

Ana Pilar Ruiz Garcés

Métodos estocásticos para el
cálculo de dispersión de
contaminantes reactivos en la
atmósfera: aplicación a episodios
de Ozono en el valle del Ebro

Departamento
Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos

Director/es
Hierro Álvarez, Juan Pablo
Valiño García, Luis

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

MÉTODOS ESTOCÁSTICOS PARA EL CÁLCULO DE DISPERSIÓN DE CONTAMINANTES REACTIVOS EN LA ATMÓSFERA: APLICACIÓN A EPISODIOS DE OZONO EN EL VALLE DEL EBRO

Autor

Ana Pilar Ruiz Garcés

Director/es

Hierro Álvarez, Juan Pablo

Valiño García, Luis

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos

2015

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en la Universidad
de Zaragoza



Universidad Zaragoza

Métodos estocásticos para el cálculo de dispersión de contaminantes reactivos en la atmósfera. Aplicación a episodios de Ozono en el valle del Ebro

Ana Pilar Ruiz Garcés

**Directores: Luis Valiño García (LIFTEC-CSIC), Juan P.
Hierro Álvarez (Universidad de Zaragoza-Centro
Universitario de Defensa)**

Área de Mecánica de Fluidos. Departamento de Ciencia y Tecnología
de Materiales y Fluidos. Universidad de Zaragoza
Octubre, 2015

D. Luis Valiño García, Investigador Científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y *D. Juan Pablo Hierro Álvarez*, profesor del Centro Universitario de Defensa - Universidad de Zaragoza

certifican

que la memoria titulada “*Métodos estocásticos para el cálculo de dispersión de contaminantes reactivos en la atmósfera. Aplicación a episodios de Ozono en el valle del Ebro*” presentada por la Ingeniera Química Dña. Ana Pilar Ruiz Garcés, para optar al grado de Doctor, ha sido realizada bajo su dirección y se ajusta a los presentado en el proyecto de tesis.

Que dicha memoria constituye la tesis doctoral presentada por la interesada para optar al grado de ***Doctor Ingeniero Industrial*** por la Universidad de Zaragoza.

Y para que así conste, en cumplimiento con la legislación vigente AUTORIZAN su presentación firmando el presente certificado.

En Zaragoza a 22 de Septiembre de 2015,

D. Luis Valiño García

D. Juan P. Hierro Álvarez

A mi hijo

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mis directores de tesis por confiar en mi para llevar a cabo este proyecto. A Luis, por su carácter positivo e intentar siempre hacerme ver el lado bueno de la tesis, y a Juan, por su gran capacidad para abstraerse y ayudarme con todos los problemas surgidos, que han sido muchos. De todo corazón, gracias a ambos.

Sólo tengo palabras buenas para toda la gente que esta o ha pasado por el LITEC. Picazo, por toda tu ayuda y la paciencia que has tenido, no sé que habría hecho sin ti. Tatiana, por apoyarme durante este tiempo y por nuestras charlas sobre cualquier cosa. Álvaro, por tus ganas de ayudar y organizar. Y así podría seguir con todos. Ha pasado tanta gente que nombrar a todos es imposible pero sé que todos sabéis lo profundamente agradecida que estoy de haber estado aquí. Una mención especial para Isabel, Antonio P., Alberto, Luis O., Isabel G., Ana G., Cristina, Ana M^a., David S., Mario, Félix, Antonio, Radu y equipo Aster porque siempre que piense en el LITEC os recordaré.

Ángela, Laura y Delia gracias por ser mis psicólogas. María, Patri y Ana porque aunque pase el tiempo seguimos igual. Esther y Estela darlos las gracias por el tiempo que dura una tesis no sería justo. Tendría que dar las gracias por toda la vida.

Por supuesto a mi familia. A mis padres, Pachi y Tomás, por que nunca me dicen lo que quiero oír, pero siempre saben que hacer. A mis hermanos, Tomás y Jorge, sobre todo por darme unos sobrinos tan maravillosos. Mamen y María, porque no puedo tener mejores cuñadas. Susana, Sisin y Carlos, por ser tres hermanos más. Y Rosa y Manolo, porque me quieren tanto como a su hijo.

Finalmente, dar a las gracias a las dos personas más importantes. A Manuel, por estar cada día conmigo, y apoyarme siempre aunque haya habido momentos difíciles. Y sobre todo por darme a nuestro pequeño Manuel, el motor de nuestra vida. Os quiero.

Resumen

En esta tesis se ha realizado el estudio de la evolución de ozono en un día de verano donde las condiciones meteorológicas son óptimas para su producción. El ozono es uno de los contaminantes atmosféricos que más problemas causa a la salud humana, los ecosistemas y la agricultura. Por ello, interesa predecir sus concentraciones para poder tomar actuaciones a priori que disminuyan posibles picos en su valor.

