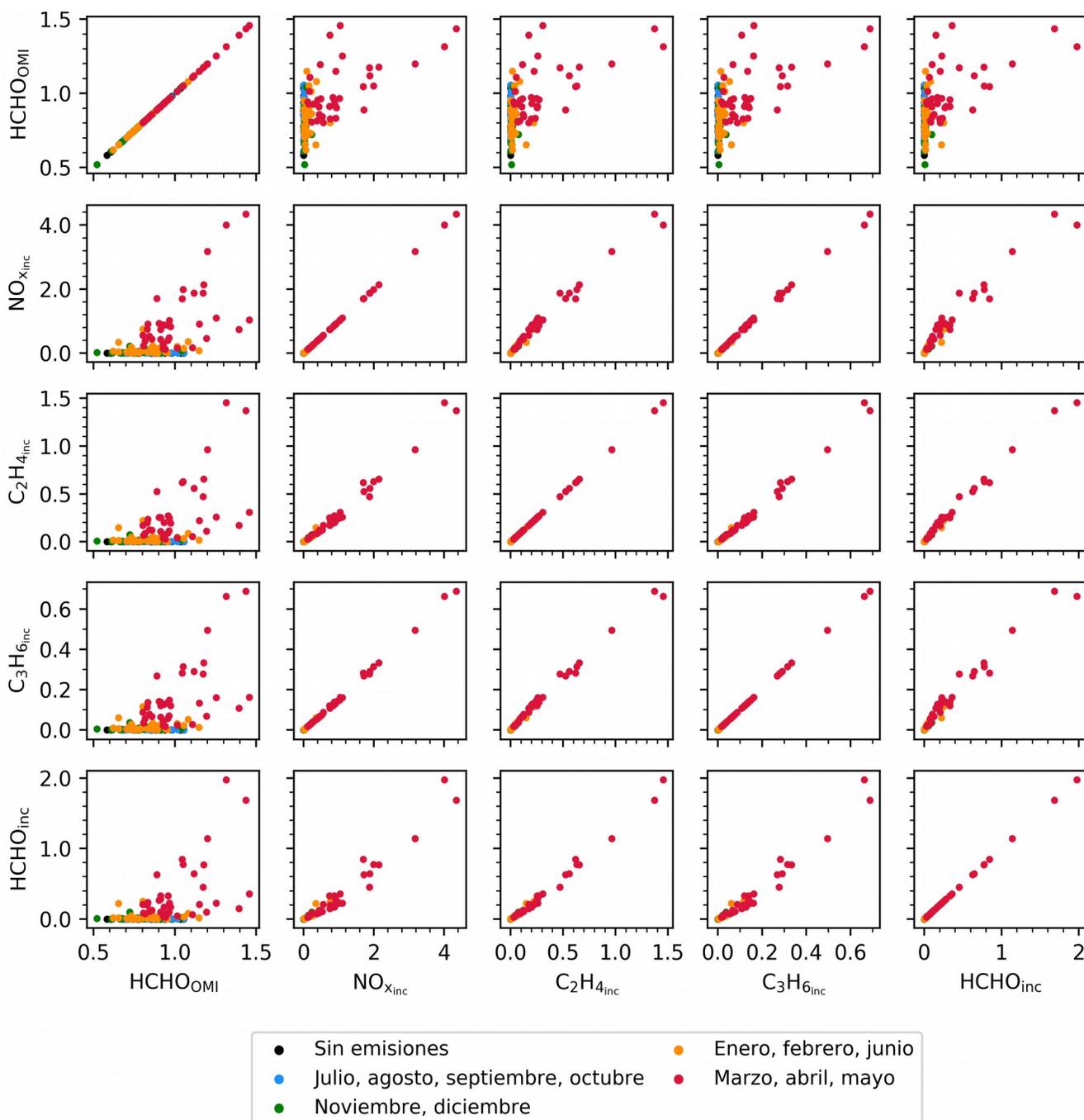


Figura 4.21. Matriz de dispersión de las variables HCHO_{OMI} , $\text{NO}_{x,\text{inc}}$, $\text{C}_2\text{H}_{4,\text{inc}}$, $\text{C}_3\text{H}_{6,\text{inc}}$ y HCHO_{inc} presentadas de diferentes colores dependiendo del grupo de meses al cual pertenecen. Asimismo, se muestran de otro color los flujos de emisión cuyo valor fue cero. La diagonal de la matriz representa el gráfico de dispersión de cada una de las variables consigo misma. HCHO_{OMI} tiene unidades de 10^{16} moléculas cm^{-2} , mientras que $\text{NO}_{x,\text{inc}}$, $\text{C}_2\text{H}_{4,\text{inc}}$, $\text{C}_3\text{H}_{6,\text{inc}}$ y HCHO_{inc} tienen unidades de 10^{12} moléculas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. La matriz pertenece a la Región del Estado de Oaxaca.

En las 144 observaciones analizadas hubo 15 meses en los cuales los flujos de emisión tuvieron un valor de cero, estos se presentan a continuación: octubre de 2005, agosto y septiembre de 2006, julio y agosto de 2007, septiembre y octubre de 2008, agosto y septiembre de 2009, agosto de 2010, julio y octubre de 2011, julio de 2012, agosto y septiembre de 2013. Dichos valores no se tomaron en cuenta y se realizó una nueva matriz de dispersión. Debido a que el rango de los flujos de emisión provenientes de incendios es muy amplio, se les aplicó la función logaritmo base 10. La nueva matriz de dispersión se presenta en la Figura 4.22, en dicho gráfico sí es posible observar que existe correlación no lineal entre HCHO_{OMI} y las variables $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$, $\log_{10}(\text{C}_2\text{H}_{4_{\text{inc}}})$, $\log_{10}(\text{C}_3\text{H}_{6_{\text{inc}}})$ y $\log_{10}(\text{HCHO}_{\text{inc}})$, además de que los valores más altos de los flujos de emisión se concentraron en el grupo marzo, abril, mayo, meses en los que parece que la correlación sí es lineal.

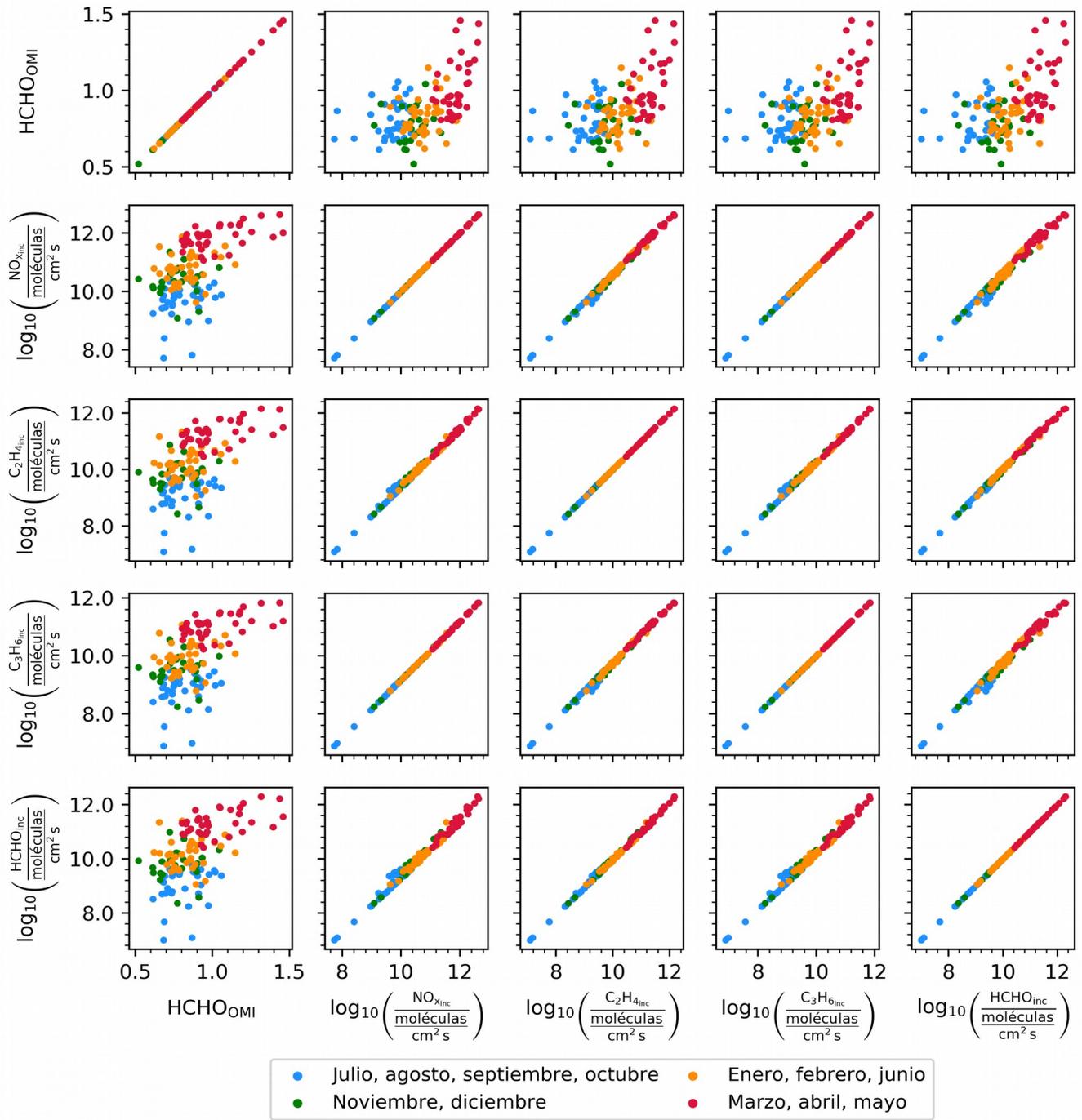


Figura 4.22. Matriz de dispersión de HCHO_{OMI}, $\log_{10}(\text{NO}_{x,inc})$, $\log_{10}(\text{C}_2\text{H}_{4,inc})$, $\log_{10}(\text{C}_3\text{H}_{6,inc})$ y $\log_{10}(\text{HCHO}_{inc})$. De manera similar a la Figura 4.21, las variables se presentan de diferentes colores dependiendo del grupo de meses al cual pertenecen y se han descartado aquellos flujos de emisión cuyo valor fue cero. La diagonal de la matriz representa el gráfico de dispersión de cada una de las variables consigo misma. HCHO_{OMI} tiene unidades de 10¹⁶ moléculas cm⁻². La matriz pertenece a la Región del Estado de Oaxaca.

Como se mostró en la Sección 4.1.2, los promedios mensuales de la columna de HCHO en la Región del Estado de Oaxaca ($HCHO_{OMI}$) no se ajustan a una distribución de tipo Normal, además de que en la Figura 4.22 se observa claramente que la relación entre $HCHO_{OMI}$ y las variables $\log_{10}(NO_{x_{inc}})$, $\log_{10}(C_2H_{4_{inc}})$, $\log_{10}(C_3H_{6_{inc}})$ y $\log_{10}(HCHO_{inc})$ es no lineal, por lo que no es adecuado calcular el coeficiente de correlación de Pearson. Dado lo antes mencionado y lo que se abordó en la Región de la Ciudad de México, se llevó a cabo el cálculo de los coeficientes de correlación de Spearman y los respectivos valores p , lo cual se muestra en la Tabla 4.6. Todas las correlaciones mostradas en la tabla antes mencionada fueron estadísticamente significativas. Existió correlación positiva moderada entre $HCHO_{OMI}$ y las variables $\log_{10}(NO_{x_{inc}})$, $\log_{10}(C_2H_{4_{inc}})$, $\log_{10}(C_3H_{6_{inc}})$ y $\log_{10}(HCHO_{inc})$, siendo la correlación entre $HCHO_{OMI}$ y $\log_{10}(NO_{x_{inc}})$ la más alta ($r_s = 0.5053$). Asimismo, se observaron muy altas correlaciones (cercanas a 1) entre $\log_{10}(NO_{x_{inc}})$, $\log_{10}(C_2H_{4_{inc}})$, $\log_{10}(C_3H_{6_{inc}})$ y $\log_{10}(HCHO_{inc})$.

Tabla 4.6. Coeficientes de correlación de Spearman (r_s) y los respectivos valores p para las variables $HCHO_{OMI}$, $\log_{10}(NO_{x_{inc}})$, $\log_{10}(C_2H_{4_{inc}})$, $\log_{10}(C_3H_{6_{inc}})$ y $\log_{10}(HCHO_{inc})$ en la Región del Estado de Oaxaca.

		Valor p				
		$HCHO_{OMI}$	$\log_{10}(NO_{x_{inc}})$	$\log_{10}(C_2H_{4_{inc}})$	$\log_{10}(C_3H_{6_{inc}})$	$\log_{10}(HCHO_{inc})$
r_s	$HCHO_{OMI}$	1	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
	$\log_{10}(NO_{x_{inc}})$	0.5053	1	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
	$\log_{10}(C_2H_{4_{inc}})$	0.4969	0.9963	1	< 0.0001	< 0.0001
	$\log_{10}(C_3H_{6_{inc}})$	0.5033	0.9998	0.9971	1	< 0.0001
	$\log_{10}(HCHO_{inc})$	0.4874	0.9888	0.9971	0.9903	1

Con base en las correlaciones y las causas por las que las emisiones provenientes de incendios son mayores en la Región del Estado de Oaxaca con respecto a la Región de la Ciudad de México, la quema de biomasa en la primera parece ser un factor importante en el incremento de la columna de HCHO de marzo a mayo, ya sea como fuente primaria ($HCHO_{inc}$) o a partir de la oxidación de los alquenos eteno y propeno en presencia de NO_x . Por otro lado, en la Región de la Ciudad de México, las correlaciones resultaron bajas, por lo que las emisiones provenientes de los incendios podrían influir en la columna de HCHO de febrero a abril (principalmente la emisión primaria, $HCHO_{inc}$), pero no se considera que sean el principal factor de incremento de columna.

Considerando las economías de cada región, tiene sentido que en la Región del Estado de Oaxaca las emisiones por quema de biomasa sean importantes, ya que en dicha zona abunda la agricultura de temporal y la roza, tumba y quema.

4.3 Emisiones biogénicas del modelo MEGAN-MOHYCAN

La Figura 4.23 muestra la matriz de dispersión de HCHO_{OMI} y los promedios mensuales de los flujos de emisión de las variables biogénicas isopreno, isopreno_v, metanol y monoterpenos en la Región de la Ciudad de México. La diferencia entre las variables isopreno e isopreno_v se basa en que en la primera el factor γ_{SM} es igual a uno, mientras que en la segunda γ_{SM} varía entre cero y uno, tal como se explicó en las Secciones 2.3.2 y 3.4. La Tabla 4.7 muestra los coeficientes de correlación de Spearman (r_s) y los respectivos valores p . Entre HCHO_{OMI} y el flujo mensual promedio de isopreno se observó correlación positiva débil ($r_s = 0.2696$) estadísticamente significativa ($\alpha = 0.05$), mientras que no existió correlación entre HCHO_{OMI} y el flujo mensual promedio de isopreno_v. También hubo correlación positiva muy débil ($r_s = 0.1775$) estadísticamente significativa ($\alpha = 0.05$) entre HCHO_{OMI} y el flujo mensual promedio de metanol, mientras que no existió correlación entre HCHO_{OMI} y el flujo mensual promedio de los monoterpenos. Entre los promedios mensuales de los flujos de emisión de las variables biogénicas isopreno, isopreno_v, metanol y monoterpenos existieron correlaciones positivas estadísticamente significativas que variaron entre lo moderado ($r_s = 0.5778$) y lo muy fuerte ($r_s = 0.9021$).

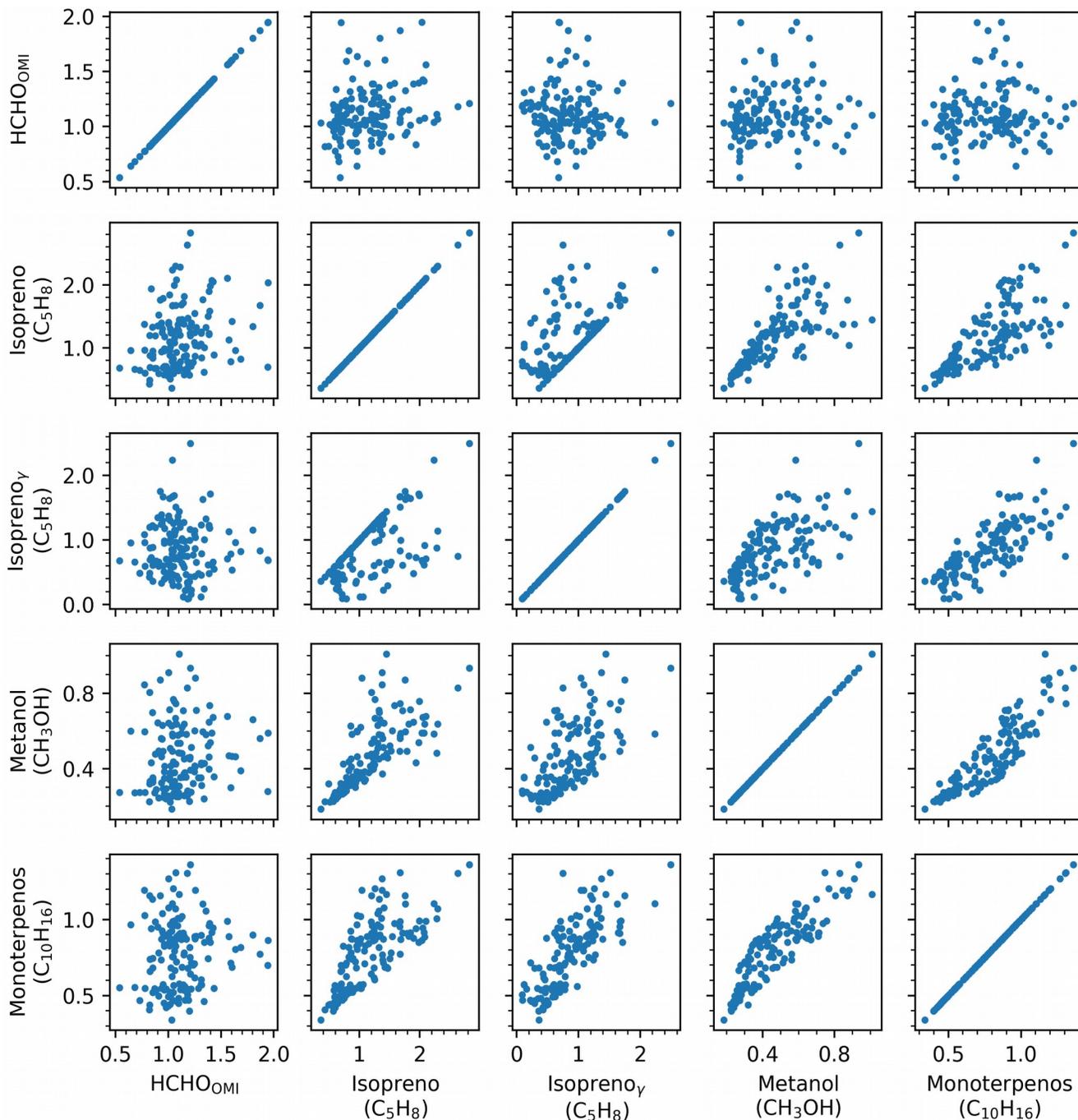


Figura 4.23. Matriz de dispersión de HCHO_{OMI} y de los promedios mensuales de los flujos de emisión de las variables biogénicas isopreno, isopreno_γ, metanol y monoterpenos. La diagonal de la matriz representa el gráfico de dispersión de cada una de las variables consigo misma. HCHO_{OMI} tiene unidades de 10^{16} moléculas cm^{-2} ; los promedios mensuales de los flujos de emisión de las variables isopreno, isopreno_γ y metanol tienen unidades de 10^{11} moléculas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$; el promedio mensual del flujo de emisión de los monoterpenos tiene unidades de 10^{10} moléculas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. La matriz pertenece a la Región de la Ciudad de México.

Tabla 4.7. Coeficientes de correlación de Spearman (r_s) y los respectivos valores p para HCHO_{OMI} y los promedios mensuales de los flujos de emisión de las variables biogénicas isopreno, isopreno $_{\gamma}$, metanol y monoterpenos en la Región de la Ciudad de México.

		Valor p				
		HCHO_{OMI}	Isopreno	Isopreno $_{\gamma}$	Metanol	Monoterpenos
r_s	HCHO_{OMI}	1	0.0011	0.4395	0.0335	0.3657
	Isopreno	0.2696	1	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
	Isopreno $_{\gamma}$	-0.0649	0.5778	1	< 0.0001	< 0.0001
	Metanol	0.1775	0.8612	0.6573	1	< 0.0001
	Monoterpenos	0.0759	0.7834	0.8025	0.9021	1

La Figura 4.24 muestra la matriz de dispersión de HCHO_{OMI} y de los promedios mensuales de los flujos de emisión de las variables biogénicas isopreno, isopreno $_{\gamma}$, metanol y monoterpenos en la Región del Estado de Oaxaca. Dadas las razones explicadas en la sección anterior, se muestran en la Tabla 4.8 los coeficientes de correlación de Spearman (r_s) y los respectivos valores p . En esta región de estudio todas las correlaciones resultaron ser significativas. Entre HCHO_{OMI} y el flujo mensual promedio de isopreno se observó correlación positiva moderada ($r_s = 0.5819$), mientras que entre HCHO_{OMI} y el flujo mensual promedio de isopreno $_{\gamma}$, la correlación fue positiva débil ($r_s = 0.3803$). Entre HCHO_{OMI} y los promedios mensuales de los flujos de emisión de metanol y de los monoterpenos las correlaciones fueron positivas moderadas ($r_s = 0.5272$ y $r_s = 0.5211$, respectivamente). Entre los promedios mensuales de los flujos de emisión de las variables biogénicas isopreno, isopreno $_{\gamma}$, metanol y monoterpenos existieron correlaciones positivas que variaron entre lo fuerte ($r_s = 0.6883$) y lo muy fuerte ($r_s = 0.9241$).

De acuerdo con el modelo MEGAN-MOHYCAN, las emisiones de origen biogénico de isopreno, metanol y monoterpenos son mayores en la Región del Estado de Oaxaca que en la Región de la Ciudad de México, tal como se aprecia a través de las Figuras 4.23 y 4.24. Lo anterior tiene sentido dado que Oaxaca es el estado de mayor diversidad biológica en el país y el 69% de su territorio se encuentra cubierto por bosques y selvas (Ordoñez & Rodríguez, 2008).

Como se mencionó en la Sección 2.3.2, γ_{SM} suele estar asociado con elevadas incertidumbres (Müller et al., 2008; Guenther et al., 2012), por lo que suele asumirse que tiene un valor de uno (Stavrakou et al., 2018). En este caso, al asumirse un valor de uno en γ_{SM} (isopreno), se obtuvieron mejores correlaciones en ambas regiones de estudio que cuando se consideró que γ_{SM} (isopreno $_{\gamma}$) variaba entre cero y uno.

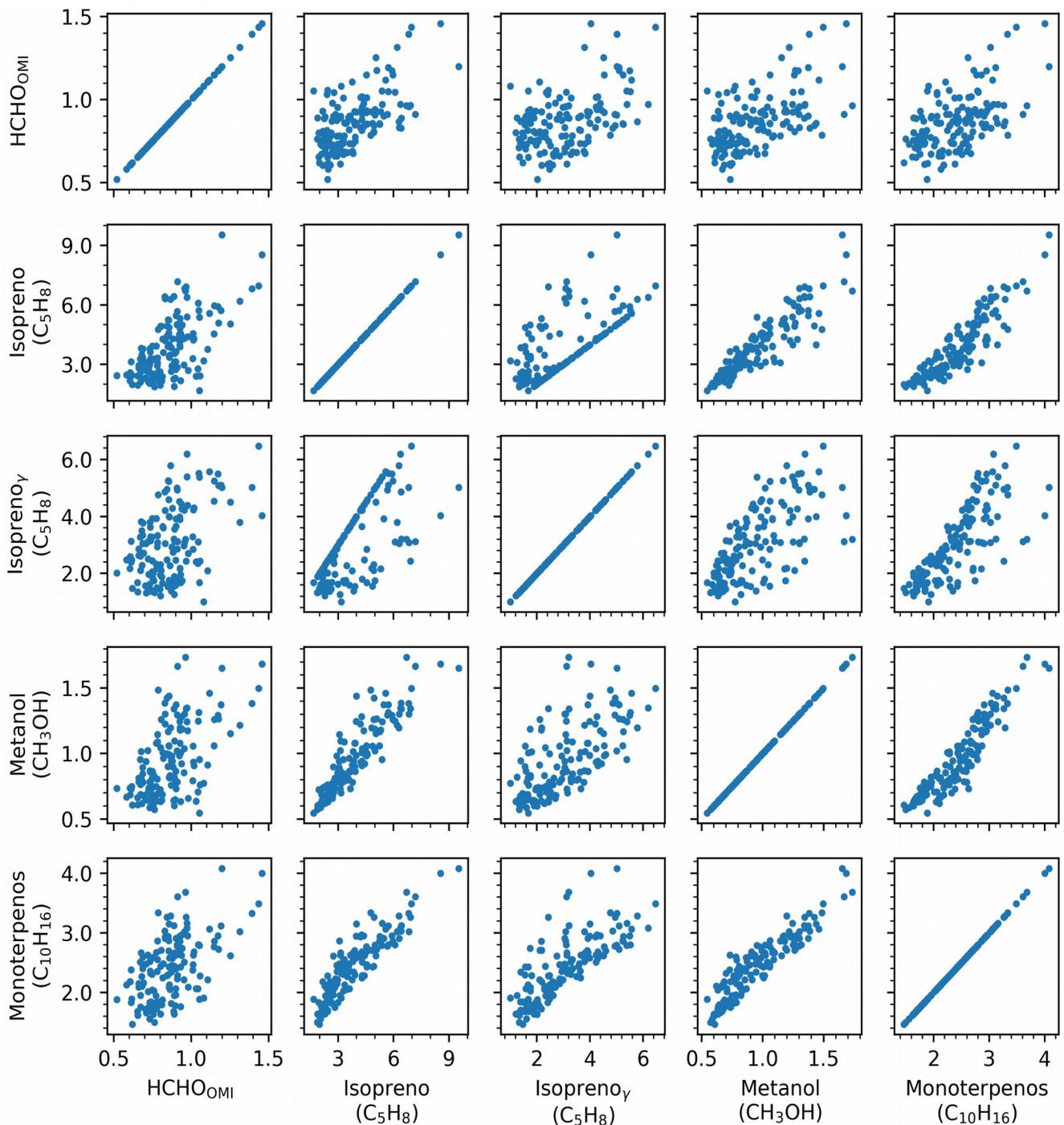


Figura 4.24. Matriz de dispersión de HCHO_{OMI} y de los promedios mensuales de los flujos de emisión de las variables biogénicas isopreno, isopreno_γ, metanol y monoterpenos. La diagonal de la matriz representa el gráfico de dispersión de cada una de las variables consigo misma. HCHO_{OMI} tiene unidades de 10¹⁶ moléculas cm⁻²; los promedios mensuales de los flujos de emisión de las variables isopreno, isopreno_γ y metanol tienen unidades de 10¹¹ moléculas cm⁻² s⁻¹; el promedio mensual del flujo de emisión de los monoterpenos tiene unidades de 10¹⁰ moléculas cm⁻² s⁻¹. La matriz pertenece a la Región del Estado de Oaxaca.

Tabla 4.8. Coeficientes de correlación de Spearman (r_s) y los respectivos valores p para HCHO_{OMI} y los promedios mensuales de los flujos de emisión de las variables biogénicas isopreno, isopreno_v, metanol y monoterpenos en la Región del Estado de Oaxaca.

		Valor p				
		HCHO_{OMI}	Isopreno	Isopreno _v	Metanol	Monoterpenos
r_s	HCHO_{OMI}	1	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
	Isopreno	0.5819	1	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
	Isopreno _v	0.3803	0.6942	1	< 0.0001	< 0.0001
	Metanol	0.5272	0.9241	0.6883	1	< 0.0001
	Monoterpenos	0.5211	0.9025	0.8151	0.9228	1

La Región de la Ciudad de México mostró tener bajas correlaciones estadísticamente significativas o no tener correlación con las emisiones de origen biogénico, por lo que esta fuente tampoco parece ser un factor predominante en la columna de HCHO. Lo anterior se atribuye a la elevada densidad de población presente en la región, por lo que se espera que las fuentes antropogénicas predominen sobre las fuentes biogénicas.

Por otro lado, en la Región del Estado de Oaxaca se encontraron correlaciones estadísticamente significativas entre HCHO_{OMI} y las emisiones de origen biogénico, principalmente el isopreno, lo cual se atribuye a la elevada diversidad biológica presente en el estado de Oaxaca y a que esta región es más cálida que la Región de la Ciudad de México (Sección 4.5), favoreciendo las emisiones biogénicas.

La oxidación de isopreno en la atmósfera se encuentra bajo constante estudio (Wolfe et al., 2016; Wennberg et al., 2018; Bates & Jacob, 2019), reportándose mayores valores de HCHO cuando están presentes NO_x . La Figura 4.25 muestra nuevamente el gráfico de dispersión de HCHO_{OMI} con el flujo mensual promedio de isopreno en ambas regiones de estudio, pero considerando los valores de $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$. En la Región del Estado de Oaxaca se observa que los mayores valores de HCHO_{OMI} se presentan cuando existen elevados flujos de isopreno y elevados valores de $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$. Las intensas emisiones de NO_x provenientes de los incendios podrían incrementar la oxidación del isopreno de marzo a mayo, generando las elevadas columnas de HCHO observadas en estos. En condiciones de bajo NO_x , el isopreno genera HCHO a partir de la reacción de ISOPOO^{\bullet} (radical peroxilo del isopreno) con HO_2^{\bullet} o con RO_2^{\bullet} (Wennberg et al., 2018; Bates & Jacob, 2019), aunque en cantidades menores que en condiciones de alto NO_x ; estas vías podrían tener un papel importante en aquellos meses con bajas o nulas emisiones de $\text{NO}_{x_{\text{inc}}}$. De hecho, la fotólisis del HCHO se reportó como una fuente importante del HO_2^{\bullet} (Lei et al., 2009). El $\text{NO}_{x_{\text{inc}}}$ es importante en la oxidación de isopreno para generar HCHO, más no indispensable, por lo que se considera que la principal fuente de HCHO en la Región del Estado de Oaxaca es la biogénica, específicamente a partir de la oxidación de isopreno.

La Figura 4.25 también muestra el diagrama de dispersión de HCHO_{OMI} con el flujo mensual promedio de isopreno en la Región de la Ciudad de México considerando los valores de $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$. No es posible observar una tendencia como la de la Región del Estado de Oaxaca, reafirmando que estas fuentes no son los factores principales que controlan los valores de columna de HCHO.

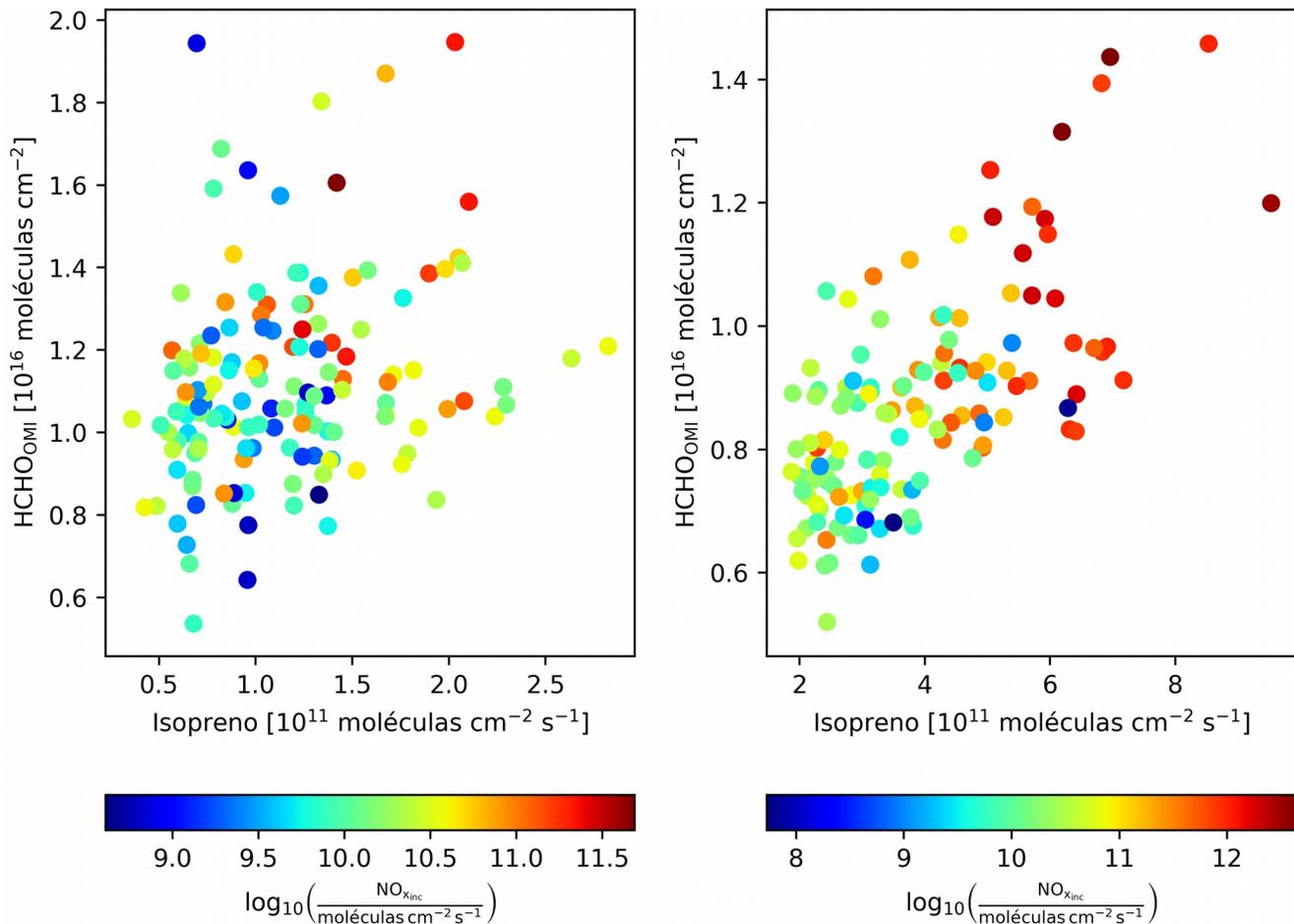


Figura 4.25. Diagramas de dispersión de HCHO_{OMI} con isopreno en la Región de la Ciudad de México (izquierda) y la Región del Estado de Oaxaca (derecha). Los datos se muestran de diferentes colores, según la magnitud de la variable $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$.

4.4 Emisiones antropogénicas de los inventarios CEDS_{GDB-MAPS} y CAMS

La Figura 4.26 muestra los diagramas de dispersión, los coeficientes de correlación de Spearman y los respectivos valores p de HCHO_{OMI} con las variables HCHO_{sum} y $\text{CH}_{4_{\text{gan}}}$ en la Región de la Ciudad de México. HCHO_{sum} se refiere a la suma de los flujos mensuales promedio de las emisiones antropogénicas primarias de HCHO provenientes de los sectores que fueron descritos en la Sección 2.3.3 para el inventario CEDS_{GDB-MAPS} (es decir, las emisiones de HCHO primarias debidas a actividades antropogénicas), mientras que $\text{CH}_{4_{\text{gan}}}$ se refiere específicamente al flujo mensual promedio debido al manejo de excretas de la ganadería (inventario CAMS). Ambas correlaciones fueron estadísticamente significativas ($\alpha = 0.05$) y positivas, aunque débiles. HCHO_{sum} y $\text{CH}_{4_{\text{gan}}}$ fueron las variables con las que se obtuvo la mayor correlación estadísticamente significativa de entre todas las variables y sectores recuperados entre ambos inventarios.

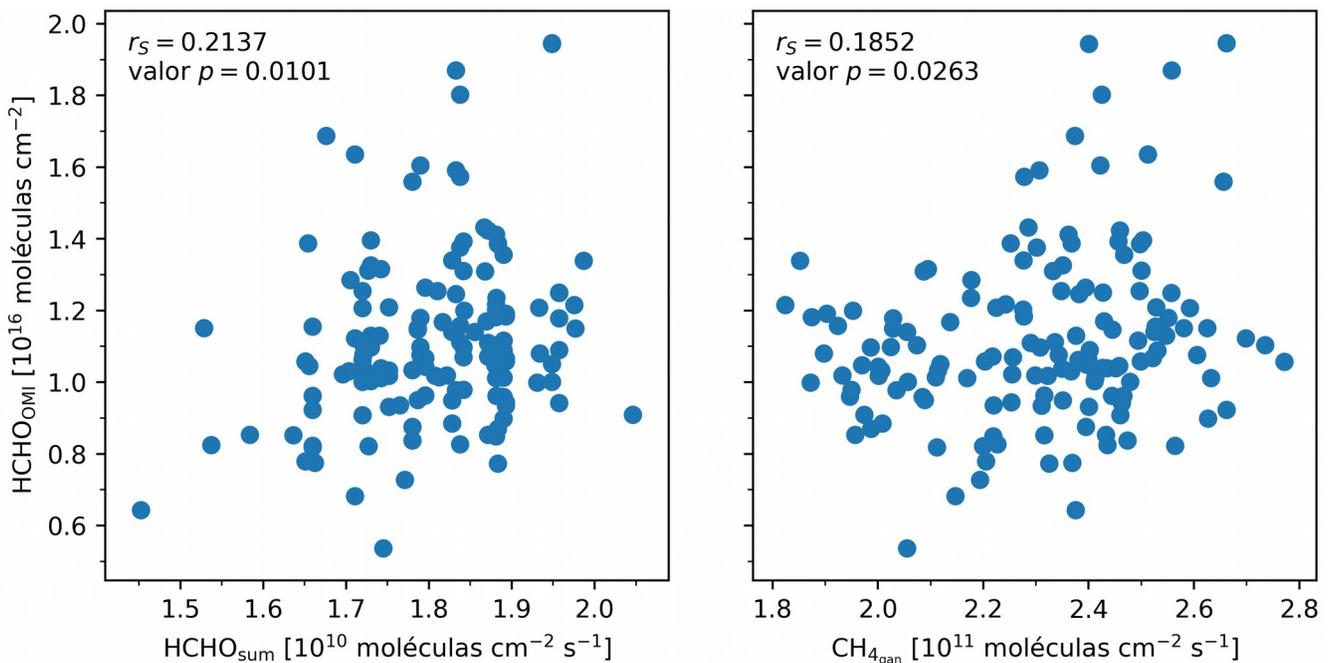


Figura 4.26. Diagramas de dispersión de HCHO_{OMI} con las variables antropogénicas HCHO_{sum} y $\text{CH}_{4_{\text{gan}}}$ en la Región de la Ciudad de México. Se incluyen los coeficientes de correlación de Spearman y los respectivos valores p .

Lei et al. (2009) reportaron que en la Zona Metropolitana del Valle de México un 32% (11:00-18:00, hora local) del HCHO total observado podía atribuirse a fuente primaria, principalmente a combustión incompleta proveniente de los automóviles y del sector industrial. En este caso se encontró una débil correlación entre HCHO_{OMI} y HCHO_{sum} , aunque debe tenerse en cuenta que la información de Lei et al. (2009) se encuentra en un rango de tiempo mayor a la hora de paso del instrumento OMI (alrededor

de las 13:00-15:00, hora local) y también debe considerarse que el 32% reportado corresponde a la fuente primaria de HCHO, pero de manera directa e indirecta (se refiere a la contribución que tienen los radicales formados a partir de la fotólisis del HCHO primario en la oxidación de los COV), por lo que la aportación directa del HCHO primario al HCHO total podría ser menor que el 32% reportado. Con base en esto, se esperaría que la principal contribución a HCHO_{OMI} fuese el HCHO secundario formado a través de la oxidación de COV, de hecho, la formación secundaria es la fuente dominante de HCHO a nivel global (De Smedt et al., 2008). No se obtuvo correlación entre HCHO_{OMI} y los diversos sectores de los alquenos eteno y propeno, a pesar de que se conoce que la oxidación de estos es la principal causa de la formación de HCHO secundario (Parrish et al., 2012), esto se atribuye a que el inventario CEDS_{GDB-MAPS} probablemente no reproduce las diferencias en las emisiones mes a mes, ya que prácticamente se mantienen constantes a lo largo del año, por lo que podría ser más útil en análisis anual. En otros trabajos (Friedfeld et al., 2002; Hong, et al., 2018; Su et al., 2019) se mostró que existe correlación entre el HCHO total y el CO (trazador de emisiones primarias de HCHO), así como correlación entre el HCHO total y el O_x (O₃ + NO₂, se ha relacionado con la formación secundaria de HCHO), por lo que este podría ser un interesante trabajo a futuro, determinar si existe correlación entre HCHO_{OMI} y las especies antes mencionadas en la Región de la Ciudad de México.

La Figura 4.27 muestra los diagramas de dispersión, los coeficientes de correlación de Spearman y los respectivos valores *p* de HCHO_{OMI} con las variables CH_{4_{gan}}, CH_{4_{sum}}, y NO_{x_{gan}} en la Región del Estado de Oaxaca. CH_{4_{gan}}, CH_{4_{sum}}, y NO_{x_{gan}} fueron recuperadas del inventario de emisiones antropogénicas CAMS. CH_{4_{gan}} y NO_{x_{gan}} son los flujos mensuales promedio de las emisiones antropogénicas de CH₄ y de NO_x debidas al manejo de excretas de la ganadería, mientras que CH_{4_{sum}} se refiere a la suma de los flujos mensuales promedio de las emisiones antropogénicas de CH₄ de los sectores que fueron descritos en la sección 2.3.3 para el inventario CAMS. El principal sector de CH_{4_{sum}} (es decir, el que tiene mayor contribución en la suma de las emisiones de origen antropogénico de CH₄) en esta región de estudio es CH_{4_{gan}}. Las tres correlaciones mostradas en la Figura 4.27 fueron estadísticamente significativas, positivas y moderadas ($r_s = 0.5580$, $r_s = 0.5442$, $r_s = 0.5351$, respectivamente).

El manejo de excretas de la ganadería en esta región de estudio muestra ser importante en las emisiones tanto del CH₄ como de los NO_x. Las emisiones de CH₄ de las excretas del ganado son debidas a la fermentación de materia orgánica en un ambiente anaeróbico. Dichas emisiones dependen de gran cantidad de factores, como el tiempo de almacenamiento, el pH, la composición química de la excreta (que depende a su vez de la alimentación) y de factores ambientales como la temperatura, la cual influye directamente en la rapidez de las reacciones químicas. Largos periodos de almacenamiento y ambientes cálidos y húmedos suelen aumentar en gran medida las emisiones (EPA, 2010).

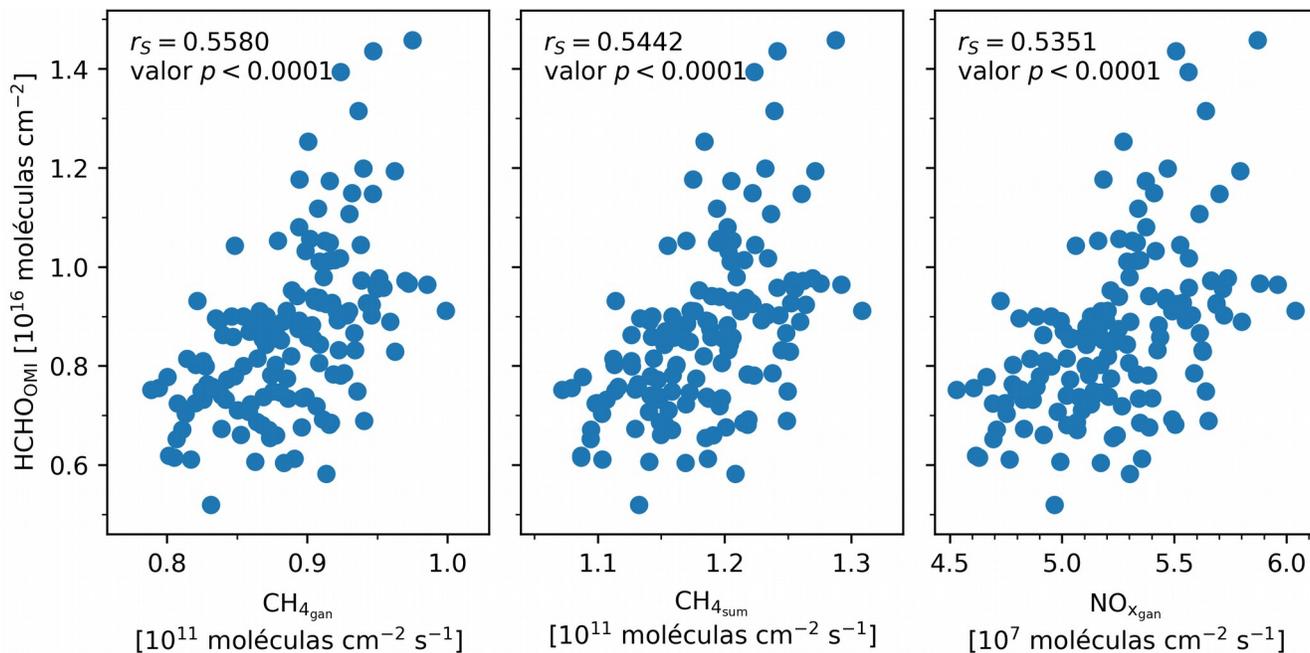


Figura 4.27. Diagramas de dispersión de HCHO_{OMI} con las variables CH₄_{gan}, CH₄_{sum}, y NO_x_{gan} en la Región del Estado de Oaxaca. Se incluyen los coeficientes de correlación de Spearman y los respectivos valores p .

La ganadería en el estado de Oaxaca es principalmente extensiva (70%), con precarios niveles de tecnificación (Banco Mundial y Gobierno del Estado de Oaxaca, 2012). Cuenta con 1.7 millones de bovinos, 1.2 millones de caprinos, 600 mil porcinos, 3.3 millones de gallinas y casi 400 mil ovinos. El estado participa con el 1.3% de la producción nacional de leche y con el 2.3% en carne (<https://www.gob.mx/siap/documentos/poblacion-ganadera-136762>). Las mayores correlaciones entre HCHO_{OMI} y las variables de origen antropogénico pertenecieron al sector pecuario, esto tiene sentido ya que estas actividades son de gran importancia en la economía de esta región de estudio.

El CH₄ es el hidrocarburo menos reactivo en la atmósfera, sin embargo contribuye en la formación de HCHO, ya sea que el radical metoxilo reaccione con NO o con HO₂. En regiones remotas, donde la única fuente de HCHO es el CH₄, puede dar lugar a valores de columna de 0.5×10^{16} moléculas cm⁻² en meses cálidos (De Smedt et al., 2018), por lo que en la Región del Estado de Oaxaca se espera que tenga una contribución en el valor de HCHO_{OMI}, especialmente en meses de elevada temperatura y cuando existen emisiones de NO_x provenientes de incendios.

4.5 Temperatura

En esta sección se presentan las correlaciones de las diversas variables que se han analizado a lo largo de este trabajo con la temperatura 2m (bajo dos diferentes definiciones), dada su importancia.

La Figura 4.28 muestra los diagramas de dispersión, los coeficientes de correlación de Spearman y los respectivos valores p de HCHO_{OMI} con la temperatura $2m_{\text{OMI}}$ y con la temperatura $2m_{24}$ en la Región de la Ciudad de México. Ambas correlaciones fueron estadísticamente significativas ($\alpha = 0.05$), positivas y débiles, siendo mayor el coeficiente de correlación entre HCHO_{OMI} y la temperatura $2m_{\text{OMI}}$ ($r_s = 0.2839$).