Para el cálculo de la química atmosférica se ha modificado un código numérico meteorológico con un modelo químico acoplado (WRF-Chem[42, 18]) de modo que se incluya el uso de métodos basados en la función de densidad de probabilidad (PDF). Esta modificación permite tener información estadística sobre los contaminantes. Se ha seguido la metodología euleriana de Valiño [49]. Para resolver las ecuaciones estocásticas en derivadas parciales, que resuelven la evolución de los contaminantes atmosféricos se utilizó un método Runge-Kutta de tercer orden propuesto por Debrabant [8]. Es la primera vez que un método de estas características es utilizado para resolver una ecuación estocástica de campos meteorológicos. Se ha considerado un tratamiento estocástico adecuado para las condiciones iniciales y de contorno.

El modelo necesita, como parte de las condiciones de contorno, variables de entrada de tipo geográfico y meteorológico y un mapa de emisiones. Este mapa de emisiones se realizó considerando 105 fuentes puntuales de España que coinciden con empresas potencialmente contaminadoras y fuentes de área: agricultura, ganadería, tráfico y toda aquella fuente antropogénica no puntual. Estas emisiones han sido distribuidas geográficamente en mallas de 4 kilómetros y temporalmente, según mes, día y hora de acuerdo a estimaciones basadas en los resultados del proyecto POET [29].

Los resultados obtenidos demuestran que el uso de campos estocásticos no modifica notablemente los valores medios de los contaminantes. El efecto de las PDFs es más notable cuanto mayor es el tamaño de la celda, debido al incremento de la varianza de las celdas gruesas, por lo que este método resultaría particularmente apropiado para simulaciones a escala global.

Abstract

The aim of this thesis is the forecast of high ozone concentration episodics in a summer day. Ozone is an atmospheric pollutant that causes harmful effects in human health, natural ecosystems and agriculture. It is interesting the prediction of its concentration to be able to take corrective measures.

The simulation has been carried out with a meteorological numerical code coupled with a chemical model (WRF-Chem[42, 18]). This code has been modified to include a method based on probability density function (PDF). This modification allows the knowledge of important statistical information about the pollutants. The eulerian methodology proposed by Valiño [49] has been applied. The stochastic differential equations representing the species evolution in the atmosphere have been solved using a third order Runge-Kutta method proposed by Debrabant [8]. It is the first time that this kind of methods is used to solve a meteorological stochastic equation. Appropriate stochastic boundary conditions and initial and lateral conditions have been implemented in the system.

The model needs some geographical and meteorological inputs and an emission map. This map has been carried out taking into account 105 anthropogenic point sources in Spain with high pollution levels and area sources, as agriculture, farming, traffic and any kind of anthropogenic emission not previously considered. These emissions have been distributed geographically, in cells of 4 km and temporally, according to the month, the date and the hour based on the results of the POET project [29].

The results show that the use of stochastic fields does not modify substantially the pollutants mean values. However, as the variances increase with the cell size, the higher the gridcell, the higher impact of PDFs. Because of that, this kind of model is more appropriate for global simulations.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Problemática actual del ozono	1
1.2. La predicción numérica: una herramienta para el cálculo de contaminantes atmosféricos	3
1.3. Métodos estocásticos: la evolución de la predicción meteorológica	7
1.4. Objetivos y Metodología	8
2. Cálculo de emisiones	11
2.1. Fuentes puntuales en España	13
2.2. Fuentes de área. Distribución espacial	14
2.2.1. Grupo 1: SNAP 01, 03, 04, 05, 06, 08, 09, 10	19
2.2.2. Grupo 2: SNAP 02	20
2.2.3. Grupo 3: SNAP 07	20
2.3. Distribución temporal	24
2.4. Mapas de emisiones	26
3. Modelos computacionales para flujos reactivos turbulentos	29
3.1. Formulación	30
3.1.1. Cálculo de la frecuencia característica ω_c	30
3.2. Solución numérica a una EDPE	31
3.2.1. Criterios de convergencia	32
3.2.2. Método de Debrabant	32
4. Parámetros de la simulación numérica de episodios de Ozono	35
4.1. Selección del día de simulación	35
4.2. Selección del dominio	38
4.3. Datos externos	39
4.3.1. Datos geográficos	39
4.3.2. Datos meteorológicos	39
4.4. Parámetros físicos	42
4.5. Condiciones de contorno e iniciales	42