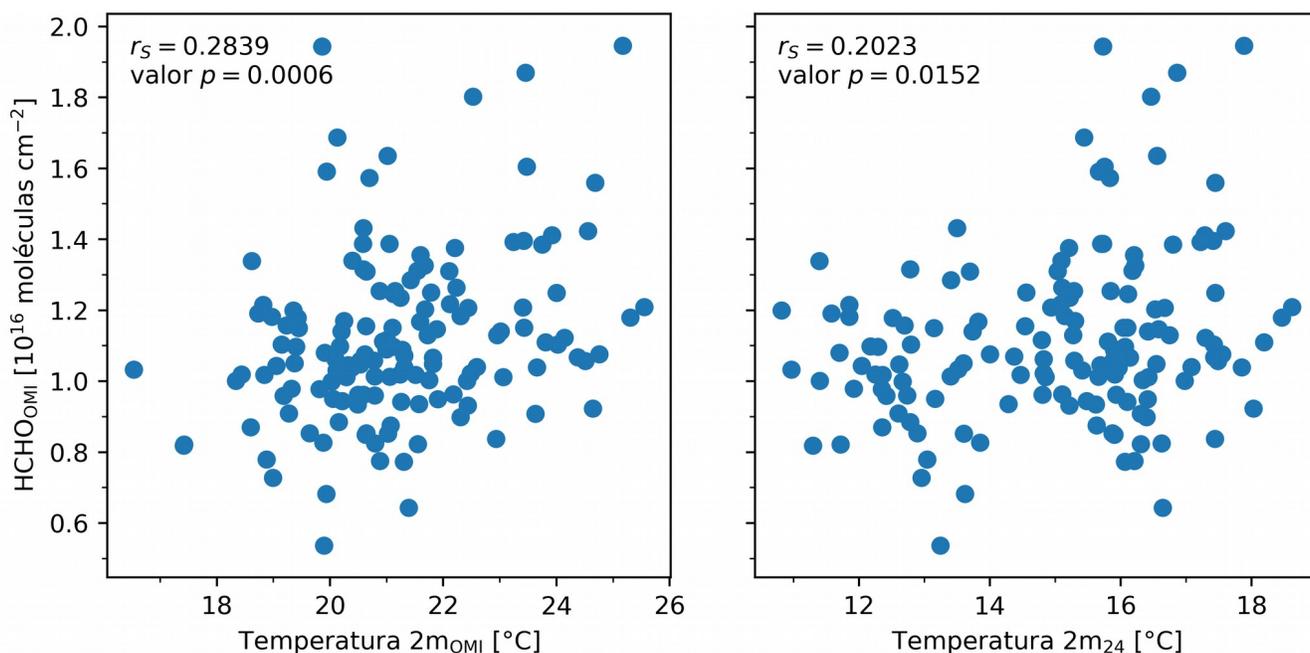


Figura 4.28. Diagramas de dispersión de HCHO_{OMI} con la temperatura $2m_{\text{OMI}}$ y con la temperatura $2m_{24}$ en la Región de la Ciudad de México. Se incluyen los coeficientes de correlación de Spearman y los respectivos valores p .

La Figura 4.29 muestra los diagramas de dispersión, los coeficientes de correlación de Spearman y los respectivos valores p de HCHO_{OMI} con la temperatura $2m_{\text{OMI}}$ y con la temperatura $2m_{24}$ en la Región del Estado de Oaxaca. Ambas correlaciones fueron estadísticamente significativas, positivas y moderadas, siendo mayor el coeficiente de correlación entre HCHO_{OMI} y la temperatura $2m_{24}$ ($r_s = 0.5586$), a diferencia de la Región de la Ciudad de México. Esta diferencia se atribuye a que la Región del Estado de Oaxaca es más cálida que la Región de la Ciudad de México, la temperatura en la primera no suele variar drásticamente mes a mes ni a lo largo del día (comparada con la Región de la Ciudad de México).

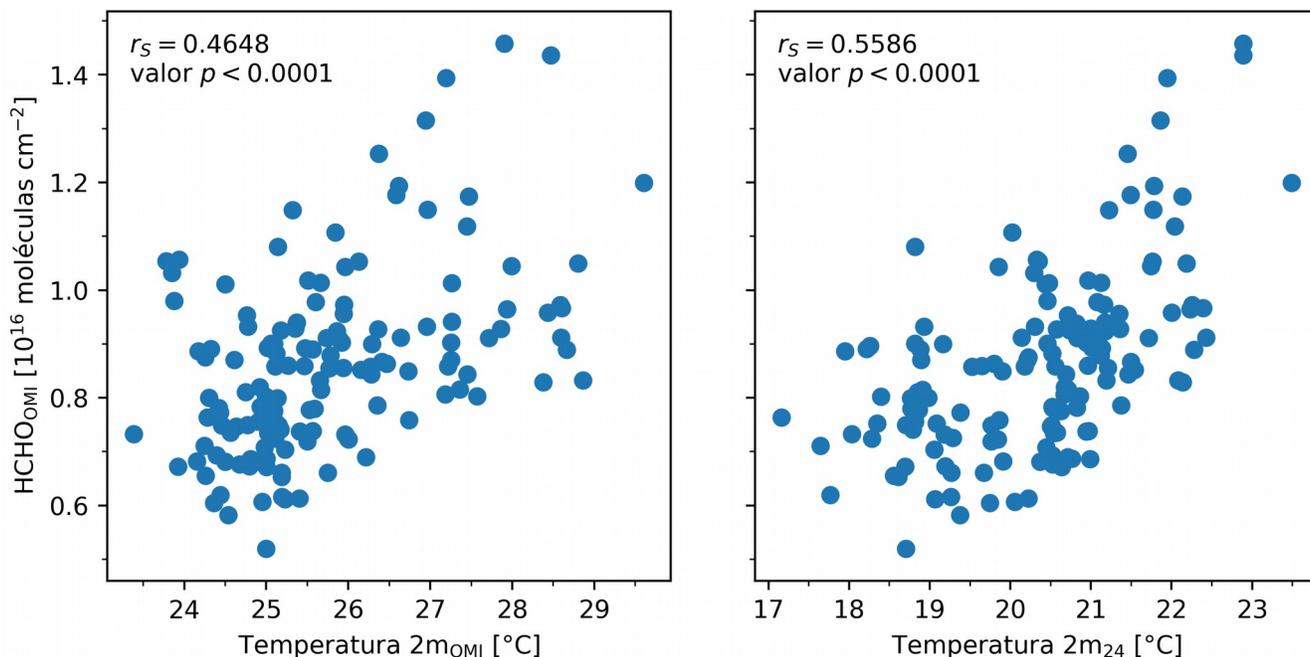


Figura 4.29. Diagramas de dispersión de HCHO_{OMI} con la temperatura $2m_{\text{OMI}}$ y con la temperatura $2m_{24}$ en la Región del Estado de Oaxaca. Se incluyen los coeficientes de correlación de Spearman y los respectivos valores p .

La temperatura es una variable que influye en la rapidez de las reacciones químicas que dan origen al HCHO y también en las emisiones de los COV. Es por ello que también se calcularon las correlaciones de las variables $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$, isopreno y $\text{CH}_{4_{\text{gan}}}$ (las cuales mostraron correlación con HCHO_{OMI}) con la temperatura en ambas regiones de estudio.

La Figura 4.30 muestra los diagramas de dispersión, los coeficientes de correlación de Spearman y los respectivos valores p de las variables $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$, isopreno y $\text{CH}_{4_{\text{gan}}}$ con la temperatura $2m_{24}$ o la temperatura $2m_{\text{OMI}}$, dependiendo de con cuál de las dos definiciones se obtuvo un mayor coeficiente de correlación estadísticamente significativo en la Región de la Ciudad de México. El $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$ mostró correlación positiva débil con la temperatura $2m_{\text{OMI}}$ ($r_s = 0.3775$), mientras que la correlación entre el $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$ y la temperatura $2m_{24}$ (no se muestra) no fue significativa (p de 0.7836). Existió correlación positiva muy fuerte entre el isopreno y la temperatura $2m_{\text{OMI}}$ ($r_s = 0.9080$), al considerar la temperatura $2m$ (no se muestra), la correlación fue menor ($r_s = 0.8360$, $p < 0.0001$). También hubo correlación positiva muy fuerte entre $\text{CH}_{4_{\text{gan}}}$ y la temperatura $2m_{24}$ ($r_s = 0.8542$, $p < 0.0001$), al considerar la temperatura $2m_{\text{OMI}}$ (no se muestra), el coeficiente de correlación fue menor ($r_s = 0.7535$, $p < 0.0001$).

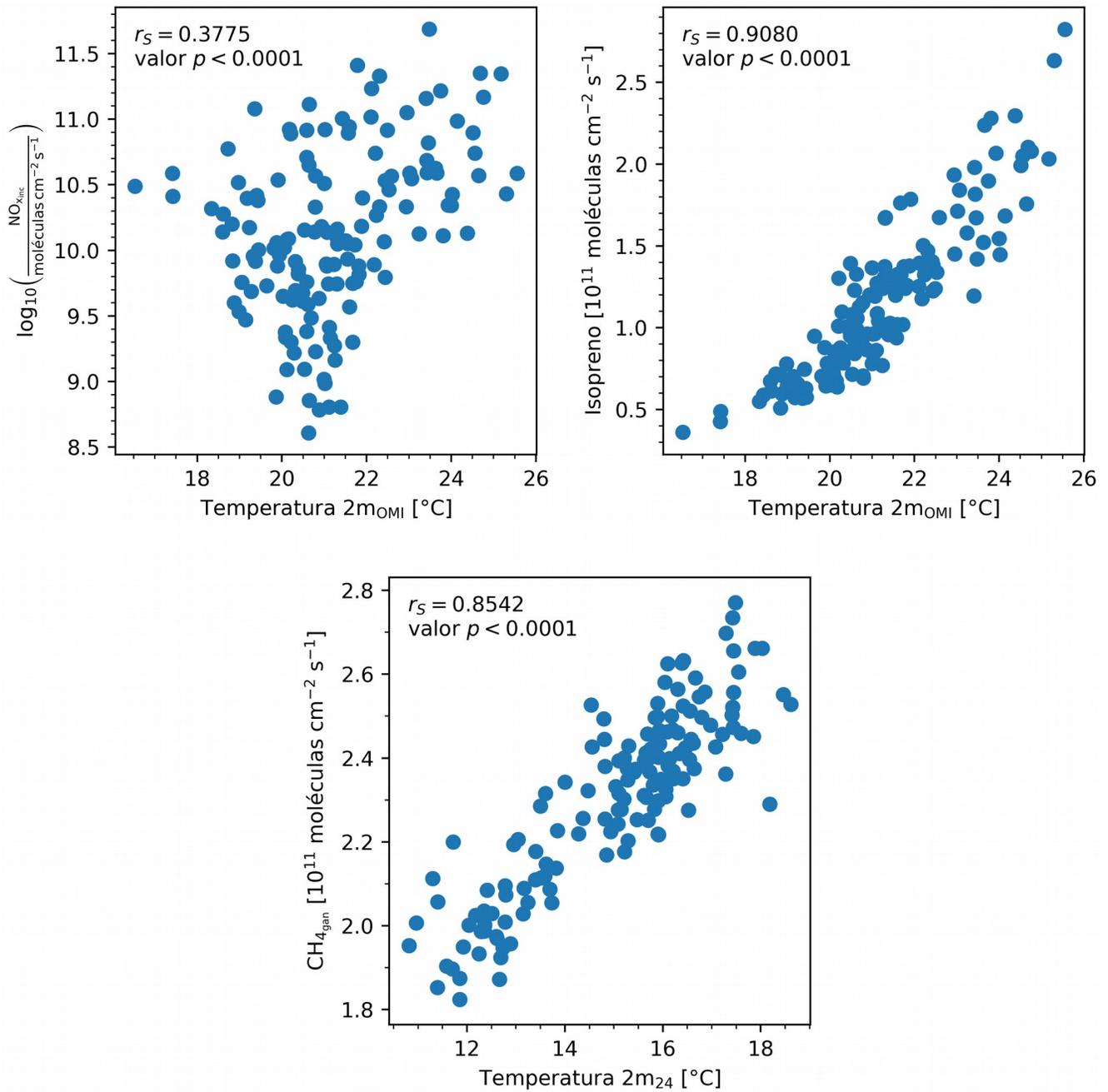


Figura 4.30. Diagramas de dispersión de las variables $\log_{10}(\text{NO}_{x_{inc}})$, isopreno y $\text{CH}_{4_{gan}}$ con la temperatura $2m_{24}$ o con la temperatura $2m_{OMI}$ en la Región de la Ciudad de México. Se incluyen los coeficientes de correlación de Spearman y los respectivos valores p .

La Figura 4.31 muestra los diagramas de dispersión, los coeficientes de correlación de Spearman y los respectivos valores p de las variables $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$, isopreno y $\text{CH}_{4_{\text{gan}}}$ con la temperatura $2m_{24}$ o la temperatura $2m_{\text{OMI}}$, dependiendo de con cuál de las dos definiciones se obtuvo un mayor coeficiente de correlación estadísticamente significativo en la Región del Estado de Oaxaca. El $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$ mostró correlación positiva fuerte con la temperatura $2m_{\text{OMI}}$ ($r_s = 0.6698$), la correlación entre el $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$ y la temperatura $2m_{24}$ (no se muestra) también fue estadísticamente significativa ($p = 0.0001$), pero el coeficiente de correlación fue menor ($r_s = 0.3280$). Existió correlación positiva muy fuerte entre el isopreno y la temperatura $2m_{24}$ ($r_s = 0.8851$), al considerar la temperatura $2m_{\text{OMI}}$ (no se muestra), la correlación fue menor ($r_s = 0.8200$, $p < 0.0001$). También hubo correlación positiva muy fuerte entre $\text{CH}_{4_{\text{gan}}}$ y la temperatura $2m_{24}$ ($r_s = 0.8124$), al considerar la temperatura $2m_{\text{OMI}}$ (no se muestra) también se obtuvo correlación estadísticamente significativa ($p < 0.0001$), aunque el coeficiente de correlación fue inferior ($r_s = 0.4698$).

Así, la temperatura, en cualquiera de las dos definiciones con las que se trabajó a lo largo de esta sección, muestra tener una importante correlación no solamente con la principal variable de este estudio, HCHO_{OMI} , sino también con otras variables que se correlacionan a su vez con esta, como el $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$, el isopreno y el $\text{CH}_{4_{\text{gan}}}$. En general, las mayores correlaciones con la temperatura se obtuvieron en la Región del Estado de Oaxaca, que es la región más cálida.

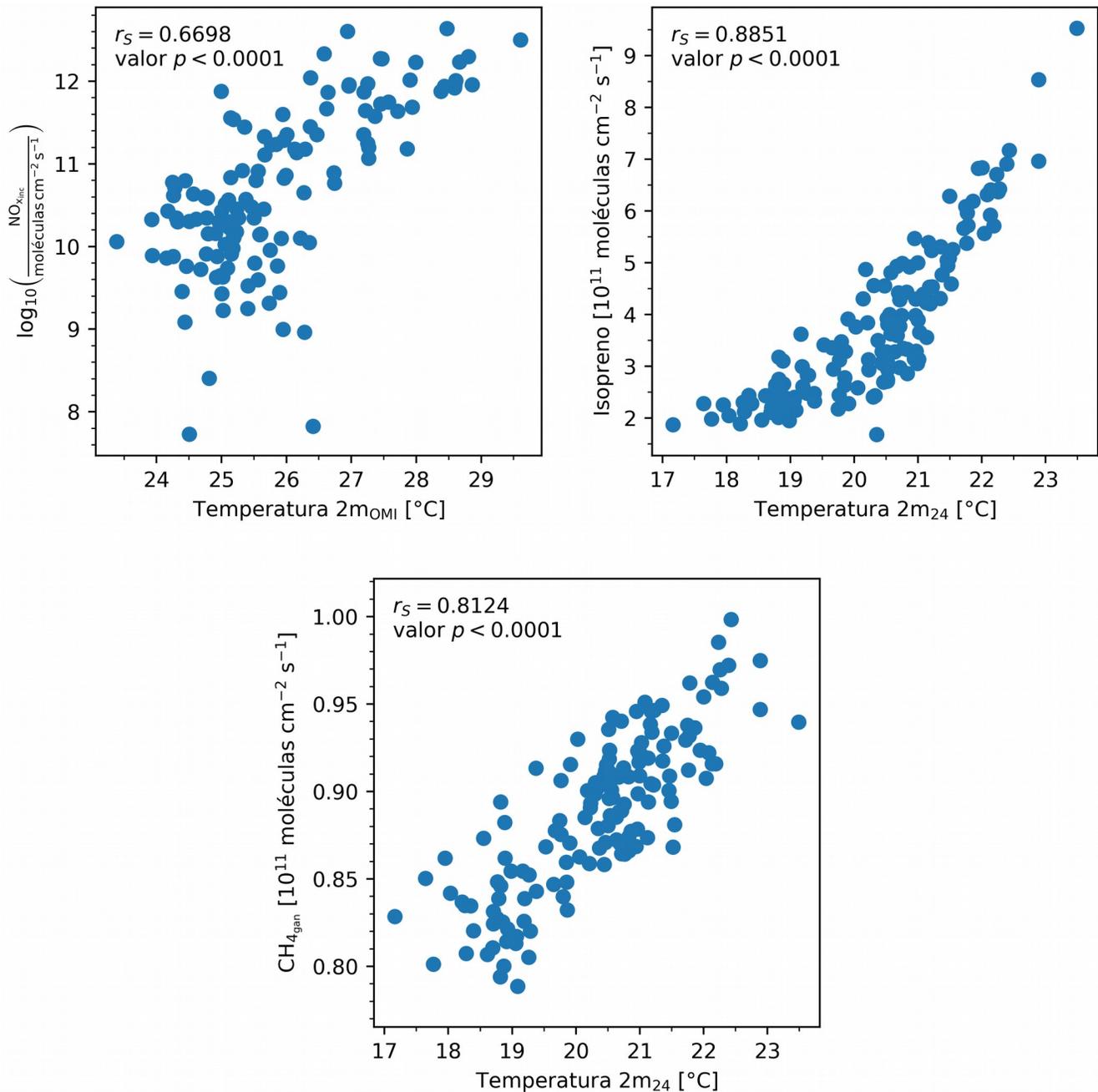


Figura 4.31. Diagramas de dispersión de las variables $\log_{10}(\text{NO}_{x_{inc}})$, isopreno y $\text{CH}_{4_{gan}}$ con la temperatura $2m_{24}$ o con la temperatura $2m_{OMI}$ en la Región del Estado de Oaxaca. Se incluyen los coeficientes de correlación de Spearman y los respectivos valores p .

4.6 Series de tiempo y diagramas de dispersión por mes

La Figura 4.32 muestra las series de tiempo de las variables HCHO_{OMI} , $\text{NO}_{x_{inc}}$, isopreno, HCHO_{sum} y $\text{CH}_{4_{gan}}$ en la Región de la Ciudad de México, se excluye la temperatura por motivos de

claridad. Se observa que el $\text{NO}_{x_{\text{inc}}}$, el isopreno y $\text{CH}_{4_{\text{gan}}}$ presentaron periodicidad anual y estacionalidad mensual. La variable antropogénica HCHO_{sum} tendió a mantenerse prácticamente constante a lo largo de un año, aunque existieron variaciones interanuales. Asimismo, se observó tendencia de incremento en $\text{CH}_{4_{\text{gan}}}$.

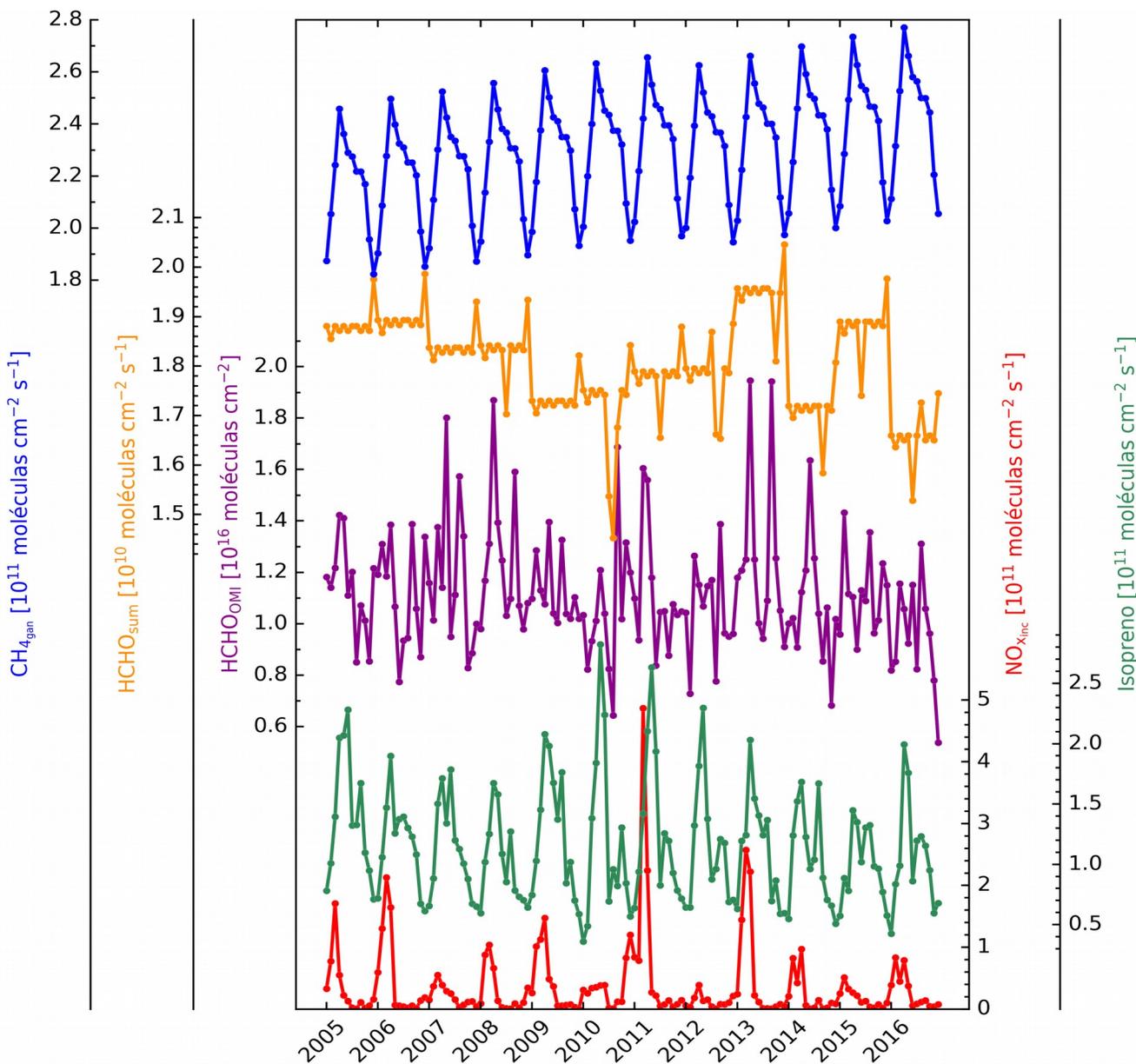


Figura 4.32. Series de tiempo de las variables HCHO_{OMI} (morado), $\text{NO}_{x_{\text{inc}}}$ (rojo), HCHO_{sum} (anaranjado), isopreno (verde) y $\text{CH}_{4_{\text{gan}}}$ (azul) en la Región de la Ciudad de México en el periodo 2005-2016.

La Figura 4.33 presenta los diagramas de dispersión, los coeficientes de correlación de Spearman y los respectivos valores p de HCHO_{OMI} con $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$, isopreno, HCHO_{sum} y la temperatura 2m_{OMI} .

Cada mes se muestra de diferente color, dada la estacionalidad mensual presente en algunas de las variables. Como se ha presentado a lo largo de este capítulo, las mayores correlaciones significativas entre HCHO_{OMI} y las variables procedentes de la quema de biomasa, de las fuentes antropogénicas y de las fuentes biogénicas en la Región de la Ciudad de México fueron débiles. Los mayores valores de $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$ se presentaron durante marzo y abril, mientras que para la variable isopreno, las mayores emisiones acaecieron durante abril y mayo, justamente aquellos en los cuales se presentaron las mayores temperaturas. En el caso de la variable antropogénica HCHO_{sum} , no se observó ningún mes en específico en el cual las emisiones tendieran a ser mayores, aunque se sabe que las emisiones antropogénicas tienden a mantenerse aproximadamente constantes a lo largo de un año (De Smedt et al., 2018).

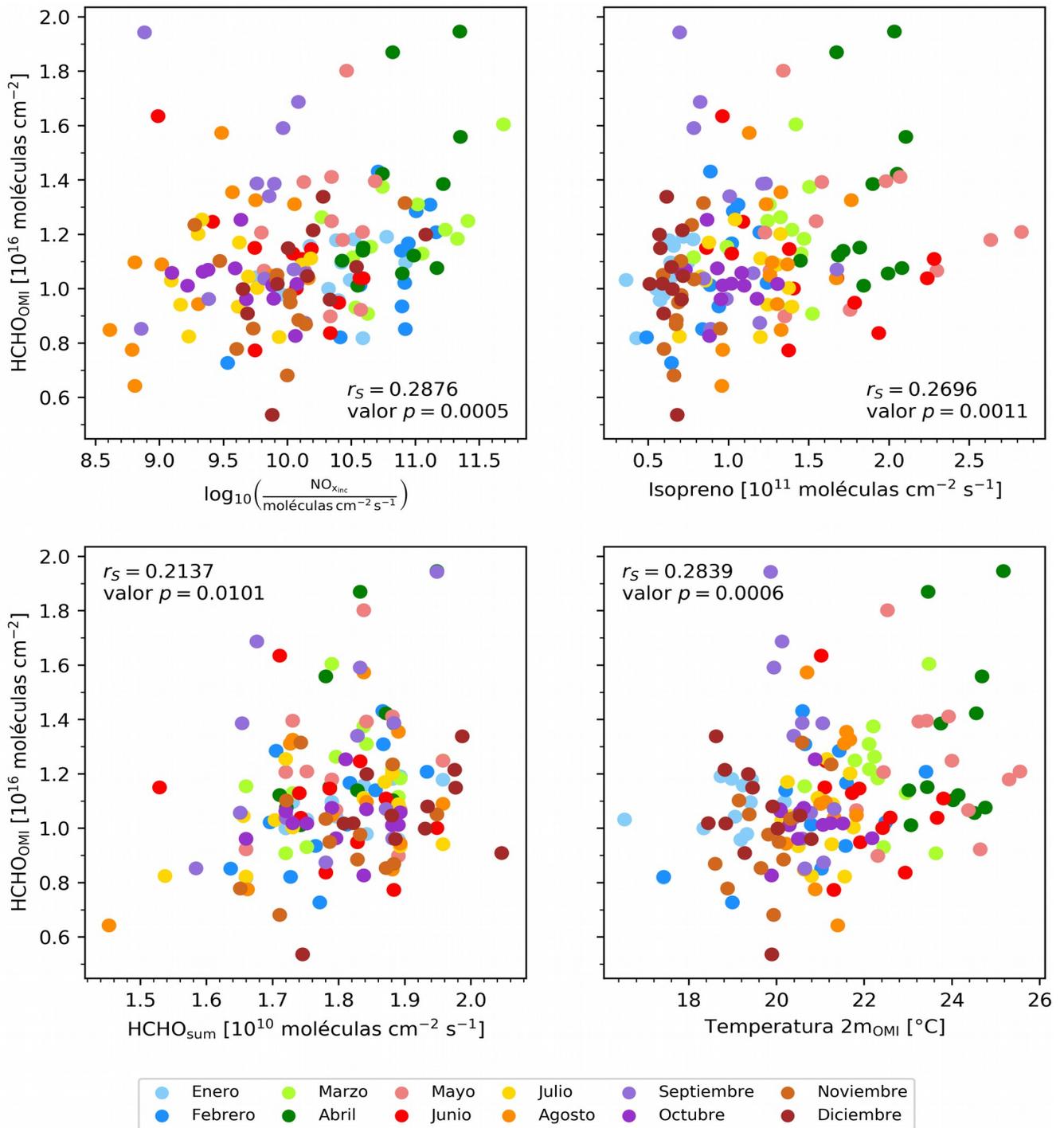


Figura 4.33. Diagramas de dispersión de HCHO_{OMI} con las variables $\log_{10}(\text{NO}_{x_{inc}})$, isopreno, HCHO_{sum} y la temperatura 2m_{OMI}, presentadas de diferentes colores según el mes, en la Región de la Ciudad de México. Se incluyen los coeficientes de correlación de Spearman y los respectivos valores p .

La Figura 4.34 muestra las series de tiempo de las variables HCHO_{OMI} , $\text{NO}_{\text{x,inc}}$, HCHO_{sum} , isopreno y $\text{CH}_{4_{\text{gan}}}$ en la Región del Estado de Oaxaca, se excluye la temperatura por motivos de claridad. Se observa que todas las variables tienen periodicidad anual y estacionalidad mensual. En esta región se observó tendencia de incremento en $\text{CH}_{4_{\text{gan}}}$ y también en HCHO_{OMI} .

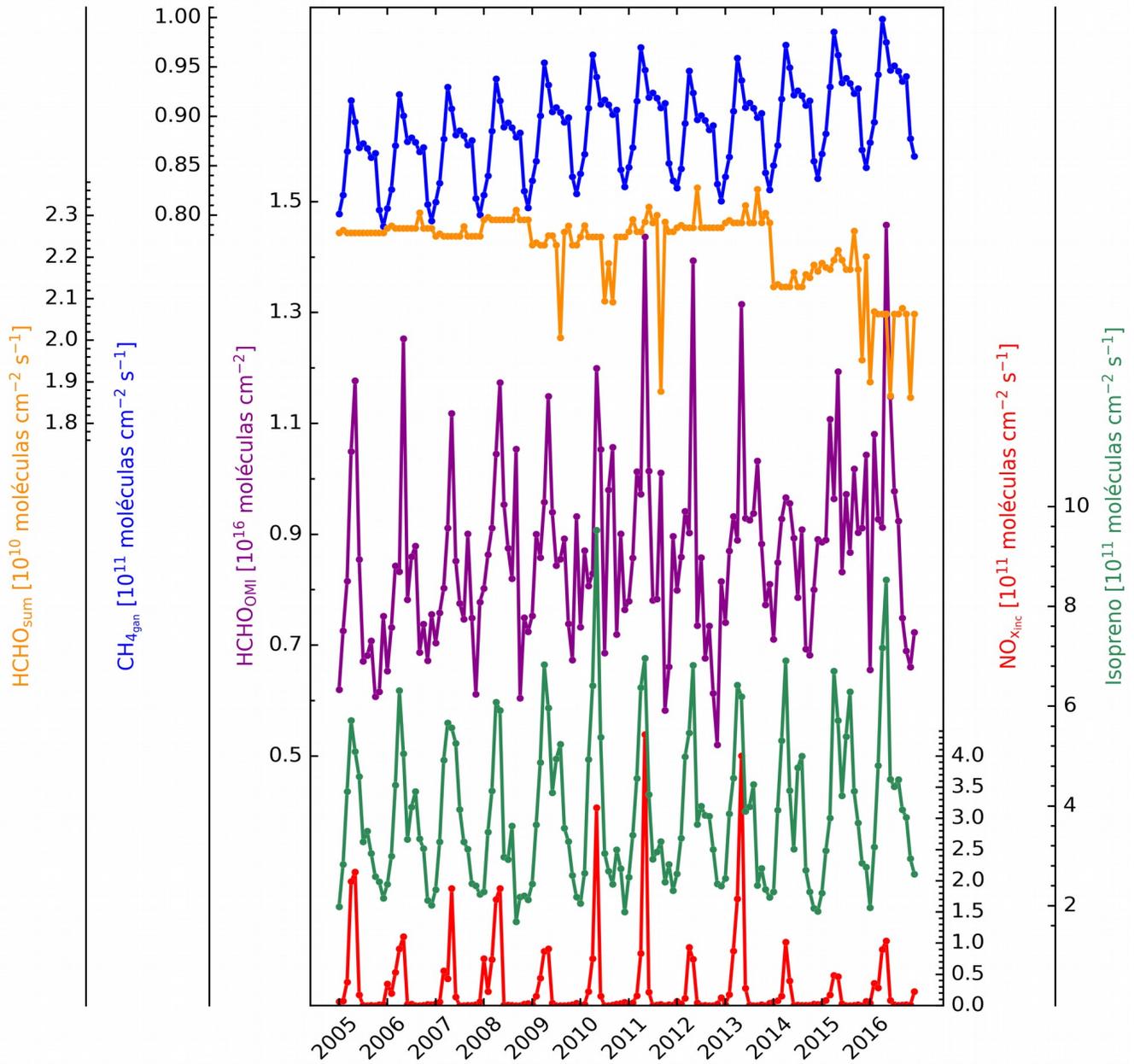


Figura 4.34. Series de tiempo de las variables HCHO_{OMI} (morado), $\text{NO}_{\text{x,inc}}$ (rojo), HCHO_{sum} (anaranjado), isopreno (verde) y $\text{CH}_{4_{\text{gan}}}$ (azul) en la Región del Estado de Oaxaca en el periodo 2005-2016.

La Figura 4.35 presenta los diagramas de dispersión, los coeficientes de correlación de Spearman y los respectivos valores p de HCHO_{OMI} con $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$, isopreno, CH_4_{gan} y la temperatura 2m_{24} . Cada mes se muestra de diferente color, dada la estacionalidad mensual presente en todas las variables. A diferencia de la Región de la Ciudad de México, en la Región del Estado de Oaxaca las mayores correlaciones significativas entre HCHO_{OMI} y las variables procedentes de la quema de biomasa, de las fuentes antropogénicas y de las fuentes biogénicas fueron moderadas. Tal como se observa en la Figura 4.35, durante mayo los valores del $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$ y del isopreno fueron máximos. Durante este mes también se presentan las mayores temperaturas y los mayores valores de HCHO_{OMI} .

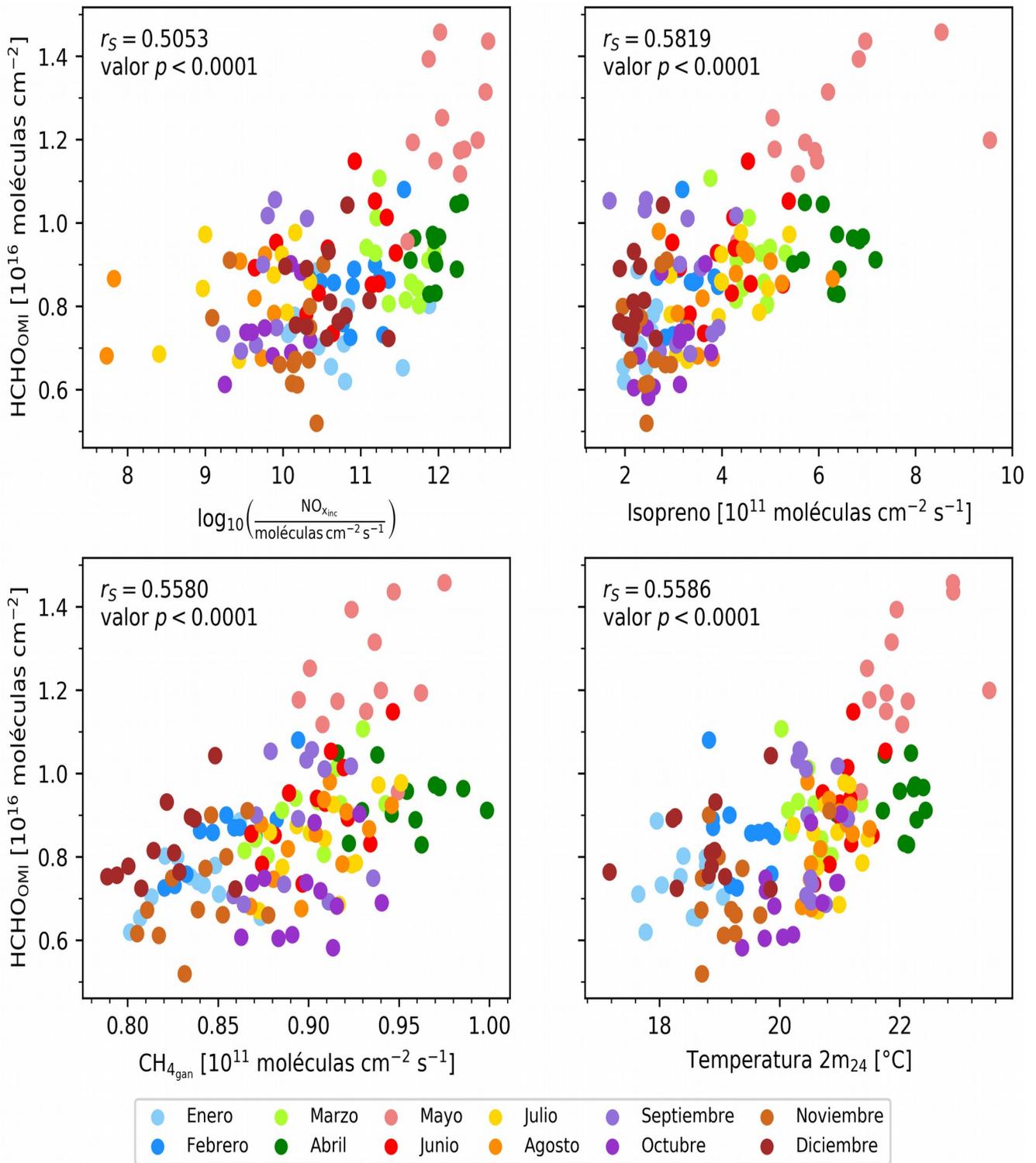


Figura 4.35. Diagramas de dispersión de HCHO_{OMI} con las variables $\log_{10}(\text{NO}_{x_{\text{inc}}})$, isopreno, $\text{CH}_{4_{\text{gan}}}$ y la temperatura $2m_{24}$, presentadas de diferentes colores según el mes, en la Región del Estado de Oaxaca. Se incluyen los coeficientes de correlación de Spearman y los respectivos valores p .

4.7 Regresión lineal multivariada

Con base en lo analizado a lo largo del presente capítulo, se generó un modelo de regresión lineal multivariada en cada región de estudio. Qué es una regresión lineal multivariada, sus supuestos y las diferentes pruebas para evaluar dichos supuestos se explican en el apéndice A, mientras que en el apéndice B se muestran las pruebas aplicadas al modelo de regresión de cada región de estudio.

Que una variable (X_j) en la regresión lineal multivariable sea significativa, quiere decir que su coeficiente (β_j , véase apéndice A) es estadísticamente diferente de cero ($H_0: \beta_j = 0$, $H_1: \beta_j \neq 0$) y, que por tanto, tiene un efecto parcial sobre la variable dependiente, dado lo que explican el resto de las variables independientes incluidas en el modelo.

La Tabla 4.9 muestra el modelo de regresión lineal multivariada de la Región de la Ciudad de México que cumplió con los supuestos de una regresión lineal de este tipo y en la Figura 4.36 se presenta la variable dependiente (HCHO_{OMI}), el modelo ajustado con base en las variables explicativas y los residuales. En el modelo de la Región de la Ciudad de México mostraron ser significativas diversas variables de origen antropogénico como los NO_x provenientes del transporte en caminos ($\text{NO}_{x_{\text{trans}}}$), el HCHO primario proveniente del sector industrial (HCHO_{ind}), el C_3H_6 proveniente de los residuos ($\text{C}_3\text{H}_{6_{\text{res}}}$) y el C_2H_4 proveniente del sector energético ($\text{C}_2\text{H}_{4_{\text{ene}}}$). Es importante mencionar que algunas de las variables antes mencionadas solo mostraron ser significativas en el modelo una vez considerada la estacionalidad (los diferentes meses del año), los cambios estructurales arreglados ($\text{D2009M06}^*_{\text{month}=5}$ y $\text{D2013M07}^*_{\text{month}=6}$) y la variable ficticia (D2013M09) que modela un valor atípico, una observación en la cual hubo un valor muy alto de HCHO_{OMI} (D2013M09). La principal fuente de los NO_x es el transporte en caminos y el inventario de emisiones antropogénicas $\text{CEDS}_{\text{GDB-MAPS}}$ estimó emisiones promedio de $\text{NO}_{x_{\text{trans}}}$ de alrededor de 3×10^{11} moléculas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. En lo que respecta al sector industrial, el inventario $\text{CEDS}_{\text{GDB-MAPS}}$ incluye emisiones debidas a la combustión en diversas industrias como la química, la del hierro-acero, la del papel, la de alimentos, la de bebidas, la del tabaco, la de construcción, la textil, etc., así como procesos de producción de cemento, de metales, de alimentos, de bebidas, de papel, entre otras (la lista detallada está disponible en la Tabla 2 de McDuffie et al. (2020a)). De todos los sectores disponibles en el inventario $\text{CEDS}_{\text{GDB-MAPS}}$, en lo que respecta al HCHO, las mayores emisiones provinieron del sector industrial, con valores promedio de alrededor de 1.3×10^{10} moléculas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. A pesar de no ser el sector de mayores emisiones de C_3H_6 en el inventario $\text{CEDS}_{\text{GDB-MAPS}}$ (el sector de mayores emisiones de dicho compuesto fue la combustión residencial), $\text{C}_3\text{H}_{6_{\text{res}}}$ mostró ser significativa en el modelo (emisiones promedio de alrededor de 2.7×10^8 moléculas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$). En el inventario antes mencionado el sector residual incluye las emisiones debidas a la eliminación de residuos sólidos, al manejo de otros desechos, a la incineración de residuos y al manejo de aguas residuales. El sector energético ha sido reportado como una fuente de COV (Hoesly et al., 2018); el inventario $\text{CEDS}_{\text{GDB-MAPS}}$ reportó emisiones promedio de 2.7×10^7 moléculas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_{4_{\text{ene}}}$. Es importante recalcar que las variables y los sectores del inventario antropogénico CAMS no mostraron ser significativos en el modelo de regresión lineal multivariada de la Región de la

Ciudad de México, se atribuye a la metodología empleada en dicho inventario, es decir, a la extrapolación que se lleva a cabo desde el año 2013 hasta al presente utilizando tendencias lineales ajustadas a los años 2011-2014 del inventario CEDS, a diferencia de la metodología del inventario CEDS_{GDB-MAPS} abordada en la Sección 2.3.3 y disponible a detalle en McDuffie et al. (2020a).

Como se abordó en la Sección 4.4, se esperaba que el factor predominante en las columnas de HCHO observadas en la Región de la Ciudad de México fueran las actividades de origen antropogénico, las cuales dominan la economía de la región. En el estudio de Luecken et al. (2018) se encontró que la formación de HCHO es sensible a los NO_x, en especial a aquellos provenientes de fuentes móviles, por lo que esto coincide con el hecho de que NO_{x,trans} sea significativo en el modelo. Asimismo, de acuerdo con la Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México (2018), el transporte contribuye con el 86% de las emisiones de NO_x. En el caso del HCHO primario, predominó el sector industrial, aunque se sabe que en esta región la principal fuente de HCHO es la oxidación de COVs (Lei et al., 2009), HCHO_{ind} fue significativa como variable explicativa. Se esperaba que los alquenos eteno y propeno tuvieran la mayor contribución al modelo, lo cual no ocurrió, esto podría explicarse con base en lo que se mencionó en la Sección 4.4, las emisiones del inventario CEDS_{GDB-MAPS} permanecen prácticamente constantes a lo largo de todo un año, por lo que si existen intensas emisiones en un determinado mes, el inventario probablemente no sea capaz de diferenciarlo.

La variable de los NO_x provenientes de incendios también mostró ser significativa. En el modelo de regresión lineal multivariada de la Región de la Ciudad de México solo fue posible introducir una variable proveniente de incendios ya que estas presentan una elevada correlación (como se mostró en la Tabla 4.5), por lo que al introducir dos de estas variables en el modelo, ambas dejaban de ser significativas y generaban problemas de multicolinealidad. En la regresión mostrada en la Tabla 4.9 se presenta NO_{x,inc} debido a que con las otras variables mostradas en la Figura 4.19 el modelo generado no pasaba el supuesto de normalidad, además de que los NO_x son los compuestos con mayores emisiones, de las variables recuperadas del inventario GFED4s, en ambas regiones de estudio. Se había analizado en la Figura 4.7 que durante marzo y abril se presentaron elevados valores de columna con respecto a otros meses. Con base en la Figura 4.33 y el modelo generado en el cual los NO_x provenientes de incendios mostraron ser significativos, considero que el incremento de columnas de HCHO observado principalmente durante marzo y abril podría atribuirse a la coexistencia de las actividades antropogénicas con las emisiones de la quema de biomasa. Yokelson et al. (2007) sugirieron que los incendios tenían una influencia significativa en la calidad del aire de la Ciudad de México durante marzo a mayo. En el presente trabajo se encontró que en efecto, existió influencia de la quema de biomasa en la columna de HCHO principalmente durante marzo y abril. Yokelson et al. (2007) también sugirieron que aunque reducir o eliminar las emisiones procedentes de la quema de biomasa no solucionaría los problemas de la calidad del aire en la Ciudad de México, si podría contribuir a mejorar la calidad del aire durante los meses que suele presentarse la quema de biomasa.

En lo que respecta a las emisiones de origen natural, el isopreno, el isopreno_v, los monoterpenos y el metanol mostraban ser variables significativas, sin embargo, se obtenían coeficientes negativos, lo cual

no tiene sentido, por lo que no fueron incluidas en el modelo final. La obtención de coeficientes negativos se atribuye a tres posibles explicaciones, la primera de ellas es que el modelo MEGAN-MOHYCAN no reproduzca adecuadamente la variación mensual de las emisiones biogénicas en la Región de la Ciudad de México; la segunda posible explicación es que, dado que las emisiones de isopreno y de monoterpenos están altamente correlacionadas con la temperatura y dado que la temperatura $2m_{OMI}$ mostró tener una mayor correlación con $HCHO_{OMI}$ que la temperatura $2m_{24}$ (Sección 4.5), tal vez sería más adecuado buscar un inventario en el cual se presente el perfil diario de las emisiones biogénicas, para así promediar solamente las emisiones que se llevan a cabo entre las 19 h y las 21 h UTC, en lugar del promedio mensual de las 24 horas del día (modelo MEGAN-MOHYCAN); la tercera posible explicación es que las emisiones biogénicas en la Región de la Ciudad de México no tengan influencia en $HCHO_{OMI}$, con base en la débil correlación entre esta y el isopreno (Sección 4.3), aunado al coeficiente sin sentido geofísico en la regresión lineal multivariable, esta última explicación parece la más probable.

Ni la temperatura $2m_{24}$ ni la temperatura $2m_{OMI}$ mostraron ser variables significativas en el modelo de regresión lineal multivariada de la Región de la Ciudad de México.

Incluir en la regresión lineal la variable ficticia que modela el valor atípico de 2013M09 es importante, ya que sin esta el modelo no pasa el supuesto de homocedasticidad.

En lo que respecta al modelo en sí, aunque las emisiones antropogénicas y las debidas a la quema de biomasa fueron significativas, no reprodujo tan adecuadamente a $HCHO_{OMI}$. Algunas posibles explicaciones del porqué de esto ya se abordaron previamente. Aún así, el modelo sugiere que las principales causas de las tendencias de HCHO observadas en esta región de estudio se deben a actividades antropogénicas. Sin embargo, las emisiones de quema de biomasa mostraron influir en los valores de columna de HCHO, específicamente durante de marzo y abril, meses en los que se observaron elevados valores de columna de HCHO.

Otro mes en que se observaron valores elevados de columna de HCHO fue septiembre. Con base en el análisis realizado, no fue posible determinar las causas por las cuales se observó incremento de su columna de HCHO. Durante septiembre se festeja la Independencia de México y suele haber gran cantidad de pirotecnia. En algunos trabajos se ha abordado la exacerbación de COV y de NO_x durante celebraciones con pirotecnia (Majumdar, et al., 2015; Li et al., 2019), sin embargo, estas emisiones no están reportadas en los inventarios y tampoco abundan trabajos al respecto en nuestro país. Retama et al. (2019) analizaron el incremento de diversos contaminantes en la Ciudad de México debido a la pirotecnia durante navidad y año nuevo (periodo de estudio: 21 de diciembre de 2013 al 4 de enero de 2014), concluyeron que los fuegos artificiales impactaron la calidad del aire de la Ciudad de México durante su periodo de estudio. Mayo también presentó elevados valores de columna de HCHO, sin embargo, aunque hubo ciertos años en los cuales se exacerbó $NO_{x_{inc}}$, no se considera que la quema de biomasa coexistiendo con las actividades antropogénicas sea la causa de su incremento, por lo que es otro mes que requiere mayor investigación.

La economía de la Región de la Ciudad de México se basa principalmente en industrias, transportes y servicios públicos. Estas actividades mostraron ser relevantes y tuvieron influencia en el análisis de las tendencias de HCHO.