5. Resultados de la simulación numérica de episodios de Ozono	45
5.1. Medidas globales	45
5.1.1. Ozono	46
5.1.2. Óxidos de nitrógeno	47
5.1.3. Radicales hidroxilo y peroxilo y peróxido de hidrógeno	52
5.1.4. Formaldehido	56
5.1.5. HC ₃	58
5.1.6. Amoniacó	58
5.1.7. Dióxido de azufre	59
5.2. Comparación con datos reales	62
5.2.1. Ozono	63
5.2.2. Óxidos de Nitrógeno	66
5.2.3. Dióxido de Azufre	69
5.3. Aplicación de distintos campos estocásticos	71
6. Conclusiones y trabajo futuro	73
6.1. Conclusiones generales	74
6.2. Trabajo futuro	74
A. Nociones básicas de probabilidad	83
A.1. Función de distribución de probabilidad (PDF)	84
A.1.1. Propiedades de una función de distribución:	84
A.1.2. Función de distribución para v.a. discretas	84
A.1.3. Función de distribución para v.a. continuas	84
A.2. Parámetros de una variable aleatoria	85
A.2.1. Esperanza matemática $E(\tau)$ ó $\langle \tau \rangle$	85
A.2.2. Varianza $V(\phi)$ ó σ^2	86
A.3. Criterios de convergencia	87
B. Ideas básicas de procesos estocásticos	89
B.1. Procesos de Markov	91
B.1.1. Procesos de difusión	91
B.1.2. Proceso de Wiener	92
B.1.3. Ruido blanco Gaussiano $\xi(t)$	92
C. Ecuaciones diferenciales estocásticas (EDE)	95
C.1. Movimiento Browniano. Breve reseña histórica.	96
C.2. Ecuación de Langevin	97
C.2.1. Fórmula general de EDE	98
C.2.2. Solución a las EDE	98
C.3. Definición de la integral estocástica	98
C.3.1. Integral de Itô	100
C.3.2. Integral de Stratonovich	101
C.3.3. Diferencias entre Itô y Stratonovich	101
C.4. Propiedades de la integral de Itô	102
C.5. Ecuación diferencial estocástica de Itô	102

D. Ecuación de transporte de un conjunto de escalares por medio de PDF	105
D.1. Formulación	105
D.1.1. Convección-difusión	108
D.1.2. Difusión molecular y reacción química	109
D.1.3. Ecuación de transporte	109
E. Desarrollo del método de Debrabant	111
E.1. Difusión del escalar	111
E.2. Convección del escalar	112
E.3. Término fuente	112
E.4. Términos estocásticos	112
F. Modelo WRF-Chem	115
F.1. Ecuaciones del modelo	116
F.2. Discretización del modelo	118
F.2.1. Discretización temporal	118
F.2.2. Discretización espacial	119
F.3. Convección	119
F.4. Difusión	121
F.4.1. Difusión horizontal y vertical en coordenadas superficiales	121
F.4.2. Difusión horizontal y vertical en el espacio físico	122
F.5. Parametrización física	124
F.5.1. Microfísica	125
F.5.2. Formación de nubes	126
F.5.3. Capa límite planetaria (PBL)	126
F.5.4. Modelos de suelo y superficie (LSM)	127
F.5.5. Radiación atmosférica	127
F.6. Modelo químico: WRF-Chem	128
F.6.1. Transporte	128
F.6.2. Mecanismo químico	128
G. Cálculo de la varianza en las condiciones de contorno	131
G.1. Cálculo del coeficiente de variación para cada dominio	131
G.2. Introducción de varianza	133
G.2.1. Distribución gaussiana con tiempo de correlación variable	133
G.2.2. Distribución gaussiana constante en el tiempo (tiempo de correlación infinito)	133
G.2.3. Distribución de tipo doble delta con tiempo de correlación infinito	134

Nomenclatura

Símbolos Romanos

\mathbf{V}	vector velocidad tridimensional por unidad másica
\mathbf{v}	vector velocidad tridimensional
D_{nm}	tensor deformación donde n,m=1,2, y 3
c	escalar
g	gravedad
k	energía cinética turbulenta
K_h	viscosidad turbulenta horizontal
K_v	viscosidad turbulenta vertical
l	longitud de escala
m	factor de escala de mapa
p	presión
p_0	presión de referencia a nivel del mar
p_h	presión hidroestática
p_{dht}	presión hidroestática para aire seco en la capa más alta
p_{dh}	presión hidroestática para aire seco
p_{hs}	presión hidroestática en superficie
p_{ht}	presión hidroestática en la capa más alta
Q	humedad por unidad másica
R_d	constante de gases para aire

S_α	término fuente
t	tiempo
U	componente horizontal de la velocidad en dirección x por unidad másica
u	componente horizontal de la velocidad en dirección x
V	componente horizontal de la velocidad en dirección y por unidad másica
v	componente horizontal de la velocidad en dirección y
W	componente vertical de la velocidad por unidad másica
W	término de Wiener
w	componente vertical de la velocidad
z	altura