Variable	Coefficient	Std. Error	t-Statistic	Prob.
C	-1.65×10^{16}	5.53×10^{15}	-2.975846	0.0035
NOX_INC	13722.16	3297.428	4.161473	0.0001
NOX_TRANS	33232.10	13303.52	2.497992	0.0138
HCHO_IND	769288.0	189053.9	4.069145	0.0001
C3H6_RES	17469391	6848058.	2.550999	0.0120
C2H4_ENE	2.97×10^8	1.38×10^8	2.156573	0.0330
D2009M06*@MONTH=5	-2.53×10^{15}	1.10×10^{15}	-2.302690	0.0230
D2013M07*@MONTH=6	5.31×10^{15}	1.28×10^{15}	4.136497	0.0001
D2013M09	6.18×10^{15}	1.93×10^{15}	3.205516	0.0017
@MONTH=1	-2.15×10^{15}	7.61×10^{14}	-2.828203	0.0055
@MONTH=2	-2.61×10^{15}	7.89×10^{14}	-3.311024	0.0012
@MONTH=3	-2.10×10^{15}	8.58×10^{14}	-2.447920	0.0158
@MONTH=4	-5.04×10^{14}	8.15×10^{14}	-0.618207	0.5376
@MONTH=5	1.14×10^{15}	9.91×10^{14}	1.153413	0.2510
@MONTH=6	-2.73×10^{15}	8.21×10^{14}	-3.326751	0.0012
@MONTH=7	-1.63×10^{15}	7.54×10^{14}	-2.158714	0.0328
@MONTH=8	-1.18×10^{15}	7.54×10^{14}	-1.563628	0.1205
@MONTH=10	-1.99×10^{15}	7.55×10^{14}	-2.639622	0.0094
@MONTH=11	-2.76×10^{15}	7.58×10^{14}	-3.635602	0.0004
@MONTH=12	-2.25×10^{15}	7.59×10^{14}	-2.958140	0.0037
R-squared	0.507922	Mean dependent var	1.12×10^{16}	
Adjusted R-squared	0.432523	S.D. dependent var	2.39×10^{15}	
S.E. of regression	1.80×10^{15}	F-statistic	6.736453	
Sum squared resid	4.03×10^{32}	Prob(F-statistic)	0.000000	

Tabla 4.9. Regresión lineal multivariada de la Región de la Ciudad de México. La variable dependiente es HCHO_{OMI} .

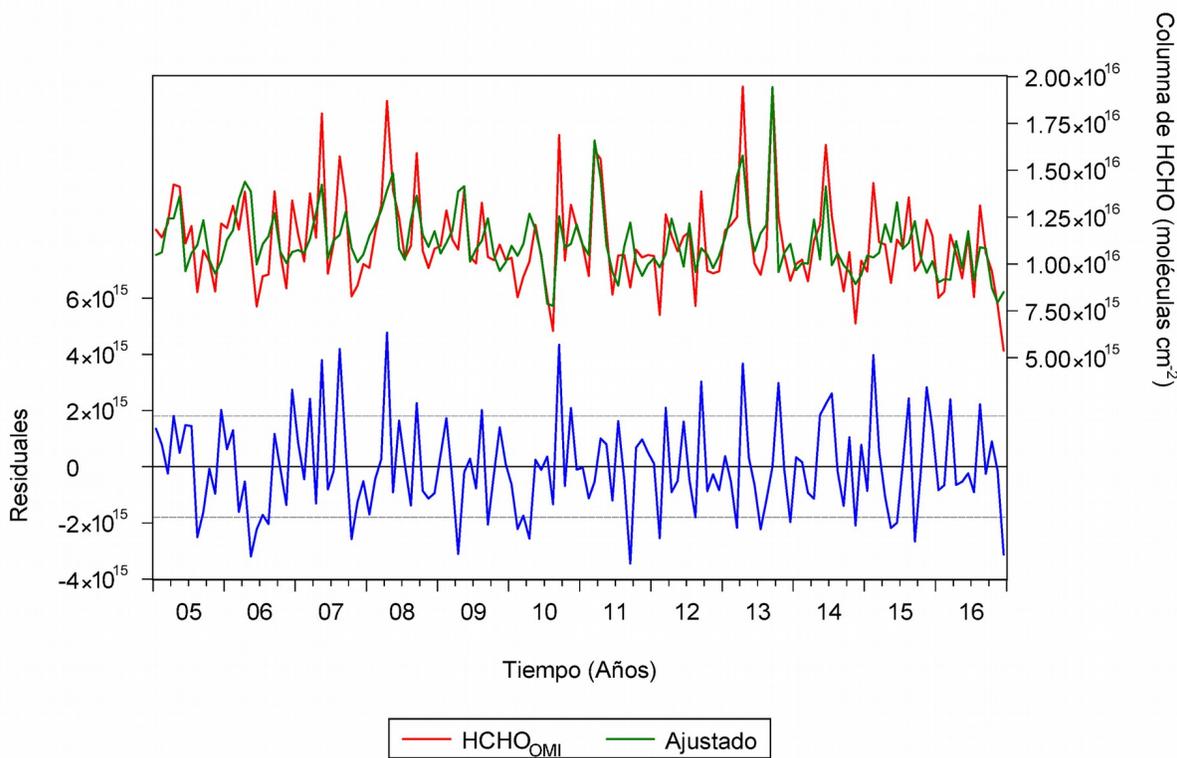


Figura 4.36. HCHO_{OMI}, modelo ajustado con base en las variables explicativas y residuales de la regresión lineal multivariada de la Región de la Ciudad de México.

La Tabla 4.10 muestra el modelo de regresión lineal multivariable de la Región del Estado de Oaxaca que cumplió con los supuestos de una regresión lineal de este tipo y en la Figura 4.37 se presenta la variable dependiente (HCHO_{OMI}), el modelo ajustado con base en las variables explicativas y los residuales. En esta región de estudio las variables biogénicas isopreno y monoterpenos mostraron ser significativas en la regresión lineal (por separado), sin embargo, dado que ambas están altamente correlacionadas (Tabla 4.8), solo fue posible introducir una de las dos en el modelo final, ya que si se introducían ambas ninguna resultaba ser significativa y además se presentaban problemas de multicolinealidad. Debido a que el isopreno es el compuesto de origen biogénico más emitido a la atmósfera y ha mostrado influir fuertemente en esta (Guenther et al., 2006; Müller et al., 2008; Guenther et al., 2012), se prefirió incluir este compuesto en el modelo en lugar de los monoterpenos. Debido a que el isopreno y la temperatura 2m, en cualquiera de sus definiciones, también mostraron una elevada correlación en esta región de estudio (Sección 4.5), sucedía algo similar a lo explicado previamente con el isopreno y los monoterpenos, por lo que en el modelo final no se incluyó la temperatura 2m (en ninguna de sus definiciones). La variable isopreno_v no mostró ser significativa en esta región de estudio, en otros trabajos ya se ha mencionado que γ_{SM} suele estar asociado con elevadas incertidumbres (Müller et al., 2008; Guenther et al., 2012), por lo que suele asumirse que tiene un valor

de uno (Stavrakou et al., 2018), tal como se asumió en la variable isopreno, la cual si resultó ser significativa. La variable biogénica metanol tampoco mostró ser significativa.

La oxidación del isopreno parece ser la principal fuente de columna de HCHO en la Región del Estado de Oaxaca. De acuerdo con el Centro Mario Molina (2011), en el Estado de Oaxaca las principales fuentes de COV son de origen natural (94.9%), reafirmando que las fuentes biogénicas son el factor predominante de formación de HCHO en esta región de estudio.

En secciones anteriores se había obtenido una correlación moderada entre HCHO_{OMI} y el CH_4 en la Región del Estado de Oaxaca, ya fuera con la suma de todos los sectores existentes en el inventario antropogénico CAMS para dicha molécula ($\text{CH}_{4_{\text{sum}}}$) o con el sector de mayores emisiones de la misma ($\text{CH}_{4_{\text{gan}}}$). En el modelo de regresión lineal multivariada, tanto $\text{CH}_{4_{\text{sum}}}$ como $\text{CH}_{4_{\text{gan}}}$ mostraban ser significativas (por separado), sin embargo, en ambos casos el modelo generado no cumplía con el supuesto de no autocorrelación en el rezago número 12 (aún incluyendo el segundo rezago de la variable dependiente HCHO_{OMI}), por lo que en la regresión mostrada en la Tabla 4.10 se ajustó una tendencia de incremento, la cual resultó ser significativa y se asocia con el incremento de CH_4 en esta región de estudio. A nivel mundial, las principales contribuciones al incremento de CH_4 son el sector pecuario (fermentación entérica, manejo de excretas) y las emisiones provenientes de vertederos. De acuerdo con el INNEC y la SEMARNAT (2012), en el estado de Oaxaca se producen 1881.33 toneladas de residuos sólidos urbanos por día y es la entidad con mayor número de tiraderos a cielo abierto (aproximadamente un 80%). Alrededor de un 55% de los residuos sólidos urbanos producidos son vertidos en los tiraderos antes mencionados.

El Estado de Oaxaca es un importante centro agropecuario con quemas agrícolas abundantes durante los marzo a mayo (principalmente mayo), tal como se analizó en secciones anteriores. Las emisiones de NO_x provenientes de los incendios mostraron ser significativas en el modelo de regresión lineal multivariada. En lugares donde la principal fuente de HCHO es la oxidación de isopreno proveniente de la vegetación se apuesta por disminuir las emisiones de NO_x , ya que controlar las emisiones de isopreno sería extremadamente difícil. Zhu et al. (2017a) realizaron una simulación de la oxidación de isopreno en ausencia de NO_x de origen antropogénico a lo largo de los Estados Unidos con ayuda del modelo GEOS-Chem y encontraron una disminución de HCHO entre 10%-30% dependiendo de la locación. En el estado de Guanajuato la quema de residuos agrícolas (esquilmos) se encuentra tipificada como un delito y dicha actividad se encuentra regulada bajo la Norma Técnica Ambiental NTA-IEE-005/2007 (2008), la cual establece especificaciones para la gestión integral de los residuos agrícolas, así como la prevención y control de la contaminación generada por su manejo inadecuado. En la Norma previamente mencionada se propone el aprovechamiento sustentable de los residuos agrícolas y subproductos agroindustriales mediante su uso para la alimentación del ganado, para la producción de hongos comestibles, para la producción de humus mediante lombricultura y para la elaboración de materiales de construcción. Otras alternativas a la quema de los residuos agrícolas son la generación de camas en establos y la reincorporación de los residuos al suelo de cultivo para enriquecerlo (CCA, 2014). Las alternativas antes presentadas podrían ser útiles para disminuir las

emisiones de NO_x provenientes de los incendios en la Región del Estado de Oaxaca y por tanto, disminuir los rendimientos de la oxidación de isopreno en presencia de NO_x provenientes de los incendios que dan lugar a la formación de HCHO.

Otro aspecto que se consideró en el modelo fue la contribución de la estacionalidad, la cual previamente se analizó que tenía una gran importancia en esta región de estudio (Figuras 4.11 y 4.12).

En el modelo de regresión lineal multivariada de la Región del Estado de Oaxaca fue necesario introducir la variable HCHO_{OMI} en su segundo rezago ($\text{HCHO}_{\text{OMI}}(-2)$), ya que los residuales mostraban estar correlacionados. Al introducir dicha variable el modelo cumple con el supuesto de no autocorrelación. HCHO_{OMI} depende linealmente de sus valores anteriores, específicamente de su segundo rezago.

$\text{D2013M010}^* @ \text{MONTH}=9$ permite arreglar el cambio estructural y las variables ficticias D2006M09 y D2012M09 permiten que el modelo cumpla con el supuesto de homocedasticidad.

El modelo de regresión lineal multivariada reproduce mucho mejor a HCHO_{OMI} en esta región de estudio que en la Región de la Ciudad de México.

La economía de la Región del Estado de Oaxaca se basa principalmente en actividades de índole agropecuario. Estas actividades mostraron influir en las tendencias de las columnas de HCHO. Aunque el factor predominante de origen de HCHO fueron las emisiones biogénicas de isopreno, las emisiones provenientes de la quema de biomasa debido a la agricultura de temporal y las emisiones de metano provenientes del sector ganadero mostraron repercutir en las columnas de HCHO. Las emisiones de metano incluso mostraron tendencia de incremento en el periodo de estudio analizado.

Así, el HCHO tuvo su origen principalmente a partir de las actividades económicas que se llevaron a cabo en cada región de estudio.

Variable	Coefficient	Std. Error	t-Statistic	Prob.
C	3.09×10^{15}	1.12×10^{15}	2.742816	0.0070
ISOPRENO	2806.376	1195.509	2.347431	0.0205
NOX_INC	413.4951	187.8044	2.201733	0.0295
@TREND	6.05×10^{12}	2.18×10^{12}	2.771987	0.0064
HCHO_OMI(-2)	0.300143	0.080243	3.740430	0.0003
D2013M10*@MONTH=9	-2.33×10^{15}	6.36×10^{14}	-3.669213	0.0004
D2006M09	-2.77×10^{15}	9.67×10^{14}	-2.863949	0.0049
D2012M09	-2.85×10^{15}	9.64×10^{14}	-2.956437	0.0037
@MONTH=1	1.09×10^{15}	6.14×10^{14}	1.769935	0.0792
@MONTH=2	1.64×10^{15}	5.08×10^{14}	3.234418	0.0016
@MONTH=3	1.90×10^{15}	5.40×10^{14}	3.528090	0.0006
@MONTH=4	1.08×10^{15}	5.43×10^{14}	1.991981	0.0486
@MONTH=5	3.59×10^{15}	5.80×10^{14}	6.195908	0.0000
@MONTH=6	1.64×10^{15}	4.36×10^{14}	3.754742	0.0003
@MONTH=8	9.44×10^{14}	4.45×10^{14}	2.120067	0.0360
@MONTH=9	2.91×10^{15}	5.74×10^{14}	5.079173	0.0000
@MONTH=10	2.18×10^{14}	5.15×10^{14}	0.423073	0.6730
@MONTH=11	2.38×10^{14}	5.15×10^{14}	0.462484	0.6446
@MONTH=12	1.91×10^{15}	6.23×10^{14}	3.064267	0.0027
R-squared	0.755948	Mean dependent var	8.68×10^{15}	
Adjusted R-squared	0.720233	S.D. dependent var	1.69×10^{15}	
S.E. of regression	8.94×10^{14}	F-statistic	21.16616	
Sum squared resid	9.83×10^{31}	Prob(F-statistic)	0.000000	

Tabla 4.10. Regresión lineal multivariada de la Región del Estado de Oaxaca. La variable dependiente es HCHO_{OMI} .

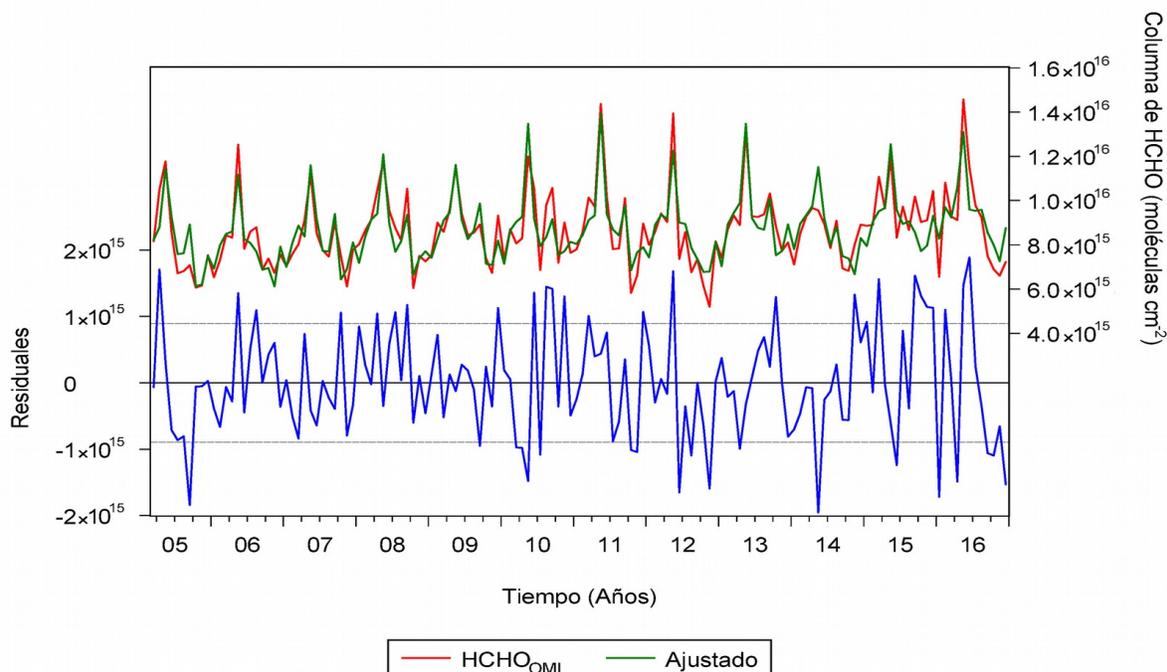


Figura 4.37. HCHO_{OMI}, modelo ajustado con base en las variables explicativas y residuales de la regresión lineal multivariada de la Región del Estado de Oaxaca.

4.8 Columnas de HCHO del instrumento TROPOMI

La Figura 4.38 muestra los promedios de las columnas de HCHO, obtenidas mediante el instrumento TROPOMI, para el año 2019. De manera similar a la Figura 4.1, existió abundancia de la molécula de estudio en los estados de Nayarit, Jalisco, Colima, Michoacán, Guerrero, Oaxaca, Chiapas, Tabasco, Veracruz, Morelos, el Estado de México y la Ciudad de México; así como ciertas regiones en San Luis Potosí y en Nuevo León. Con el instrumento TROPOMI es posible incrementar la resolución de los mapas con respecto al instrumento OMI.

La abundancia de HCHO para el año 2019 en la Región del Estado de Oaxaca se concentró principalmente en el oeste, suroeste y noreste de la región. Por otro lado, en la Región de la Ciudad de México, la abundancia de HCHO predominó principalmente en el centro de la misma, tendencia que corresponde con la distribución espacial de las emisiones de COV y NO_x de las Figuras 19 y 21 del Inventario de Emisiones de la Ciudad de México 2016 (Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México, 2018).

El objetivo de presentar las columnas de HCHO obtenidas del instrumento TROPOMI no es llevar a cabo un análisis como el que se presentó para las columnas de HCHO obtenidas del instrumento OMI, dado que el número de observaciones aún son muy pocas, sino solo mostrar de manera gráfica y cualitativa cómo ha sido mejorada la resolución espacial de las columnas. Esto contribuirá a que en el

futuro se puedan analizar las tendencias de HCHO, sus meses de incremento, las principales fuentes que lo exacerban y las actividades económicas que le dan origen con una mejor resolución espacial.

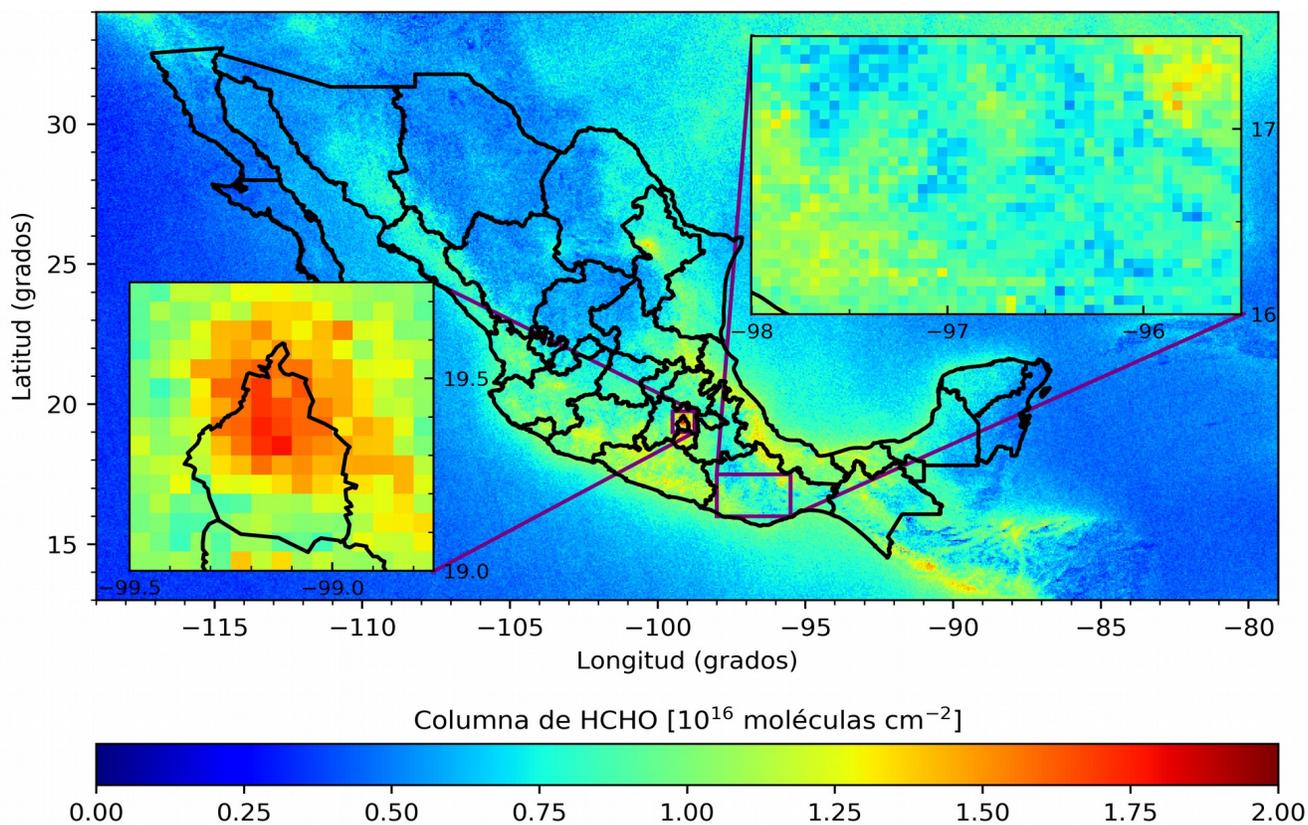


Figura 4.38. Promedios de las columnas de HCHO, obtenidas mediante el instrumento TROPOMI, para el año 2019 en la República Mexicana. Se muestra también un acercamiento a las zonas de estudio, la Región de la Ciudad de México (izquierda) y la Región del Estado de Oaxaca (derecha). La resolución del mapa es de $0.05^\circ \times 0.05^\circ$.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

En este trabajo se analizaron las tendencias y los principales meses o épocas del año en los cuales existió un incremento de la columna de HCHO, obtenida del instrumento OMI, a bordo del satélite Aura, en dos regiones de estudio con economías diferentes, la Región de la Ciudad de México y la Región del Estado de Oaxaca, en el periodo 2005-2016. Las principales fuentes de HCHO son las emisiones de COV y de NO_x provenientes de actividad antropogénica, actividad biogénica y por quema de biomasa, por lo que para inferir las principales fuentes de HCHO en cada región de estudio y analizar cómo estas contribuyeron a las tendencias y a determinados meses de incremento de HCHO, se recurrió al uso de inventarios. En el caso de la actividad antropogénica se utilizaron CEDS_{GDB-MAPS} y CAMS, para la actividad biogénica se trabajó con las emisiones del modelo MEGAN-MOHYCAN y para la quema de biomasa el inventario utilizado fue GFED4s. Las columnas de HCHO obtenidas del instrumento OMI acopladas con inventarios de emisiones permitieron determinar los factores predominantes que contribuyeron al incremento de HCHO, así como a la inferencia de las actividades económicas que predominaron en cada región de estudio. La Figura 5.1 muestra un cuadro sinóptico con las conclusiones para cada región analizada.

El instrumento TROPOMI, a bordo del satélite Sentinel-5P, permitirá analizar las tendencias de HCHO, sus meses de incremento, las principales fuentes que lo exacerban y las actividades económicas que le dan origen con una mejor resolución espacial.

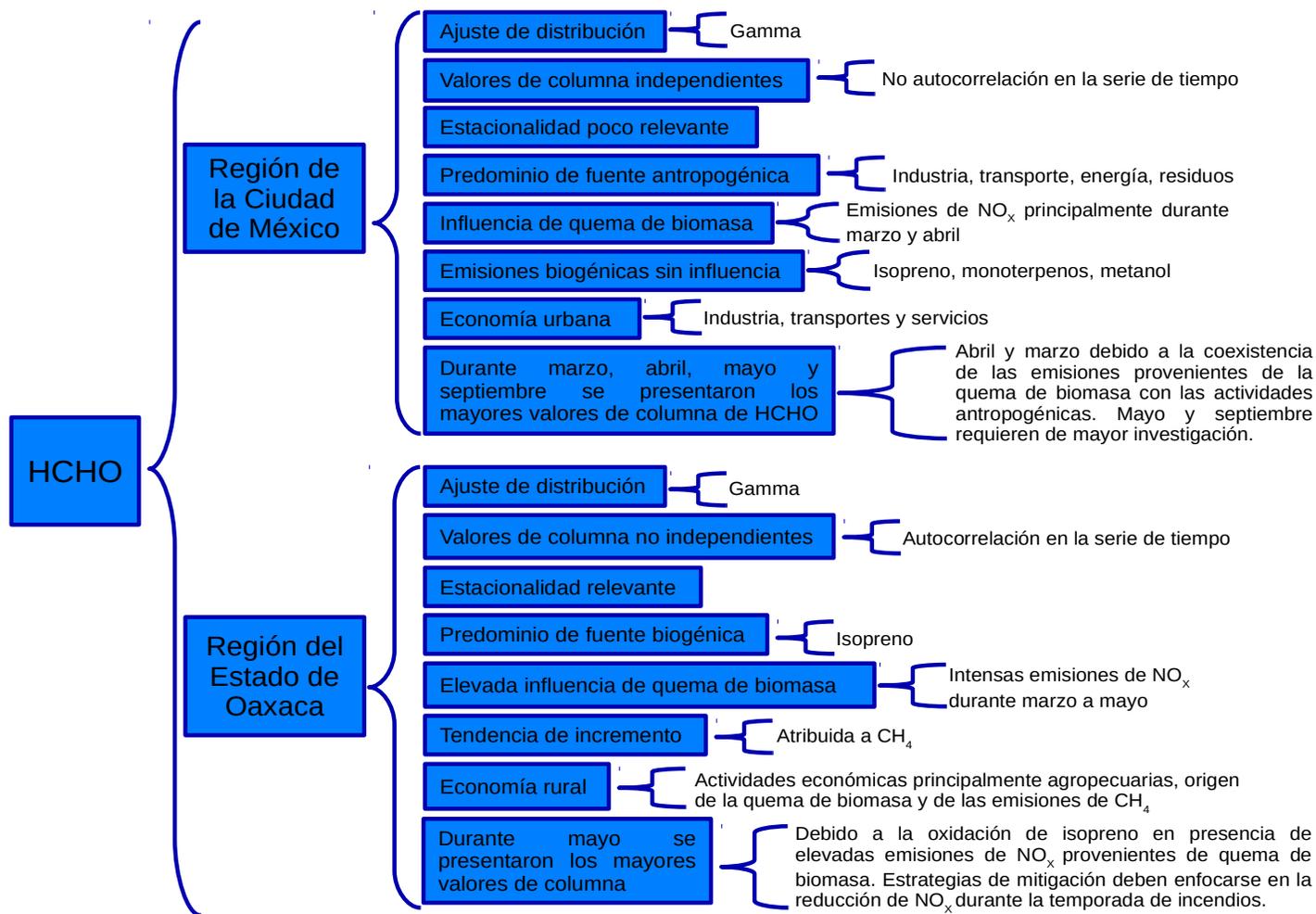


Figura 5.1. Cuadro sinóptico de conclusiones para las dos regiones de estudio analizadas.

APÉNDICE A

Se presenta, de manera resumida, una breve descripción del modelo de regresión lineal multivariada, los supuestos de dicho modelo y los fundamentos de las pruebas para la evaluación de los mismos. La información está basada principalmente en Gujarati & Porter (2010), por lo que se si desea una mayor profundización en el tema, se sugiere consultar dicha referencia.

Breve descripción del modelo de regresión lineal multivariada

La regresión lineal multivariada tiene como objetivo analizar un modelo que pretende explicar el comportamiento de una variable (variable endógena, dependiente o explicada), denominada Y , utilizando la información proporcionada por los valores tomados por un conjunto de variables explicativas (exógenas o independientes) designadas como $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, \dots, X_K$. El modelo lineal viene dado de la forma:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_K X_K + u$$

Donde los términos $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots, \beta_K$ se denominan coeficientes (parámetros) de regresión y representan el efecto parcial de cada variable explicativa $X_1, X_2, X_3, \dots, X_K$ sobre Y , es decir, cada β_i representa los efectos de cada X_i sobre Y dado lo que ya explicaron el resto de variables independientes incluidas en el modelo. El coeficiente β_0 se denomina término constante o independiente del modelo. El término u se denomina término de error del modelo y representa aquellos factores que afectan pero que no son considerados en forma explícita en el modelo.

El propósito de la regresión lineal multivariada es predecir la media condicional de Y con respecto a X , así como cuantificar la relación entre las variables.

Si se dispone de un conjunto T de observaciones para cada una de las variables endógena y exógenas, entonces el modelo puede escribirse como:

$$Y_t = \beta_0 + \beta_1 X_{1,t} + \beta_2 X_{2,t} + \dots + \beta_K X_{K,t} + u_t \quad t = 1, 2, 3, \dots, T$$

Donde Y_t es la media condicional, $Y_t = \mu_t + u_t$; $\mu_t = \beta_0 + \beta_1 X_{1,t} + \beta_2 X_{2,t} + \dots + \beta_K X_{K,t}$ representa el componente sistemático y u_t representa el componente aleatorio, el cual no debe contener información sistemática, es decir, debe ser similar a ruido blanco. La ecuación previamente especificada también puede ser abreviada como:

$$Y_t = X\beta + u_t.$$

Supuestos del modelo de regresión lineal multivariada

- **Correcta especificación.** El componente sistemático propuesto es el correcto, no hay variables redundantes ni variables omitidas; si lo anterior no se cumple, existen dos casos con diferentes repercusiones:
 - Variables omitidas: Se obtienen estimadores sesgados e inconsistentes.
 - Variables redundantes: No se puede confiar en las pruebas de hipótesis realizadas.
- **Forma funcional.** Se asume que el modelo de regresión es lineal (lineal en los parámetros, no en las variables). Si lo anterior no se cumple, se obtienen estimadores sesgados e inconsistentes.
- **Permanencia estructural.** Los parámetros de la regresión son estables y válidos para toda la muestra, la relación entre las variables es estable durante el periodo de muestra. Si no se cumple lo antes mencionado, se obtienen estimadores sesgados e inconsistentes.
- **Normalidad.** Los errores de la regresión lineal se distribuyen de manera normal. Si esto no se cumple, afecta las pruebas de hipótesis (t, chi-cuadrada (χ^2), F), ya que estas requieren normalidad.
- **Homocedasticidad.** La varianza de u_t es constante (no cambia ni con t ni con X_t). Si no se cumple, los coeficientes de regresión siguen siendo insesgados, pero los errores estándar y los estadísticos de prueba ya no son válidos.
- **No autocorrelación.** Los errores u_t son independientes entre sí. Si no se cumple, los coeficientes de regresión siguen siendo insesgados, pero los errores estándar y los estadísticos de prueba ya no son válidos.
- **Exogeneidad.** Implica que u_t y $X_{i,t}$ tienen una influencia separada y aditiva sobre Y_t , ya que si u_t y $X_{i,t}$ están correlacionadas, no es posible determinar sus efectos individuales sobre Y_t . Si el supuesto no se cumple, las estimaciones no son válidas. Existen diversas causas por las cuales no se cumple la exogeneidad, como la omisión de variables o la causalidad simultánea.
- **Multicolinealidad.** Las variables explicativas no están correlacionadas, por lo que cada una de ellas tiene una influencia separada y aditiva sobre Y_t . Si las variables explicativas están correlacionadas, no es posible separar sus efectos individuales sobre Y_t . Existen dos tipos de multicolinealidad:
 - Multicolinealidad perfecta: No es posible estimar la regresión ya que alguna de las variables explicativas es una combinación lineal de otras variables.
 - Multicolinealidad imperfecta: Las variables explicativas están altamente correlacionadas. Sí es posible estimar el modelo, pero los errores estándar se incrementan y pequeños cambios en la regresión modifican en gran medida los valores de los coeficientes estimados.
- La varianza de las variables es mayor a cero.

- El número de observaciones, T , es mayor al número de parámetros que se desean estimar, k .

Pruebas para la evaluación de supuestos

➤ **Ramsey-RESET**

- Prueba general para detectar errores de especificación en el modelo.
- Además de detectar una forma funcional incorrecta, sirve para detectar errores por variables omitidas y correlación entre las variables explicativas y el término de error (no exogeneidad).
- Basada en el principio de adición de variables (regresión auxiliar), se muestra un ejemplo a continuación:

Supongamos que el modelo estimado es:

$$Y_t = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 X_t + u_t$$

La prueba RESET(1) sería:

$$\hat{u}_t = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 X_t + \alpha \hat{Y}_t^2 + \varepsilon_t$$

¿Hay algo que \hat{Y}_t^2 me explica de Y_t ? Si no es así, no hay elementos no lineales que no sean explicados por las variables explicativas, por lo que en dicho caso la forma funcional es correcta.

H_0 : $\alpha = 0$, forma funcional correcta.

H_1 : $\alpha \neq 0$, forma funcional incorrecta.

RESET(2):

$$\hat{u}_t = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 X_t + \alpha_1 \hat{Y}_t^2 + \alpha_2 \hat{Y}_t^3 + \varepsilon_t$$

Busca si hay relaciones cuadráticas o cúbicas que no estén incorporadas al modelo. La prueba se repite para RESET(3), RESET(4), ..., hasta que la matriz sea no invertible.

En general, cuando se trata del principio de adición de variables:

H_0 : $\alpha = 0$, no hay problema, $p > 0.05$.

H_1 : $\alpha \neq 0$, hay problema, $p < 0.05$.

- Es una prueba no constructiva, ya que se desconoce cuál es el problema.
- Corrección: Transformación de variables, incluir potencias o productos cruzados. Re-especificación del modelo.

➤ **White**

- Prueba para detectar heterocedasticidad no condicional.

- También detecta no linealidad (forma funcional incorrecta) y no exogeneidad, aunque esta prueba no es específica para dichos supuestos.
- Basada en el principio de adición de variables (regresión auxiliar).
- Corrección: Transformación de los datos, revisión de valores atípicos.

➤ **Breusch-Godfrey**

- Prueba para detectar si existe autocorrelación de orden m .
- Basada en el principio de adición de variables (regresión auxiliar) considerando los m retardos de los residuos.
- Corrección: Incluir en la regresión rezagos de la variable dependiente o de las variables independientes, según sea el caso.

➤ **Ljung-Box**

- Prueba para detectar si existe autocorrelación de orden m .
- El estadístico de prueba es $Q = T(T+2) \sum_{j=1}^m \left(\frac{\hat{\rho}_j}{T-j} \right)^2$, donde $\hat{\rho}_j$ es la autocorrelación estimada con el rezago j de los residuales. Q se distribuye aproximadamente como una chi-cuadrada.

H_0 : No autocorrelación hasta el rezago j .

H_1 : Autocorrelación.

- Corrección: Incluir en la regresión rezagos de la variable dependiente o de las variables independientes, según sea el caso.

➤ **Jarque-Bera**

- Prueba para detectar si existe normalidad en los errores de la regresión lineal.
- El estadístico de prueba es $JB = \frac{S^2}{6} + \frac{(K-3)^2}{24}$, donde S es la asimetría y K es la curtosis de la distribución. JB se distribuye aproximadamente como una chi-cuadrada.

H_0 : Normalidad.

H_1 : No normal.

- Corrección: Incluir variables ficticias para los valores atípicos, arreglar cambio estructural o heterocedasticidad, revisar si existe alguna tendencia omitida.

➤ **Chow**

- Prueba para detectar si existe permanencia estructural.

- No se basa en el principio de adición de variables, sino que la muestra completa (T , número de observaciones totales) es dividida en dos periodos (T_1 y T_2), basándose en algún criterio.
- La prueba consiste en estimar tres regresiones, una para T ($T = T_1 + T_2$), otra para el primer periodo (T_1) y otra para el segundo periodo (T_2).
- Se obtiene la suma de los errores al cuadrado (SEC) para las tres regresiones.
- Si existe permanencia estructural, entonces $SECT = SECT_1 + SECT_2$ (estadísticamente iguales).
- Si hay cambio estructural, entonces $SECT > SECT_1 + SECT_2$.
- El estadístico de Chow es:

$$F = \frac{(SECT - (SECT_1 + SECT_2)) / k}{(SECT_1 + SECT_2) / (T - 2k)}$$

Donde k es el número total de parámetros. El estadístico se comporta como una distribución F.

- Problema con esta prueba: Debe proponerse en qué fecha ocurrió el cambio estructural y muchas veces se desconoce dicha información.

➤ **Quandt-Andrews**

- Prueba para detectar si existe permanencia estructural.
- Se realiza un prueba Chow para cada posible observación entre dos fechas T_1 y T_2 .
- Los n estadísticos de prueba de todas las pruebas Chow se resumen en un solo estadístico para evaluar la hipótesis nula de que no existe cambio estructural entre T_1 y T_2 .
- La prueba puede realizarse sobre todos los coeficientes de la regresión o solamente sobre algunos de ellos.
- Corrección: Variables ficticias.

➤ **CUSUM y CUSUMQ** (CUSUM de los cuadrados)

- Ambas son pruebas gráficas, por lo que si existe salida del intervalo de confianza, existe cambio estructural.

➤ **VIF** (Valor de inflación de la varianza)

- Prueba para detectar si existe multicolinealidad entre las variables explicativas.
- Algunas señales que indican presencia de multicolinealidad son:
 - ✓ Variables independientes poco significativas y a la vez R^2 alta (por encima de 0.8).
 - ✓ Gran significatividad conjunta del modelo (prueba F significativa).

- $VIF = \frac{1}{1-R_i^2}$, donde R_i^2 es el R^2 de la regresión auxiliar de la variable explicativa i en función de las demás variables explicativas.
- Si $VIF > 10$, existen problemas de multicolinealidad.
- Corrección: Si la correlación entre dos variables explicativas es igual a uno, puede quitarse una de las dos variables.

APÉNDICE B

Se muestran las pruebas realizadas a los modelos de regresión lineal multivariada de ambas regiones de estudio para determinar si los mismos cumplen con los supuestos presentados en el apéndice A.

Región de la Ciudad de México

Tabla B.1. Resumen de las pruebas realizadas a la regresión lineal multivariada de la Región de la Ciudad de México. Se cumplen los supuestos si la probabilidad es mayor a 0.05.

Prueba	Supuesto(s) que evalúa	Valor del estadístico de prueba	Probabilidad
Ramsey-RESET	Forma funcional correcta, exogeneidad*, correcta especificación* (variables omitidas)	Estadístico F 1. 0.810599 2. 1.743145 3. 1.942438 4. 1.775425 5. 1.410945 6. 1.235571	1. 0.3697 2. 0.1793 3. 0.1263 4. 0.1382 5. 0.2252 6. 0.2931
White	Homocedasticidad no condicional, exogeneidad*, forma funcional correcta*	$T \cdot R^2$ ⁽¹⁾ 24.52973	χ^2 0.1766
Quandt-Andrews	Permanencia estructural	Exp del estadístico F (antes de arreglar) @month=5 (2009M06) 2.052627 @month=6 (2013M07) 6.287079	0.0494 0.0000
Jarque-Bera	Normalidad	5.884234	0.052754
Breusch-Godfrey	No autocorrelación ⁽²⁾	$T \cdot R^2$ 1. 0.614699 2. 1.394531 3. 1.449461 4. 3.412274 5. 3.492718 6. 5.665641 7. 6.822414 8. 7.779503 9. 7.983550 10. 7.983611 11. 8.010620 12. 17.66914	χ^2 1. 0.4330 2. 0.4979 3. 0.6940 4. 0.4913 5. 0.6245 6. 0.4617 7. 0.4476 8. 0.4553 9. 0.5358 10. 0.6304 11. 0.7124 12. 0.1261
VIF	Multicolinealidad	Ningún VIF es mayor a 10	-

* Prueba no específica para dicho supuesto.

¹ T es el número de observaciones; R^2 de la regresión auxiliar.

² Para datos mensuales, se debe cumplir que no haya autocorrelación al menos hasta el rezago número 12.

En las Figuras B.1 y B.2 se muestran, respectivamente, las pruebas gráficas CUSUM y CUSUMQ una vez que se ha arreglado el cambio estructural en el modelo de regresión lineal multivariada de la Región de la Ciudad de México; en ninguna de las dos pruebas existe salida del intervalo de confianza.

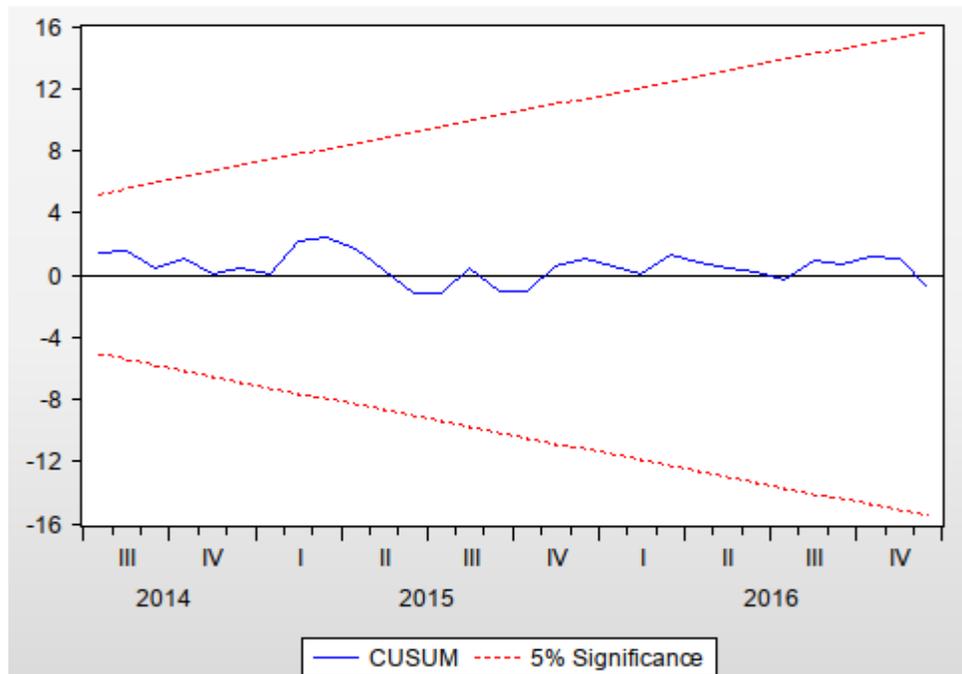


Figura B.1. Prueba CUSUM para la regresión lineal multivariada de la Región de la Ciudad de México una vez que se ha arreglado el cambio estructural.

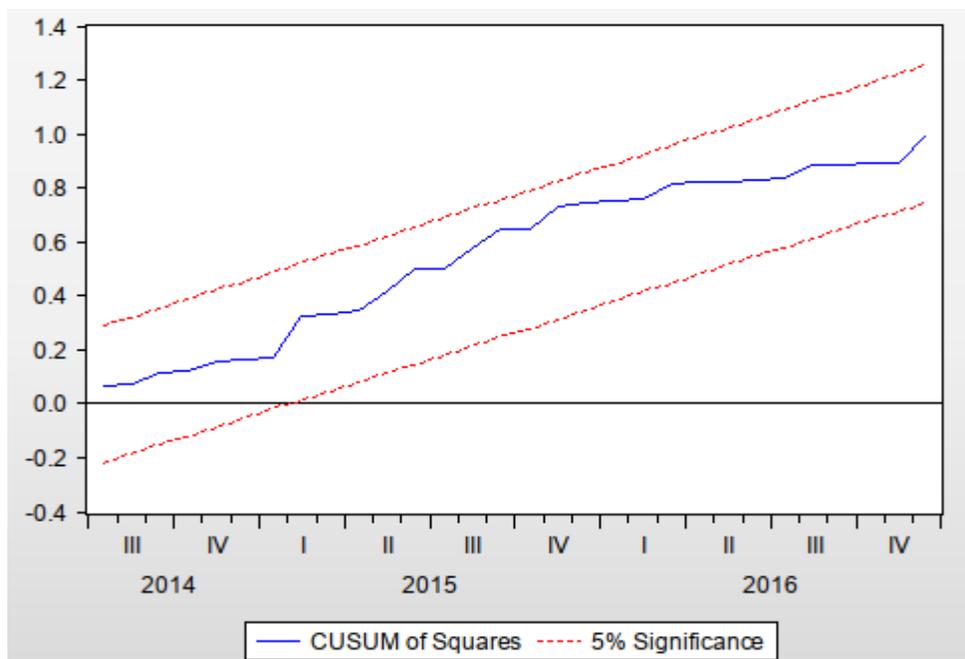


Figura B.2. Prueba CUSUMQ para la regresión lineal multivariada de la Región de la Ciudad de México una vez que se ha arreglado el cambio estructural.

$HCHO_{OMI}$: Promedios mensuales de la columna de HCHO obtenidos del instrumento OMI.

$HCHO_{modelo}$: Promedios mensuales de la columna de HCHO obtenidos con base en el modelo de regresión lineal multivariada.

Prueba de Levene (igualdad de varianzas)

$$H_0: \sigma_{HCHO_{OMI}}^2 = \sigma_{HCHO_{modelo}}^2$$

$$H_1: \sigma_{HCHO_{OMI}}^2 \neq \sigma_{HCHO_{modelo}}^2$$

$$W = 8.2407 \quad \text{Valor } p = 0.0044$$

Se rechaza H_0 ($\alpha = 0.05$).

Por lo tanto, la varianza de $HCHO_{OMI}$ y de $HCHO_{modelo}$ no son iguales.

Prueba U de Mann-Whitney

H_0 : La media de $HCHO_{OMI}$ y de $HCHO_{modelo}$ es la misma

H_1 : La media de $HCHO_{OMI}$ y de $HCHO_{modelo}$ no es la misma

$$U = 10012 \quad \text{Valor } p = 0.3074$$

No se rechaza H_0 ($\alpha = 0.05$).

Por lo tanto, la media de $HCHO_{OMI}$ y la media de $HCHO_{modelo}$ son iguales.

Prueba de Wilcoxon-Mann-Whitney

H_0 : $HCHO_{OMI}$ y $HCHO_{modelo}$ son iguales.

H_1 : $HCHO_{OMI}$ y $HCHO_{modelo}$ son diferentes.

$$W = 4719.5 \quad \text{Valor } p = 0.5561$$

No se rechaza H_0 ($\alpha = 0.05$).

Por tanto, $HCHO_{OMI}$ y $HCHO_{modelo}$ son iguales.

Región del Estado de Oaxaca

Tabla B.2. Resumen de las pruebas realizadas a la regresión lineal multivariada de la Región del Estado de Oaxaca. Se cumplen los supuestos si la probabilidad es mayor a 0.05.

Prueba	Supuesto(s) que evalúa	Valor del estadístico de prueba	Probabilidad
Ramsey-RESET	Forma funcional correcta, exogeneidad*, correcta especificación* (variables omitidas)	Estadístico F 1. 0.081890 2. 0.041520 3. 0.289246 4. 0.304370 5. 0.250795 6. 0.211350 7.	1. 0.7728 2. 0.9548 3. 0.8362 4. 0.8618 5. 0.9303 6. 0.9660 7. 0.4910
White	Homocedasticidad no condicional, exogeneidad*, forma funcional correcta*	$T \cdot R^2$ ⁽¹⁾ 25.55781	χ^2 0.0819
Quandt-Andrews	Permanencia estructural	Exp del estadístico F (antes de arreglar) @month=9 (2013m10) 2.271797	0.0378
Jarque-Bera	Normalidad	1.267978	0.518376
Breusch-Godfrey	No autocorrelación ⁽²⁾	$T \cdot R^2$ 1. 0.361146 2. 3.840332 3. 4.212001 4. 5.887163 5. 6.473824 6. 7.264483 7. 7.266116 8. 9.870807 9. 10.19481 10. 14.31739 11. 16.42899 12. 18.80831	χ^2 1. 0.5454 2. 0.1525 3. 0.2474 4. 0.2189 5. 0.2791 6. 0.3172 7. 0.4247 8. 0.2857 9. 0.3457 10. 0.1676 11. 0.1348 12. 0.1029
VIF	Multicolinealidad	Ningún VIF es mayor a 10	-

* Prueba no específica para dicho supuesto.

¹ T es el número de observaciones; R^2 de la regresión auxiliar.

² Para datos mensuales, se debe cumplir que no haya autocorrelación al menos hasta el rezago número 12.

En las Figuras B.3 y B.4 se muestran, respectivamente, las pruebas gráficas CUSUM y CUSUMQ una vez que se ha arreglado el cambio estructural en el modelo de regresión lineal multivariada de la Región del Estado de Oaxaca; en ninguna de las dos pruebas existe salida del intervalo de confianza.