Acrónimos y Siglas

AAI	Autorización ambiental integrada
AFWA	Air Force Weather Agency
Chem	Módulo químico que se acopla a WRF
CLC	Corine Land Cover
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles
DMPAR	Distributed-Memory PARallelism
ECMWF	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts
EDE	Ecuación Diferencial Estocástica
EDPE	Ecuación en Derivadas Parciales Estocástica
EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme
ENIAC	Electronic Numerical Integrator And Computer
EPER	European Pollutant Emission Register
ER	Emisiones refinadas
FSL	Forecast System Laboratory
HIRLAM	High Resolution Limited Area Model
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
LIFTEC	Laboratorio de Investigación en Fluidodinámica y Tecnologías de la Combustión

LSM	Land Surface Model
MC	Categoría del mapa
MM5	Fifth-Generation Penn State/NCAR Mesoscale Model
NCAR	National Center of Atmospheric Research
NCEP	National Center for Environmental Prediction
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration's
PBL	Planetary Boundary Layer
PDF	Función de Densidad de Probabilidad
POET	Precursors of Ozone and their Effects in the Troposphere
POP	densidad de población
PRTR	Pollutant Release and Transfer Register
RADM2	Regional Acid Deposition Model, version 2
RAMS	Regional Atmospheric Modeling System
RK3	Runge-Kutta de tercer orden
RRTM	Rapid Radiative Transfer Model
SNAP	Selected Nomenclature for Air Pollution
USGS	United State Geological Survey
v.a.	variable aleatoria
WRF	Weather Reseach Forecast
WRF-Chem	Modelo WRF con el módulo químico Chem acoplado
WRF-Chem-PDF	Modelo WRF con el módulo químico Chem acoplado y modificado para incluir campos estocásticos

Símbolos Griegos

ϵ	disipación
ϵ_v	disipación de la velocidad
η	coordenadas de presión
γ	difusión molecular
Γ'	difusión turbulenta y molecular

γ_d	ratio de las capacidades calorificas para aire seco
Γ_T	difusión turbulenta
τ	campo estocástico
μ	diferencia entre la presión hidrostática en superficie y al final del dominio
μ_d	diferencia entre la presión hidrostática en superficie y al final del dominio para aire seco
Ω	espacio muestral
ω_c	frecuencia característica
Φ	variable de pronóstico genérica
ϕ	geopotencial
ρ	densidad
τ_{nm}	tensor de esfuerzos para n,m=1,2 y 3
Θ	temperatura potencial por unidad másica
θ	temperatura potencial
ξ	ruido blanco

Subíndices/Superíndices

$()'$	perturbación del estado de referencia
$()^{**}$	Segundo paso del Runge- Kutta
$()^*$	Primer paso del Runge- Kutta
$()^{t*}$	Valor durante el paso del Runge- Kutta
$()_0$	estado de referencia a nivel del mar
$()_d$	seco
$()_h$	hidroestático
α	Notación para escalares
$\bar{()}$	estado de referencia
i,j,k	Notación vectorial

CAPÍTULO 1

Introducción

El objetivo principal de esta tesis es la mejora de los modelos meteorológicos para la predicción de contaminantes atmosféricos, entre otros, el ozono. Los cálculos se realizan en un área de la Comunidad de Aragón, donde debido a las altas insolaciones veraniegas junto con la presencia de centrales térmicas en la zona y vientos provenientes del Mediterráneo, se superan los niveles máximos permitidos en ocasiones. Para conseguir este objetivo se ha realizado un estudio de las condiciones iniciales y se ha modificado un modelo numérico de mesoescala con el fin de obtener resultados más precisos. Estos resultados ayudan a localizar los principales focos de contaminación, dato imprescindible para poder tomar medidas de reducción.

Una breve introducción sobre la problemática arrojará más luz a la importancia del ozono, así como información sobre los modelos numéricos que se usan actualmente para la resolución de estos problemas.

1.1. Problemática actual del ozono

El ozono es el más importante oxidante fotoquímico que provoca efectos nocivos en la salud ([54, 37, 27, 2]), agricultura ([52, 16]) y ecosistemas naturales ([36, 30]). A pesar de que las instituciones europeas han elaborado una legislación que obliga a fuertes medidas de reducción del ozono ([7, 31]) sus niveles exceden con demasiada frecuencia los valores límite. Los niveles altos de ozono están directamente relacionados con emisiones altas de compuestos orgánicos volátiles (COV) y óxidos de nitrógeno (NO_x), precursores de ozono, los cuales son resultado del aumento de la industrialización y el crecimiento de la población sin que se pueda despreciar el efecto de las fuentes naturales. Este crecimiento ha provocado una mayor demanda energética tanto para la producción de electricidad como para su uso en el transporte y, como consecuencia, un mayor consumo de combustibles fósiles y un aumento en las emisiones de contaminantes a la atmósfera. No obstante, los valores de ozono no solo se ven afectados por los factores anteriores sino también por las variables meteorológicas que juegan un papel muy importante en las reacciones fotoquímicas. Los valores altos de concentraciones de ozono se ven favorecidos por factores como las altas temperaturas, la insolación, las brisas ligeras y un nivel bajo de precipitaciones, es decir, condiciones meteorológicas típicamente asociadas a la formación de