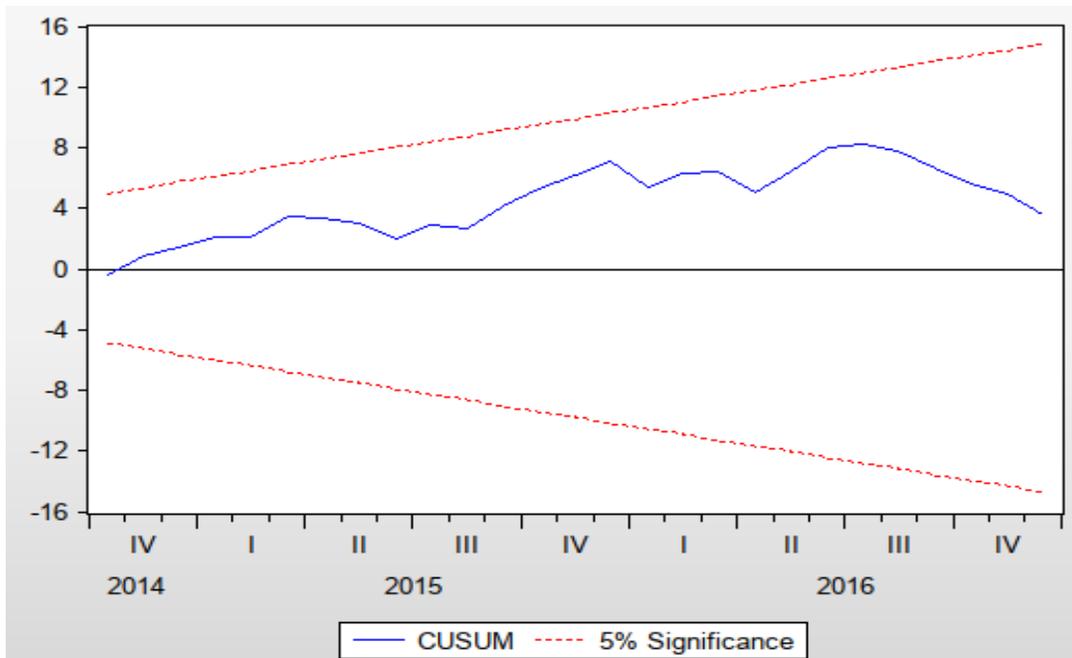


Figura B.3. Prueba CUSUM para la regresión lineal multivariada de la Región del Estado de Oaxaca una vez que se ha arreglado el cambio estructural.

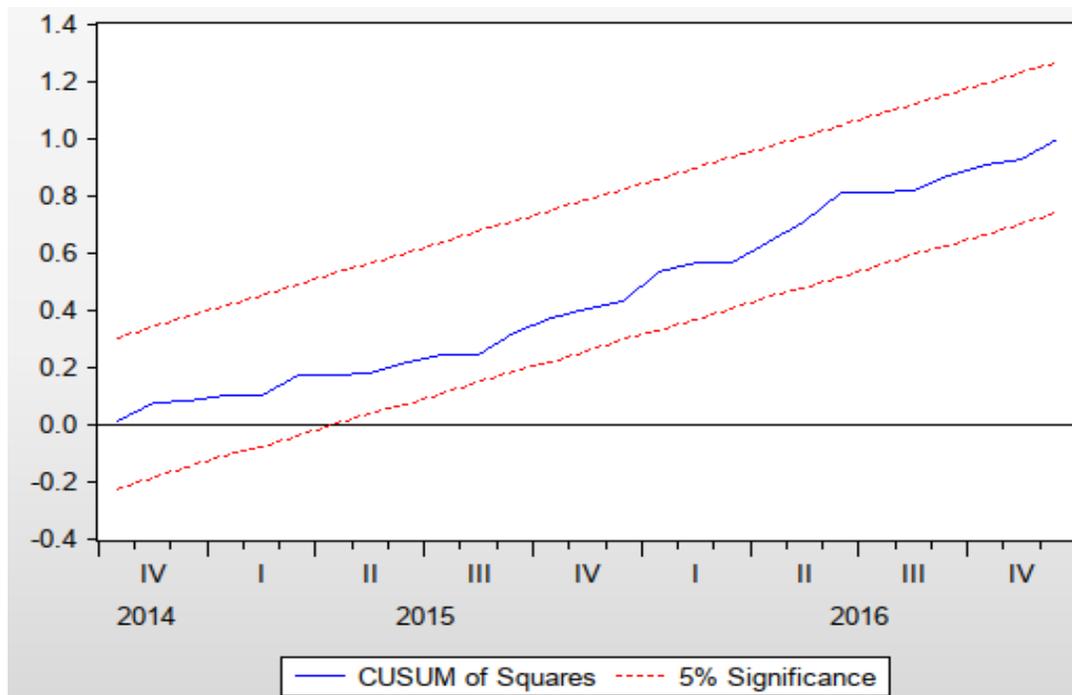


Figura B.4. Prueba CUSUMQ para la regresión lineal multivariada de la Región del Estado de Oaxaca una vez que se ha arreglado el cambio estructural.

Prueba de Levene (igualdad de varianzas)

$$H_0: \sigma_{\text{HCHO}_{\text{OMI}}}^2 = \sigma_{\text{HCHO}_{\text{modelo}}}^2$$

$$H_1: \sigma_{\text{HCHO}_{\text{OMI}}}^2 \neq \sigma_{\text{HCHO}_{\text{modelo}}}^2$$

$$W = 2.9534 \quad \text{Valor } p = 0.0868$$

No se rechaza H_0 ($\alpha = 0.05$).

Por lo tanto, la varianza de HCHO_{OMI} y la varianza de $\text{HCHO}_{\text{modelo}}$ son iguales.

Prueba U de Mann-Whitney

H_0 : La media de HCHO_{OMI} y de $\text{HCHO}_{\text{modelo}}$ es la misma

H_1 : La media de HCHO_{OMI} y de $\text{HCHO}_{\text{modelo}}$ no es la misma

$$U = 10020.5 \quad \text{Valor } p = 0.4649$$

No se rechaza H_0 ($\alpha = 0.05$).

Por lo tanto, la media de HCHO_{OMI} y la media de $\text{HCHO}_{\text{modelo}}$ son iguales.

Prueba de Wilcoxon-Mann-Whitney

H_0 : HCHO_{OMI} y $\text{HCHO}_{\text{modelo}}$ son iguales.

H_1 : HCHO_{OMI} y $\text{HCHO}_{\text{modelo}}$ son diferentes.

$$W = 5003 \quad \text{Valor } p = 0.8810$$

No se rechaza H_0 ($\alpha = 0.05$).

Por tanto, HCHO_{OMI} y $\text{HCHO}_{\text{modelo}}$ son iguales.

APÉNDICE C

Congreso y cartel

La presentación parcial del presente trabajo se muestra a continuación:

Mendoza-Rodríguez, C., Rivera, C., Espinosa-Ponce, C., González Abad, G., Stremme, W. & Grutter, M. (2019). *Study of formaldehyde abundance trends in Mexico City using remote sensing*. AGU Fall Meeting 2019, Cartel, 9-13 de diciembre de 2019. San Francisco, Estados Unidos de América.

2838 Study of formaldehyde abundance trends in Mexico City using remote sensing

C. Mendoza-Rodríguez^{1*}, C. Rivera¹, C. Espinosa-Ponce², G. González Abad³, W. Stremme¹ and M. Grutter¹ [1] Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City, Mexico, [2] Instituto de Astronomía, Universidad Nacional Autónoma de México, [3] Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics, Cambridge, MA, USA
*criskat@comunidad.unam.mx

1. Abstract

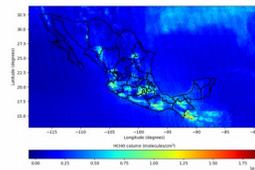
Formaldehyde is one of the most abundant carbonyl in the troposphere. In continental regions their main sources are biomass burning, transportation and industrial activities (direct emissions and oxidation from non-methane volatile organic compounds (NMVOCs)) and biogenic activity (oxidation from the isoprene compound emitted by some kind of vegetation). In this study, we have analyzed HCHO (formaldehyde) column trends over Mexico, especially in Oaxaca state and Mexico City. HCHO retrievals computed from measurements conducted by the space-borne Ozone Monitoring Instrument (OMI) on board the Aura Satellite between 2005 and 2018 have been used for analysis. Additionally, we have analyzed MODIS active fire products from NASA's Earth Observing System in order to correlate formaldehyde abundances with fires in the study regions. This is because there are a lot of fires in Mexico.

2. Introduction

OMI (Levelt, et al., 2006) was launched on 15 July 2004 onboard the NASA Earth Observing System (EOS) Aura platform into a Sun-synchronous polar orbit with an average altitude of 705 km and a period of 99 min, giving 14.7 orbits per day. The Equator-crossing time is 13:42 in the ascending node. OMI measures UV/visible solar back-scattered radiation using two-dimensional charge-coupled devices (CCDs) from 270 to 500 nm in three channels. For HCHO retrievals, the channel used is UV-2 and the fitting window is from 328.5 nm to 356.5 nm (González-Abad et al., 2015). OMI has a cross-track field of view of 115°, resulting in a swath of 2600 km, with pixel size between 13 x 24 km² at nadir and 26 x 135 km² at the swath edges. MODIS (or Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) is an instrument onboard the Terra and Aqua satellites. Terra's orbit around the Earth is timed so that it passes from north to south across the equator in the morning, while Aqua passes south to north over the equator in the afternoon. Terra MODIS and Aqua MODIS acquire data in 36 spectral bands. Fire detection is performed using a contextual algorithm (Giglio et al., 2016) that exploits the strong emission of mid-infrared radiation from fires. The MODIS fire products use the 1 km channels at 3.9 μm and 11 μm.

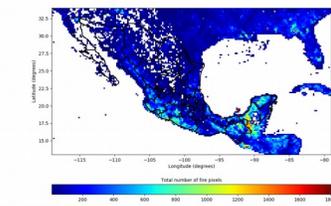
3. Map of HCHO columns

For the production of this map, we have applied some filters like solar zenith angle between 0° and 60°, Main Data Quality Flag = 0, Xtrack Quality Flags = 0, albedo between 0.0 and 0.2, maximum of cloud fraction of 0.30, HCHO range from -0.747e16 molecules/cm² to 1e17 molecules/cm² (Zhu et al., 2017) and a correction with a trend from the Pacific Ocean. We can see there are some regions where the HCHO columns are heightened, especially in Mexico City and industrial regions nearby, Oaxaca, Guadalajara, Guerrero, Michoacán and Chiapas.



4. Map of fire pixels

For the production of this map, we have applied only two filters, fire-pixel confidence ≥ 0.7 and a viewing zenith angle < 40.4°. From this map we can see there are a lot fire pixels in states like Guadalajara, Michoacán, Guerrero, Oaxaca, Chiapas, Campeche and Yucatán.



6. References

- Giglio, L., et al. (2016). The collection 6 MODIS active fire detection algorithm and fire products. *Remote Sensing of Environment*, 178:31-41, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rse.2016.02.054>
- González Abad, G., et al. Updated Smithsonian Astrophysical Observatory Ozone Monitoring Instrument (SAO OMI) formaldehyde retrieval. *Atmos. Meas. Tech.*, 8(1), 19-32, doi: 10.5194/amt-8-19-2015
- Levelt, P. F., et al. (2006). The ozone monitoring instrument. *IEEE T. on Geosci. Remote.*, 44(5), 1093-1101, doi: 10.1109/TGRS.2006.872333
- Zhu, L., et al. (2017). Long-term (2005-2014) trends in formaldehyde (HCHO) columns across North America as seen by the OMI satellite instrument: Evidence of changing emissions of volatile organic compounds. *Geophys. Res. Lett.*, 44(13), 7079-7086, doi: 10.1002/2017GL073859

7. Acknowledgements

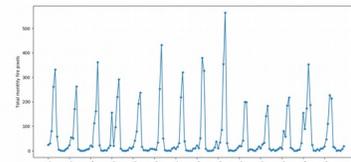
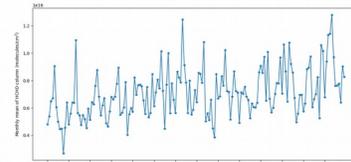
CAMIR acknowledges financial support from CONACYT through a graduate studies grant, CVU 956921. We would like to thank financial support provided by DGAPA-UNAM, grant TAI00418. We thank Dr. José Agustín García Reynoso for the Mexican Republic contour and Lei Zhu for his comments. We thank the National Aeronautics and Space Administration (NASA) for providing the OMI and MODIS data. The data was downloaded from <https://earthdata.nasa.gov>.

5. Time series of HCHO columns and fire pixels

From the maps of HCHO columns and the fire pixels, we chose the region of Oaxaca to analyse monthly serial trends. We could have chosen many regions, but we selected this one because it has an important temperate forest ecosystem and the fires in this region could be really important in the enhancement of the HCHO column.

From the time series of HCHO columns we can see a trend, the HCHO column in this region is increasing over the years. Also, we can see a periodic behavior with the months of the year, the maximum value, in general, happens in may.

The total monthly fire pixels is more periodic, in general, the maximum value happens in may and the minimum (0) tends to happen in months like september and october.



Contribución en el artículo:

Rivera Cárdenas, C., Guarín, C., Stremme, W., Friedrich, M. M., Benzanilla, A., Rivera Ramos, D., Mendoza-Rodríguez, C. A., Grutter, M., Blumenstock, T. & Hase, F. (2021). Formaldehyde total column densities over Mexico City: comparison between multi-axis differential optical absorption spectroscopy and solar-absorption Fourier transform infrared measurements. *Atmospheric Measurements Techniques*, 14, 595-613. DOI: 10.5194/amt-14-595-2021.

BIBLIOGRAFÍA

Akagi, S. K., Yokelson, R. J., Wiedinmyer, C., Alvarado, M. J., Seid, J. S., Karl, T., Crouse, J. D. & Wennberg, P. O. (2011). Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models. *Atmospheric Chemistry and models*, 11, 4039-4072. DOI: 10.5194/acp-11-4039-2011.

Akimoto, H. (2016). *Atmospheric Reaction Chemistry*. Tokio, Japón: Springer.

Akimoto, H. & Hirokawa, J. (2020). *Atmospheric Multiphase Chemistry: Fundamentals of Secondary Aerosol Formation*. Croydon, Reino Unido: John Wiley & Sons.

Andreae, M. O. & Merlet, P. (2001). Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles*, 15(4), 955-966. DOI: 10.1029/2000GB001382.

Arellano, J., Krüger, A., Rivera, C., Stremme, W., Friedrich, M. M., Benzanilla, A. & Grutter, M. (2016). The MAX-DOAS network in Mexico City to measure atmospheric pollutants. *Atmósfera*, 29(2).

Baez, A. P., Belmont, R. & Padilla, H. (1995). Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere in Mexico City. *Environmental Pollution*, 89(2), 163-167. DOI: 10.1016/0269-7491(94)00059-M.

Báez, A. P., Padilla, H., Torres, M. C. & Belmont, R. (2000). Ambient Levels of Carbonyls in Mexico City. *Atmósfera*, 13(2), 121-131.

Banco Mundial y Gobierno del Estado de Oaxaca. (2012). *Plan Estratégico Sectorial Agropecuario, Forestal y Pesquero: Subsector Pecuario*. Disponible en <http://www.coplade.oaxaca.gob.mx/wp-content/uploads/2010/12/OaxacaReportes-Pecuario.pdf> (accedido el 26 de agosto de 2020).

Bates, K. H. & Jacob, D. J. (2019). A new model mechanism for atmospheric oxidation of isoprene: global effects on oxidants, nitrogen oxides, organic products, and secondary organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 9613-9640. DOI: 10.5194/acp-19-9613-2019.

Bermejo Moreno, R. & Moreno Ramírez, A. (2014). *Análisis instrumental*. Madrid, España: Editorial Síntesis.

Cabildo Miranda, M. P., García Fraile, A., López García, C. & Santa María Gutiérrez, M. D. (2011). *Química orgánica*. Madrid, España: Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED).

Calvert, J. G., Orlando, J. J., Stockwell, W. R. & Wallington, T. J. (2015). *The Mechanisms of Reactions Influencing Atmospheric Ozone*. Nueva York, Estados Unidos de América: Oxford University Press.

Carey, F. A. (2006). *Química orgánica*. Distrito Federal, México: McGraw-Hill Interamericana.

Centro Mario Molina. (2011). Inventario de emisiones de contaminantes criterio y gases de efecto invernadero. Estado de Oaxaca, México. Distrito Federal, México: Centro Mario Molina para Estudios Estratégicos Sobre Energía y Medio Ambiente A. C. Disponible en <http://www.medioambiente.oaxaca.gob.mx/wp-content/uploads/2016/02/Inventario-de-Emisiones-Oaxaca.-CMM.-Ago-22-2011.pdf> (accedido el 22 de enero de 2021).

Centro Nacional de Prevención de Desastres (CENAPRED). (2008). *Incendios Forestales*. Coyoacán, Distrito Federal: Centro Nacional de Prevención de Desastres.

Chance, K. (1998). Analysis of BrO Measurements from the Global Ozone Monitoring Instrument. *Geophysical Research Letters*, 25(17), 3335-3338. DOI: 10.1029/98GL52359.

Chance, K. (2007). *OMI/AURA Formaldehyde (HCHO) Total Column 1-orbit L2 Swath 13 x 24 km V003*. Greenbelt, Estados Unidos de América: Goddard Earth Sciences Data and Information Services Center (GES DISC). Disponible en <https://doi.org/10.5067/Aura/OMI/DATA2015> (accedido el 25 de febrero de 2019).

Chance, K. & Martin, R. V. (2017). *Spectroscopy and Radiative Transfer of Planetary Atmospheres*. Manhattan, Estados Unidos de América: Oxford University Press.

Chester, R. (1990). *Marine Geochemistry*. Londres, Inglaterra: Springer.

Chuvieco Salinero, E. (2008). *Teledetección Ambiental*. Barcelona, España: Editorial Ariel.

Claramunt Vallespí, R. M., Farrán Morales, M., López García, C., Pérez Torralba, M. & Gutiérrez, D. S. M. (2013). *Química Bioorgánica y Productos Naturales*. Madrid, España: Universidad Nacional de Educación a Distancia.

Comisión para la Cooperación Ambiental (CCA). (2014). *La quema de residuos agrícolas: fuente de dioxinas*. Montreal, Canadá: Comisión para la Cooperación Ambiental.

Coordinación Estatal de Protección Civil del Estado de Oaxaca (CEPCO). (2003). *Atlas de riesgos del Estado de Oaxaca. Tomo I, Capítulo 3: Peligros de origen químico y localización de zonas vulnerables*. Disponible en https://www.oaxaca.gob.mx/wp-content/uploads/sites/26/2016/05/tomo1_c_III_ar03.pdf (accedido el 04 de febrero de 2020).

Copernicus Climate Change Service (C3S). (2018). *ERA 5: Fifth generation of ECMWF atmospheric reanalyses of the global climate, ERA 5 hourly data on single levels from 1979 to present*. Copernicus Climate Change Service Climate Data Store (CDS). Disponible en <http://doi.org/10.24381/cds.adbb2d47> (accedido el 07 de noviembre de 2019).

Copernicus Sentinel data processed by ESA, German Aerospace Center (DLR). (2019a). *Sentinel 5P TROPOMI Tropospheric Formaldehyde HCHO 1-Orbit L2 7.0 km x 3.5 km*. Greenbelt, Estados Unidos de América, Goddard Earth Sciences Data and Information Service Center (GES DISC). Disponible en <https://doi.org/10.5270/5SP-tjlxfd2> (accedido el 10 de enero de 2019).

Copernicus Sentinel data processed by ESA, German Aerospace Center (DLR). (2019b). *Sentinel 5P TROPOMI Tropospheric Formaldehyde HCHO 1-Orbit L2 5.5 km x 3.5 km*. Greenbelt, Estados Unidos de América, Goddard Earth Sciences Data and Information Service Center (GES DISC). Disponible en <https://doi.org/10.5270/5SP-tjlxfd2> (accedido el 10 de enero de 2019).

Crippa, M., Guizzardi, D., Muntean, M., Schaaf, E., Dentener, F., van Aardenne, J. A., Monni, S., Doering, U., Olivier, J. G. J., Pagliari, V. & Janssens-Maenhout, G. (2018). Gridded emissions of air pollutants for the period 1970–2012 within EDGAR v4.3.2. *Earth System Science Data*, 10, 1987-2013. DOI: 10.5194/essd-10-1987-2018.

De Smedt, I., Müller, J. F., Stavrou, T., van der A. R., Eskes, H. & Van Roozendaal, M. Twelve years of global observations of formaldehyde in the troposphere using GOME and SCIAMACHY sensors. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 4947-4963. DOI: 10.5194/acp-8-4947-2008.

De Smedt, I., Theys, N., Yu, H., Danckaert, T., Lerot, C., Compennolle, S., Van Roozendaal, M., Richter, A., Hilboll, A., Peters, E., Pedernana, M., Loyola, D., Beirle, S., Wagner, T., Eskes, H., van Geffen, J., Folkert Boersma, K. & Veefkind, P. (2018). Algorithm theoretical baseline for formaldehyde retrievals from S5P TROPOMI and from the QA4ECV project. *Atmospheric Measurement Techniques*, 11, 2395-2426. DOI: 10.5194/amt-11-2395-2018.

Fernández González, J. (2015). Introducción a la biomasa energética. En San Miguel, G. & Gutiérrez Martín, F. (Eds), *Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética* (pp. 1-42). Madrid, España: Ediciones Mundi-Prensa.

Figueruelo, J. E. & Marino Dávila, M. (2004). *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*. Barcelona, España: Reverté.

Finlayson-Pitts, B. J. & Pitts, J. N. Jr. (1999). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications*. San Diego, Estados Unidos de América: Academic Press.

Friedfeld, S., Fraser, M., Ensor, K., Tribble, S., Rehle, D., Leleux, D., Tittel, F. (2002). Statistical Analysis of primary and secondary atmospheric formaldehyde. *Atmospheric Environment*, 36(30), 4767-4775. DOI: 10.1016/S1352-2310(02)00558-7.

Friedli, H. R., Arellano, A. F., Cinnirella, S. Jr. & Nicola, P. (2009). Mercury Emissions from Global Biomass Burning: Spatial and Temporal Distribution. En Nicole, P. & Mason, R. (Eds), *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Emissions, Measurements and Models* (pp. 193-220). Nueva York, Estados Unidos de América: Springer.

Fuchs, H., Albrecht, S., Acir, I. H., Bohn, B., Breitenlechner, M., Dorn, H. P., Gkatzelis, G.I., Hofzumahaus, A., Holland, F., Kaminski, M., Keutsch, F. N., Novelli, A., Reimer, D., Rohrer, F., Tillmann, R., Vereecken, L., Wegener, R., Zaytzev, A., Kiendler-Scharr, A. & Wahner, A. (2018). Investigation of the oxidation of methyl vinyl ketone (MVK) by OH radicals in the atmospheric simulation chamber Saphir. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 8001-8016. DOI: 10.5194/acp-18-8001-2018.

García, A. R., Volkamer, R., Molina, L. T., Molina, M. J., Samuelson, J., Mellqvist, J., Galle, B., Herndon, S. C. & Kolb, C. E. (2006). Separation of emitted and photochemical formaldehyde in Mexico City using a statistical analysis and a new pair of gas-phase tracers. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 4545-4557. DOI: 10.5194/acp-6-4545-2006.

Giglio, L., Csiszar, I. & Justice, C. O. (2006). Global distribution and seasonality of active fires as observed with the Terra and Aqua Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) sensors. *Journal of Geophysical Research*, 111, G02016. DOI: 10.1029/2005JG000142.

Giglio, L. & Justice, C. (2015a). *MOD14 MODIS/Terra Thermal Anomalies/Fire 5-min L2 Swath 1km V006*. NASA EOSDIS Land Processes DAAC. Disponible en <https://doi.org/10.5067/MODIS/MOD14.006> (accedido el 28 de junio de 2019).

Giglio, L. & Justice, C. (2015b). *MYD14 MODIS/Aqua Thermal Anomalies/Fire 5-min L2 Swath 1km V006*. NASA EOSDIS Land Processes DAAC. Disponible en <https://doi.org/10.5067/MODIS/MYD14.006> (accedido el 28 de junio de 2019).

Giglio, L., Schroeder, W., Hall, J. & Justice, C. O. (2018). *MODIS Collection 6 Active Fire Product User's Guide Revision B*. NASA. Disponible en http://modis-fire.umd.edu/files/MODIS_C6_Fire_User_Guide_B.pdf (accedido el 28 de junio de 2019).

Giglio, L., Schroeder, W. & Justice, C. O. (2016). The Collection 6 MODIS active fire detection algorithm and fire products. *Remote Sensing of Environment*, 178, 31-41. DOI: 10.1016/j.rse.2016.02.054.

González Abad, G., Liu, X., Chance, K., Wang, H., Kurosu, T. P. & Suleiman, R. (2015). Updated Smithsonian Astrophysical Observatory Ozone Monitoring Instrument (SAO OMI) formaldehyde retrieval. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8, 19-32. DOI: 10.5194/amt-8-19-2015.

Grainger, J. & Ring, J. (1962). Anomalous Fraunhofer Line Profiles. *Nature*, 193, 762. DOI: 10.1038/193762a0.