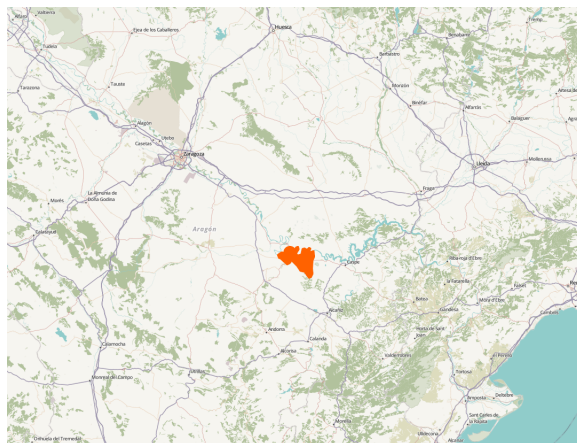


Figura 1.1.: Zona geográfica de Escatrón.

células convectivas que transportan las masas de aire desde la superficie hasta niveles en altura con mayores tasas de insolación y sin formación de nubes.

El ozono es un gas reactivo oxidante descubierto por Schönbein en 1840 y denominado así por su peculiar hedor (*ozein* en griego). Su presencia es mayor en las capas altas de la atmósfera que cerca del suelo ([39]). Hay que distinguir entre el ozono estratosférico y el troposférico. El ozono estratosférico juega un papel muy importante al absorber la radiación ultravioleta emitida por el Sol. Durante las últimas décadas la capa de ozono estratosférica ha adelgazado, siendo más notable este efecto en la Antártida. Esta pérdida en la estratosfera está directamente relacionada con las reacciones fotoquímicas iniciadas por compuestos halogenados. Por el contrario, el ozono troposférico está creciendo, siendo mucho más importante este hecho en los países desarrollados donde sus efectos secundarios son más notables. La presencia de ozono en la troposfera se debe tanto al intercambio de aire con la estratosfera como a las reacciones fotoquímicas iniciadas por la luz solar. Comparando las concentraciones actuales con las calculadas en tiempos preindustriales se observa que los niveles de ozono se han doblado en promedio en la troposfera([1]). Este aumento es debido al crecimiento de las emisiones de origen antropogénico, mientras que en tiempos preindustriales la presencia de ozono en la troposfera era debida únicamente al intercambio de aire con la estratosfera y a las emisiones biogénicas. La actual directiva Europea 2008/50/EC marca los umbrales de ozono (Cuadro 1.1). Varios estudios demuestran que estos valores son superados en la Península Ibérica ([1, 15]).

El objetivo principal de esta tesis es el análisis de episodios con alta producción de ozono en una región de la Comunidad de Aragón, con vistas a su posible predicción y a la influencia de distintos parámetros en dichos episodios. La región seleccionada corresponde al termino municipal de Escatrón (figura 1.1). Se ha elegido esta área debido principalmente a dos razones: primero por

Objetivo	Valor
Protección salud humana	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Informar a la población	180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Nivel de alerta	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Protección de la vegetación	18000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Cuadro 1.1.: Umbrales de Ozono según la Directiva Europea 2008/50/EC.

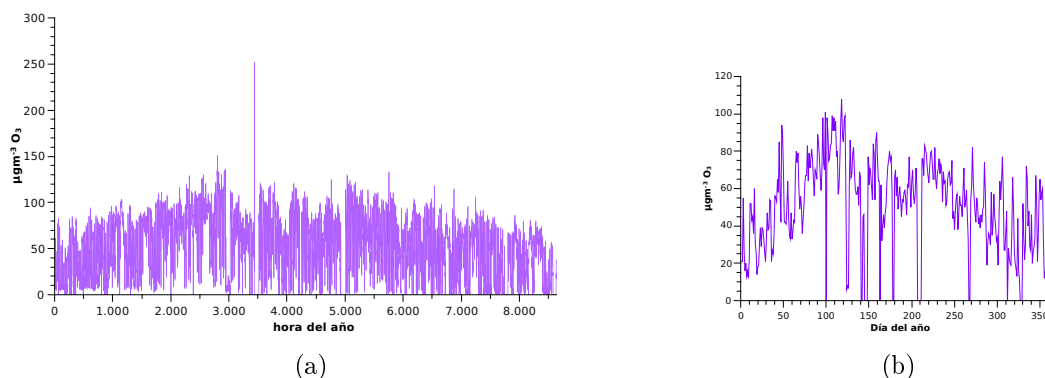


Figura 1.2.: Variación horaria (a) y diaria (b) durante el año 2008 de ozono en Escatrón (Dirección General de Calidad Ambiental y Cambio Climático del Departamento de Medio Ambiente del Gobierno de Aragón).

la situación del terreno, ya que se trata de un valle donde las condiciones meteorológicas extremas necesarias para la producción de ozono son ideales y segundo por el complejo industrial de la zona, donde destaca la presencia de una central térmica que emite una alta concentración de precursores de ozono, además de las corrientes de aire que arrastran hasta la zona gases vertidos por las industrias a orillas del Mediterráneo. La presencia de vías interurbanas con alta densidad de tráfico también alimenta con compuestos precursores de ozono las corrientes de aire que llegan a la zona. En la tabla 1.2 se puede observar las veces que se superó el umbral marcado para la salud del año 2007 al año 2009 en la zona de estudio. La figura 1.2 muestra la evolución horaria y diaria de ozono durante 2008 en la zona de Escatrón. La figura 1.3 muestra la evolución de la concentración de ozono el 30 de Julio del año 2008, donde se observan valores mayores durante las horas de luz.

1.2. La predicción numérica: una herramienta para el cálculo de contaminantes atmosféricos

No es exagerado considerar que los avances en la predicción numérica de la meteorología han sido “revolucionarios”. Se puede predecir la evolución de las variables meteorológicas durante varios días con gran exactitud. Pero hace más de un siglo, la predicción meteorológica era considerada un arte más que una ciencia. No fue hasta 1890 que el meteorólogo Cleveland Abbe, fundador del servicio nacional de meteorología en EEUU, reconoció que la meteorología era esencialmente un conjunto de ecuaciones hidrodinámicas y termodinámicas. El físico noruego Vilhelm Bjerknes en 1904 construyó las primitivas ecuaciones usadas en modelos climáticos.

Año	Número de episodios
2007	27
2008	14
2009	23

Cuadro 1.2.: Número de veces anuales que se superó el umbral para la salud (IAEST).

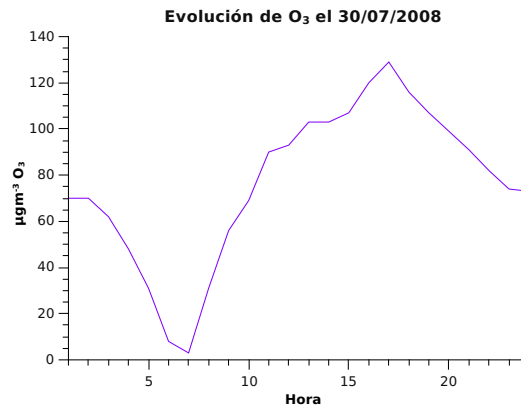


Figura 1.3.: Variación horaria de ozono del 30 de Julio de 2008 en Escatrón (Dirección General de Calidad Ambiental y Cambio Climático del Departamento de Medio Ambiente del Gobierno de Aragón).

Bjerknes consideraba que la predicción meteorológica debe realizarse en dos pasos, primero es necesario un conocimiento preciso de las condiciones iniciales y segundo hay que establecer las ecuaciones que pronostiquen la evolución de las variables atmosféricas; es decir, un análisis de las leyes de movimiento que afectan a la atmósfera para que varíe de un estado atmosférico a otro. Bjerknes identificó siete variables básicas que definían el estado de la atmósfera: presión, temperatura, densidad, humedad y las tres componentes de la velocidad. Para cada una de estas variables identificó siete ecuaciones independientes: continuidad, conservación del momento, primera y segunda leyes de la termodinámica y la ecuación de los gases ideales. A excepción de la segunda ley de la termodinámica, estas ecuaciones son consideradas la base de los modelos meteorológicos actuales. Desgraciadamente, se trata de un sistema de ecuaciones en derivadas parciales no lineales, imposible de resolver a principios de siglo. Aún así, Bjerknes sentó las bases de la meteorología como una ciencia exacta.

En 1922, Lewis Fry Richardson publicó el libro “Weather Prediction by Numerical Process” donde presentaba una solución numérica al sistema de ecuaciones planteadas por Bjerknes. Básicamente, sustituía las derivadas por diferencias finitas. Sus resultados eran poco realistas, pero su trabajo fue sorprendente. Tuvieron que pasar varios años para poder conseguir las primeras predicciones razonables.