Granier, C., Darras, S., Denier van der Gon, H., Doubalova, J., Elguindi, N., Galle, B., Gauss, M., Guevara, M., Jalkaken, J. P., Kuenen, J., Lioussé, C., Quack, B., Simpson, D. & Sindelarova, K. (2019). *The Copernicus Atmosphere Monitoring Service global and regional emissions (April 2019 version)*. Disponible en https://atmosphere.copernicus.eu/sites/default/files/2019-06/cams_emissions_general_document_apr2019_v7.pdf (accedido el 26 de agosto de 2020).

Grutter, M., Flores, E., Andraca-Ayala, G. & Báez, A. (2005). Formaldehyde levels in downtown Mexico City during 2003. *Atmospheric Environment*, 39, 1027-1034. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.10.031.

Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I. & Geron, C. (2006). Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3181-3210. DOI: 10.5194/acp-6-3181-2006.

Guenther, A. B., Jiang, X., Heald, C. L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L. K. & Wang, X. (2012). The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. *Geoscientific Model Development*, 5, 1471-1492. DOI: 10.5194/gmd-5-1471-2012.

Gujarati, D. N. & Porter, D. C. (2010). *Econometría*. Ciudad de México: McGraw-Hill.

Hak, C., Pundt, I., Trick, S., Kern, C., Platt, U., Dommen, J., Ordoñez, C., Prévôt, A. S. H., Junkermann, W., Astorga-Lloréns, C., Larsen, B. R., Mellqvist, J., Strandberg, A., Yu, Y., Galle, B., Kleffmann, J., Lörzer, J. C., Braathen, G. O. & Volkamer, R. (2005). Intercomparison of four different in-situ techniques for ambient formaldehyde measurements in urban air. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2881-2900. DOI: 10.5194/acp-5-2881-2005.

Hoesly, R. M., Smith, S. J., Feng, L., Klimont, Z., Janssens-Maenhout, G., Pitkanen, T., Seibert, J. J., Vu, L., Andres, R. J., Bolt, R. M., Bond, T. C., Dawidowski, L., Kholod, N., Kurokawa, J. I., Li, M., Liu, L., Lu, Z., Moura, M. C. P., O'Rourke, P. R. & Zhang, Q. (2018). Historical (1750-2014) anthropogenic emissions of reactive gases and aerosols from the Community Emissions Data System (CEDS). *Geoscience Model Development*, 11, 369-408. DOI: 10.5194/gmd-11-369-2018.

Hong, Q., Liu, C., Chan, K. L., Hu, Q., Xie, Z., Liu, H., Si, F. & Liu, J. (2018). Ship-based MAX-DOAS measurements of tropospheric NO₂, SO₂, and HCHO distribution along the Yangtze River. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 5931-5951. DOI: 10.5194/acp-18-5931-2018.

Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) & Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). 2012. *Diagnóstico básico para la gestión integral de los residuos*. Disponible en https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/187440/diagnostico_basico_extenso_2012.pdf (accedido el 17 de septiembre de 2020).

Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). (2015). *Población: Número de habitantes*. Disponible en <http://cuentame.inegi.org.mx/monografias/informacion/df/poblacion/> (accedido el 8 de julio de 2020).

Jaross, G. (2017). Advances in UV Remote Sensing. En Liang, S. (Ed.), *Comprehensive Remote Sensing Volume I: Missions and sensors* (pp. 340-352). Estados Unidos de América: Elsevier.

Jiménez-Estrada, M., Saad Villegas, I., Sánchez-Contreras, A. & Reyes-Chilpa, R. (2006). Estudios sobre monoterpenos e iridoides. En Romo de Vivar Romo, A. (Ed), *Química de la Flora Mexicana* (pp. 39-62). Ciudad de México, México: Investigaciones en el Instituto de Química de la UNAM.

Justice, C. O., Vermote, E., Townshend, J. R. G., Defries, R., Roy, D. P., Hall, D. K., Salomonson, V. V., Privette, J. L., Riggs, G., Strahler, A., Lucht, W., Myneni, R. B., Knyazikhin, Y., Running, S. W., Nemani, R. R., Wan, Z., Huete, A. R., van Leeuwen, W., Wolfe, R. E., Giglio, L., Muller, J. P., Lewis,

P. & Barnsley, M. J. (1998). The Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS): Land Remote Sensing for Global Change Research. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 36(4), 1228-1249. DOI: 10.1109/36.701075.

Kaur, I., Hüser, I., Zhang, T, Gehrke, B. & Keiser, J. W. (2019). Correcting swath-dependent bias of MODIS FRP observations with quantile mapping. *Remote Sensing*, 11, 1205. DOI: 10.3390/rs11101205.

Koppmann, R. & Wildt, J. (2007). Oxygenated Volatile Organic Compounds. En Koppmann, R. (Ed.), *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere* (pp. 129-172). Oxford, Reino Unido: Blackwell Publishing.

Korontzi, S., McCarty, J., Loboda, T., Kumar, S. & Justice, C. 2006. Global distribution of agricultural fires in croplands from 3 years of Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) data. *Global Biogeochemical Cycles*, 20, GB2021. DOI: 10.1029/2005GB002529.

- Kroon, M., de Haan, J. F., Veefkind, J. P., Froidevaux, L., Wang, R., Kivi, R. & Hakkarainen, J. J. (2011). Validation of operational ozone profiles from the Ozone Monitoring Instrument. *Journal of Geophysical Research*, 116, D18305. DOI: 10.1029/2010JD015100.
- Laffly, D. (2020). TORUS 2-Toward an Open Resource Using Services: *Cloud Computing for Environmental Data*. Hoboken, Estados Unidos de América: John Wiley & Sons.
- Lavoué, D., Liousse, C. & Cachier, H., Stocks, B. J. & Goldammer, J. G. (2000). Modeling in carbonaceous particles emitted by boreal and temperate wildfires at northern latitudes. *Journal of Geophysical Research*, 105(22), 26871-26890. DOI: 10.1029/2000JD900180.
- Lawson, D. R., Biermann, H. W., Tuazon, E. C., Winer, A. M., Mackay, G. I., Schiff, H. I., Kok, G. L., Dasgupta, P. K. & Fung, K. (1990). Formaldehyde Measurement Methods Evaluation and Ambient Concentrations During the Carbonaceous Species Methods Comparison Study. *Aerosol Science and Technology*, 12:1, 64-76. DOI: 10.1080/02786829008959326.
- Lei, W., Zavala, M., de Foy, B., Volkamer, R., Molina, M. J. & Molina, L. T. (2009). Impact of primary formaldehyde on air pollution in the Mexico City Metropolitan Area. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 2607-2618. DOI: 10.5194/acp-9-2607-2009.
- Levelt, P. F., van den Oord, G. H. J., Dobber, M. R., Mälkki, A., Visser, H., de Vries, J., Stammes, P., Lundell, J. O. V. & Saari, H. (2006). The Ozone Monitoring Instrument. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 44(5), 1093-1101. DOI: 10.1109/TGRS.2006.872333.
- Levine, J. S. (Ed.). (1996). *Biomass Burning and Global Change Volume I: Remote Sensing, Modeling and Inventory Development, and Biomass Burning in Africa*. Massachusetts, Estados Unidos de América: The MIT Press.
- Li, F., Zhang, X., Kondragunta, S. & Csiszar, I. (2018). Comparison of fire radiative power estimates from VIIRS and MODIS observations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123, 4545-4563. DOI: 10.1029/2017JD027823.
- Li, K., Li, J., Tong, S., Wang, W., Huang, R. J. & Ge, M. (2019). Characteristics of wintertime VOCs in suburban and urban Beijing: concentrations, emission ratios, and festival effects. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 8021-8036. DOI: 10.5194/acp-19-8021-2019.
- Li, Z., Schwier, A. N., Sareen, N. & McNeill, V. F. (2011). Reactive processing of formaldehyde and acetaldehyde in aqueous aerosol mimics: surface tension depression and secondary organic products. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 11617-11629. DOI: 10.5194/acp-12-11885-2012.
- Liu, R., Feng, T., Wang, S., Shi, C., Guo, Y., Nan, J., Deng, Y. & Zhou, B. (2018). OMI satellite observed formaldehyde column from 2006 to 2015 over Xishuangbanna, southwest China, and

validation using ground based zenith-sky DOAS. *Science of the Total Environment*, 613-614, 168-175. DOI: 10.1016/j.scitotenv.

Luecken, D. J., Napelenok, S. L., Strum, M., Scheffe, R. & Phillips, S. (2018). Sensitivity of Ambient Atmospheric Formaldehyde and Ozone to Precursor Species and Source Types Across the United States. *Environmental Science and Technology*, 52(8), 4668-4675. DOI: 10.1021/acs.est.7b05509.

Majumdar, D., Rao, P. S., Chakraborty, B. D. & Srivastava, A. (2015). Effects of unregulated anthropogenic activities on mixing ratios of volatile organic compounds air pollutants-A case study. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 65(9), 1094-1103. DOI: 10.1080/10962247.2015.1062815.

Marais, E. A., Jacob, D. J., Kurosu, T. P., Chance, K., Murphy, J.G., Reeves, C., Mills, G., Casadio, S., Millet, D. B., Barkley, M. P., Paulot, F. & Mao, J. (2012). Isoprene emissions in Africa inferred from OMI observations of formaldehyde columns. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 6219-6235. DOI: 10.5194/acp-12-6219-2012.

Martínez Ataz, E. & Díaz de Mera Morales, Y. (Eds). (2004). *Contaminación Atmosférica*. Ciudad Real, España: Universidad de Castilla-La Mancha.

McCormick, B. T., Edmonds, M., Mather, T. A., Campion, R., Hayer, C. S. L., Thomas, H. E. & Carn, S. A. (2013). Volcano monitoring applications of the Ozone Monitoring Instrument. En Pyle, D. M., Mather, T. A. & Biggs, J. (eds) *Remote Sensing of Volcanoes and Volcanic Processes: Integrating Observation and Modelling*. Londres, Reino Unido: Geological Society, London, Special Publications.

McDuffie, E. E., Smith, S. J., O'Rourke, P., Tibrewal, K., Venkataraman, C., Marais, E. A., Zheng, B., Crippa, M., Brauer, M. & Martin, R. V. (2020a). A global anthropogenic emission inventory of atmospheric pollutants from sector- and fuel-specific sources (1970-2017): An application of the Community Emissions Data System (CEDS). *Earth System Science Data*, DOI: 10.5194/essd-2020-103, *in review*.

McDuffie, E. E., Smith, S. J., O'Rourke, P., Tibrewal, K., Venkataraman, C., Marais, E. A., Zheng, B., Crippa, M., Brauer, M. & Martin, R. V. (2020b). *CEDS_GBD-MAPS: Global Anthropogenic Emission Inventory of NO_x, SO₂, CO, NH₃, NMVOCs, BC and OC from 1970-2017 (Version 2020_v1.0)*. Zenodo. Disponible en <https://zenodo.org/record/3754964#.X4CMKppOk51> (accedido el 8 de junio de 2020).

Müller, J. F., Stavrou, T., Wallens, S., De Smedt, I., Van Roozendaal, M., Potosnak, M. J., Rinne, J., Munker, B., Goldstein, A. & Guenther, A. B. (2008). Global isoprene emissions estimated using MEGAN, ECMWF analyses and a detailed canopy environment model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 1329-1341. DOI: 10.5194/acp-8-1329-2008.

National Aeronautics and Space Administration (NASA). (2013). Agricultural fires dot in Mexico. Disponible en https://www.nasa.gov/mission_pages/fires/main/world/20130503-mexico.html (accedido el 22 de enero de 2020).

National Research Council. (1991). *Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution*. Washington, Estados Unidos de América: The National Academic Press.

Norma Técnica Ambiental (NTA-IEE). (2008). Decreto Ejecutivo Número 79, Año XCV, Tomo CXLVI Guanajuato, Guanajuato, Número 133.

Olsen, E. D. (1990). *Métodos ópticos de análisis*. Barcelona, España: Editorial Reverté.

OMI Team. (2012). *Ozone Monitoring Instrument (OMI). Data User's Guide, OMI-DUG-5.0*. Disponible en https://docserver.gesdisc.eosdis.nasa.gov/repository/Mission/OMI/3.3_ScienceDataProductDocumentation/3.3.2_ProductRequirements_Designs/README.OMI_DUG.pdf (accedido el 17 de junio de 2020).

Ordoñez, M. J. & Rodríguez, P. (2008). Oaxaca, el estado con mayor diversidad biológica y cultural de México, y sus productores rurales. *Ciencias*, 91, 54-64.

Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO). (2015). *Ciudad de México*. Disponible en http://www.fao.org/ag/agp/greenercities/es/CMVALC/ciudad_de_mexico.html (accedido el 11 de agosto de 2020).

Parrish, D. D., Ryerson, T. B., Mellqvist, J., Johansson, J., Fried, A., Richter, D., Walega, J. G., Washenfelder, R. A., de Gouw, J. A., Peischl, J., Aikin, K. C., McKeen, S. A., Frost, G. J., Fehsenfeld, F. C. & Herndon, S. C. Primary and secondary sources of formaldehyde in urban atmospheres: Houston Texas Region. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 3273-3288. DOI: 10.5194/acp-12-3273-2012.

Pérez Gutiérrez, C. & Muñoz Nieto, A. L. (Eds). (2006). *Teledetección: Nociones y Aplicaciones*. Salamanca, España: Universidad de Salamanca.

Pétron, G., Harley, P., Greenberg, J. & Guenther, A. (2001). Seasonal temperature variations influence isoprene emission. *Geophysical Research Letters*, 28(9), 1707-1710. DOI: 10.1029/2000GL011583.

Platt, U. & Stutz, J. (2008). *Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications*. Alemania: Springer.

Retama, A., Neria-Hernández, A., Jaimes-Palomera, M., Rivera-Hernández, O., Sánchez-Rodríguez, M., López-Medina, A. & Velasco, E. (2019). Fireworks: A major source of inorganic and organic aerosols during Christmas and New Year in Mexico City. *Atmospheric Environment: X*, Volume 2, 100013. DOI: 10.1016/j.aeaoa.2019.100013.

Rivera Cárdenas, C., Guarín, C., Stremme, W., Friedrich, M. M., Benzanilla, A., Rivera Ramos, D., Mendoza-Rodríguez, C. A., Grutter, M., Blumenstock, T. & Hase, F. (2021). Formaldehyde total column densities over Mexico City: comparison between multi-axis differential optical absorption spectroscopy and solar-absorption Fourier transform infrared measurements. *Atmospheric Measurements Techniques*, 14, 595-613. DOI: 10.5194/amt-14-595-2021.

Rodríguez Pérez, D., Sánchez Carnero, N., Domínguez Gómez, J. A. & Santa Marta Pastrana, C. (2015). *Cuestiones de Teledetección*. Madrid, España: Universidad Nacional de Educación a Distancia.

Romahn, F., Pedergnana, M., Loyola, D., Apituley, A., Sneep, M., Veefkind, J. P., De Smedt, I. & Chan, K. L. (2020). *Sentinel-5 precursor/TROPOMI Level 2 Product User Manual Formaldehyde HCHO*. Disponible en <https://sentinel.esa.int/documents/247904/2474726/Sentinel-5P-Level-2-Product-User-Manual-Formaldehyde> (accedido el 01 de agosto de 2020).

Salthammer, T. (2013). Formaldehyde in the Ambient Atmosphere: From an Indoor Pollutant to an Outdoor Pollutant?. *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 3320-3327. DOI: 10.1002/anie.201205984.

Sánchez y Gándara, A. (2011). *Conceptos básicos de gestión ambiental y desarrollo sustentable*. Tlalpan, Distrito Federal: Instituto Nacional de Ecología.

Santiago-De la Rosa, N., Mugica-Álvarez, V., Cereceda-Balic, F., Guerrero, F., Yáñez, K. & Lapuerta, M. (2017). Emission factors from different burning stages of agriculture wastes in Mexico. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 24297-24310. DOI: 10.1007/s11356-017-0049-4.

Schenkeveld, V. M. E., Jaross, G., Marchenko, S., Haffner, D., Kleipool, Q. L., Rozemeijer, N. C., Veefkind, J. P. & Levelt, P. F. (2017). In-flight performance of the Ozone Monitoring Instrument. *Atmospheric Measurement Techniques*, 10, 1957-1986. DOI: 10.5194/amt-10-1957-2017.

Sears, Z. (2009). *Física Universitaria con Física Moderna Volumen II*. Estado de México, México: Pearson Educación.

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). (2020). *Causas de los incendios forestales*. Disponible en http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/ibi_apps/WFServlet?IBIF_ex=D3_RFORESTA05_04&IBIC_user=dgeia_mce&IBIC_pass=dgeia_mce&NOMBREANIO=* (accedido el 23 de junio de 2020).

Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México. (2018). *Inventario de Emisiones de la Ciudad de México 2016*. Ciudad de México: Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, Dirección de Programas de Calidad del Aire e Inventario de Emisiones. Disponible en: <http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/publicaciones/flippingbook/inventario-emisiones-2016/mobile/inventario-emisiones-2016.pdf> (accedido el 17 de septiembre de 2020).

Seiler, W. & Crutzen, P. J. (1980). Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning. *Climate Change*, 2(3), 207-247. DOI: 10.1007/BF00137988.

Seinfeld, J. H. & Pandis, S. N. (2016). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Hoboken, Estados Unidos de América: John Wiley & Sons.

Shen, D. K. & Gu, S. (2009). The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresource Technology*, 100, 6496-6504. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.06.095.

Shen, L., Jacob, D. J., Zhu, L., Zhang, Q., Zheng, B., Sulprizio, M. P., Li, K., De Smedt, I., González Abad, G., Cao, H., Fu, T. M. & Liao, H. (2019). The 2005-2016 Trends of Formaldehyde Columns Over China Observed by Satellites: Increasing Anthropogenic Emissions of Volatile Organic Compounds and Decreasing Agricultural Fire Emissions. *Geophysical Research Letters*, 46, 4468-4475. DOI: 10.1029/2019GL082172.

Sobrino, J. A. (2000). *Teledetección*. Valencia, España: Universidad de Valencia.

Stavrakou, T., Guenther, A., Razavi, A., Clarisse, L., Clerbaux, C., Coheur, P. F., Hurtmans, D., Karagulian, F., De Maziere, M., Vigouroux, C., Amelynck, C., Schoon, N., Laffineur, Q., Heinesch, B., Aubinet, M., Risland, C. & Müller, J. F. (2011). First space-based derivation of the global atmospheric methanol emission fluxes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 4873-4898. DOI: 10.5194/acp-11-4873-2011.

Stavrakou, T., Müller, J. F., Bauwens, M., De Smedt, I., Van Roozendaal, M. & Guenther, A. (2018). Impact of Short-Term Climate Variability on Volatile Organic Compounds Emissions Assessed Using OMI Satellite Formaldehyde Observations. *Geophysical Research Letters*, 45, 8681-8689. DOI: 10.1029/2018GL078676.

Stavrakou, T., Müller, J. F., Bauwens, M., De Smedt, I., Van Roozendaal, M., Guenther, A., Wild, M. & Xia, X. (2014). Isoprene emissions over Asia 1979-2012: impact of climate and land-use changes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 4587-4605. DOI: 10.5194/acp-14-4587-2014.

Su, W., Liu, C., Hu, Q., Zhao, S., Sun, Y., Wang, W., Zhu, Y., Liu, J. & Kim, J. (2019). Primary and secondary sources of ambient formaldehyde in the Yangtze River Delta based on Ozone Mapping and Profiler suite (OMPS) observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 6717-6736. DOI: 10.5194/acp-19-6717-2019.

Taiz, L. & Zeiger, E. (2002). *Plant Physiology*. Sunderland, Estados Unidos de América: Sinauer Associates.

United States Environmental Protection Agency (EPA). (2010). *Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2008*. Estados Unidos de América. Disponible en https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/508_complete_ghg_1990_2008.pdf (accedido el 26 de agosto de 2020).

United States Environmental Protection Agency (EPA). (2015). *Technical Support Document EPA'S 2011 National-scale Air Toxics Assessment, 2011 NATA TSD*. Estados Unidos de América. Disponible en <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/2011-nata-tsd.pdf> (accedido el 05 de junio de 2020).

van der Werf, G. R., Randerson, J. T., Giglio, L., van Leeuwen, T. T., Chen, Y., Rogers, B. M., Mu, M., van Marle, M. J. E., Morton, D. C., Collatz, G. J., Yokelson, R. J. & Kasibhatla, P. S. (2017). Global fire emissions estimates during 1997-2016. *Earth System Science Data*, 9, 697-720. DOI: 10.5194/essd-9-697-2017.

Veefkind, J. P., Aben, I., McMullan, K., Förster, H., de Vries, J., Otter, G., Claas, J., Eskes, H. J., de Haan, J. F., Kleipool, Q., van Weele, M., Hasekamp, O., Hoogeveen, R., Landgraf, J., Snel, R., Tol, P., Ingmann, P., Voors, R., Kruizinga, B., Vink, R., Visser, H. & Levelt, P. F. (2012). TROPOMI on the ESA Sentinel-5 Precursor: A GMES mission for global observations of the atmospheric composition for climate, air quality and ozone layer applications. *Remote Sensing of Environment*, 120, 70-83. DOI: 10.1016/j.rse.2011.09.027.

Velasco, E. & Bernabé, R. M. (2004). *Emisiones biogénicas*. Miguel Hidalgo, Distrito Federal: Instituto Nacional de Ecología.

Warneck, P. (2000). *Chemistry of the Natural Atmosphere*. Orlando, Estados Unidos de América: ACADEMIC PRESS.

Wennberg, P. O., Bates, K. H., Crouse, J. D., Dodson, L. G., McVay, R. C., Mertens, L. A., Nguyen, T. B., Praske, E., Schwantes, R. H., Smarte, M. D., St Clair, J. M., Teng, A. P., Zhang, X. & Seinfeld, J. H. (2018). Gas-Phase Reactions of Isoprene and Its Major Oxidation Products. *Chemical Reviews*, 118, 3337-3390. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00439.

Wilks, D. S. (2011). *Statistical methods in the atmospheric sciences*. Burlington, Estados Unidos de América: Elsevier Inc.

Wolfe, G. M., Kaiser, J., Hanisco, T. F., Keutsch, F. N., de Gouw, J. A., Gilman, J. B., Graus, M., Hatch, C. D., Holloway, J., Horowitz, L. W., Lee, B. H., Lerner, B. M., Lopez-Hilfiker, F., Mao, J., Marvin, M. R., Peischl, J., Pollack, I. B., Roberts, J. M., Ryerson, T. B., Thornton, J. A., Veres, P. R. & Warneke, C. (2016). Formaldehyde production from isoprene oxidation across NO_x regimes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 2597-2610. DOI: 10.5194/acp-16/2597-2016.

Yokelson, R. J., Urbanski, S. P., Atlas, E. L., Toohey, D. W., Alvarado, E. C., Crounse, J. D., Wennberg, P. O., Fisher, M. E., Wold, C. E., Campos, T. L., Adachi, K., Buseck, P. R. & Hao, W. M. (2007). Emissions from forest fires near Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5569-5584. DOI: 10.5194/acp-7-5569-2007.

Zhang, L. (2018). *Formaldehyde: Exposure, Toxicity and Health Effects*. Croydon, Reino Unido: Royal Society of Chemistry.

Zhang, Y., Li, R., Min, Q., Bo, H., Fu, Y., Wang, Y. & Gao, Z. (2019). The Controlling Factors of Atmospheric Formaldehyde (HCHO) in Amazon as Seen From Satellite. *Earth and Space Science*, 6, 959-971. DOI: 10.1029/2019EA000627.

Zhu, L., Jacob, D. J., Keutsch, F. N., Mickley, L. J., Scheffe, R., Strum, M., González Abad, G., Chance, K., Yang, K., Rappenglück, B., Millet, D. B., Baasandorj, M., Jaeglé, L. & Shah, V. (2017a). Formaldehyde (HCHO) As a Hazardous Air Pollutant: Mapping Surface Air Concentrations from Satellite and Inferring Cancer Risk in the United States. *Environmental Science and Technology*, 51, 5650-5657. DOI: 10.1021/acs.est.7b01356.

Zhu, L., Mickley, L. J., Jacob, D. J., Marais, E. A., Sheng, J., Hu, L., González Abad, G. & Chance, K. (2017b). Long Term (2005-2014) trends in formaldehyde (HCHO) columns across North America as seen by the OMI satellite instrument: Evidence of Changing emissions of volatile organic compounds. *Geophysical Research Letters*, 44, 7079-7086. DOI: 10.1002/2017GL073859.