Tras la segunda guerra mundial el interés por obtener predicciones más realistas aumentó, en parte por los avances en los análisis numéricos, la invención de la radio-sonda que permitía el uso de datos reales como datos iniciales para los modelos y, sobre todo, por el desarrollo de ordenadores electrónicos que permitían el cálculo de las operaciones aritméticas requeridas. Charney simplificó y perfeccionó el sistema de ecuaciones desarrollado por Richardson. Las ecuaciones de Richardson describían en demasiado detalle la atmósfera, ya que incluían ondas de gravedad y de sonido que son meteorológicamente poco importantes. Charney trabajó alterando estas ecuaciones usando la aproximación geostrófica considerando un perfecto balance entre las fuerzas debidas a la rotación terrestre (fuerzas de Coriolis) y las fuerzas del gradiente de presión. Estos son los denominados modelos barotrópicos, donde todo el sistema de ecuaciones queda reducido a una ecuación diferencial para la vorticidad. Con este modelo, el equipo formado por Charney, von Neumann y Fjortoft realizaron la que es considerada como la primera predicción numérica meteorológica. Estos resultados fueron obtenidos gracias al ENIAC en Aberdeen, Maryland

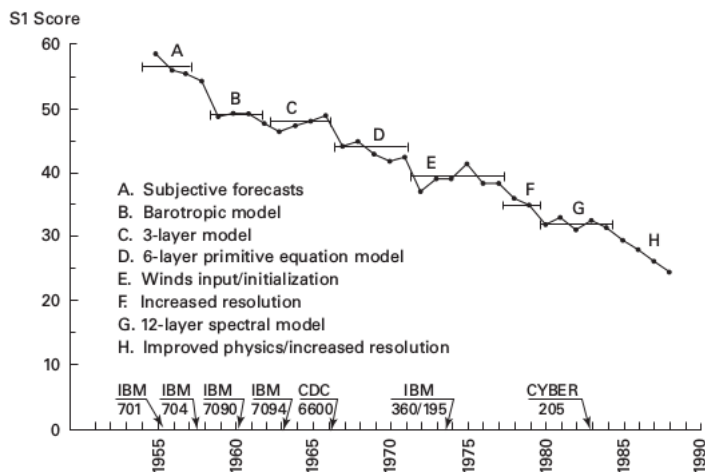


Figura 1.4.: S1 representa la habilidad para predecir por el centro meteorológico nacional de US, simulaciones de 36 horas en topografías de 500 mb para la zona de Norte América. Para esta escala, un valor de 20 representa una predicción perfecta, y un valor de 70 representa una predicción nula [13].

hacia 1950. Las integraciones realizadas por ENIAC son consideradas como el primer reto superado de la historia de la computación. A partir de entonces el avance computacional permitió la mejora en los cálculos meteorológicos. La figura 1.4 muestra cómo la habilidad predictiva ha ido mejorando desde los años 50.

Debido al impacto ambiental y social derivado de los problemas atmosféricos, muchos países y agencias han desarrollado modelos para evaluar la calidad del aire, ya que conocer el estado de la atmósfera permite a las autoridades desarrollar medidas de control e incluso campañas de alerta cuando se exceden los límites marcados de determinados contaminantes. Aunque generalmente se les denomina como modelos, son en realidad programas complejos donde se implementan numéricamente un conjunto de modelos específicos que resuelven las distintas variables de interés atmosférico. Es decir, el programa recoge distintos esquemas propuestos para resolver la dinámica y la física del problema: la radiación, los cambios de fase del agua, la fotoquímica, la parametrización de las nubes, ... La mejora en la capacidad computacional, la obtención de datos en tiempo real, la creación de repositorios con datos globales de meteorología y contaminantes, la obtención de datos por satélite y el avance en conocimientos atmosféricos han permitido desarrollar una serie de modelos (en el sentido general mencionado) con los que se obtienen resultados muy precisos. Estos modelos pueden o no tener acoplada la química atmosférica (Figura 1.5). Si la química está acoplada se calcula en el mismo paso temporal variables meteorológicas y concentraciones de contaminantes. Si no está acoplada, se calcula la meteorología y los resultados se usan como variables de entrada para el modelo químico externo que se desee usar. El cálculo puede ser a escala global o regional. Para el caso regional es necesario especificar las condiciones de frontera mientras que en una escala global esto no es necesario. En cualquier caso, siempre hay que conocer los valores en las capas altas y bajas de la atmósfera ya que el modelado de la atmósfera no se puede extender hasta el infinito. También son necesarios los datos meteorológicos en la región de estudio. Los datos iniciales pueden ser valores observados o calculados por medio de reanálisis, siendo siempre preferibles datos reales. También hace falta conocer datos de emisiones en la malla que se emplee, y cuanto mayor precisión temporal y mayor refinamiento espacial se consiga, mejores resultados se obtienen, aunque siempre hay que

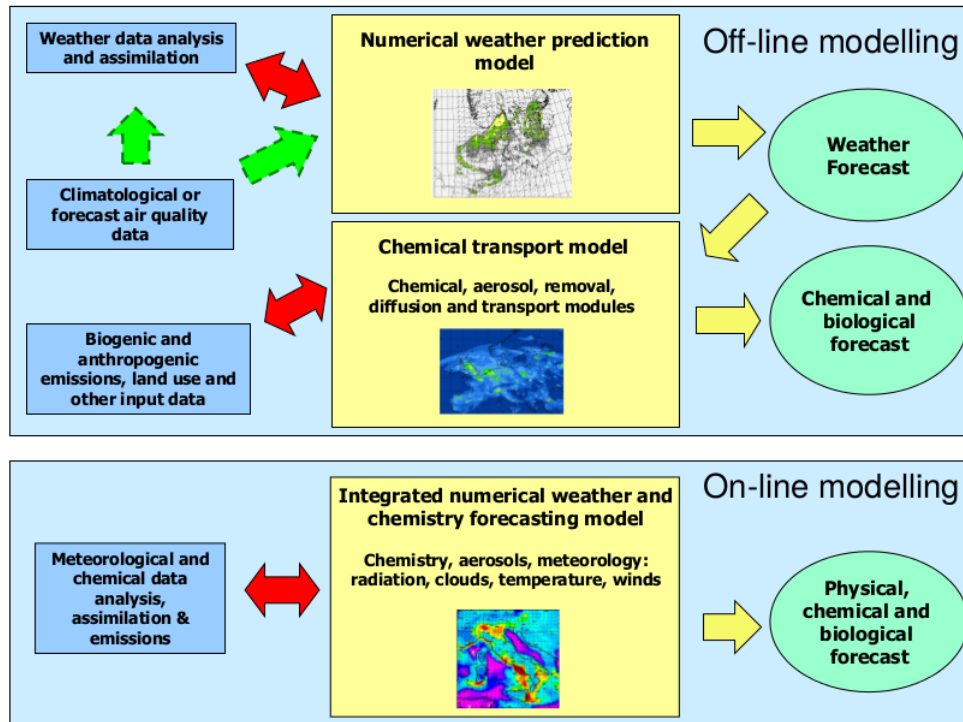


Figura 1.5.: Diagrama sobre acoplado o no de modelos de transporte químico en modelos de predicción numérica para la predicción de la química atmosférica [25].

valorar el coste computacional asociado. Algunos de estos modelos son HIRLAM ([23]), RAMS ([33]), MM5 ([19]) y WRF ([42]).

La simulación espacial y temporal de esta tesis se ha realizado con el modelo WRF acoplado con el modelo químico Chem ([18]). Se trata de una extensión del modelo MM5/Chem ([20]) (<http://www-frd.fsl.noaa.gov/aq/wrf>) y su primera versión data del año 2002. Este modelo permite simular simultáneamente con la meteorología las emisiones, el transporte y las reacciones químicas de los gases presentes en la atmósfera. Este programa es muy usado en estudios de calidad del aire a escala regional. El modelo WRF es un modelo numérico de predicción meteorológica y de simulación atmosférica euleriano, no hidrostático y totalmente compresible. Es una herramienta usada tanto en aplicaciones industriales como en investigaciones científicas. Se trata de un código libre, completamente paralelizable y modular. Chem a su vez permite el modelado de las reacciones químicas atmosféricas. Como ya se ha dicho anteriormente, hay muchos modelos meteorológicos. El uso de WRF se extiende a diversos campos como estudios de localizaciones óptimas donde operar molinos de viento ([35]), el impacto de las cenizas provenientes de erupciones volcánicas en el espacio aéreo ([10]) o el efecto de los huracanes ([41]). En la literatura también se pueden encontrar varios estudios realizados sobre la península ibérica ([21, 3]). El modelo WRF/Chem se ha usado para determinar concentraciones de ozono troposférico en regiones complejas [38, 57], o la variación temporal y espacial de contaminantes en distintos escenarios [56]. Numerosos estudios demuestran como el modelo WRF/Chem puede reproducir con bastante precisión los resultados reales ([57, 48, 56]) lo que permite evaluar la calidad del modelo y la variabilidad del ozono. Actualmente, hay numerosos trabajos que han realizado cálculos sobre la calidad del aire siguiendo el modelo WRF-Chem. Destaca el análisis

realizado sobre los distintos modelos por Kukkonen [25] y Zhang [58].

1.3. Métodos estocásticos: la evolución de la predicción meteorológica

Las reacciones fotoquímicas tienen lugar en un medio fluido, la atmósfera, cuyo movimiento tiene carácter turbulento. La turbulencia se caracteriza por ser un régimen caótico con un rango de distribución de escalas de longitud características que abarcan desde alrededor del milímetro hasta el entorno de los cientos de kilómetros que se presentan en los fenómenos atmosféricos. Obviamente no se pueden resolver computacionalmente este tipo de problemas con mallas de 1 mm, por lo que se requiere algún tipo de promediado de las ecuaciones, para que tengan variación suave sobre el tamaño mínimo de malla asumible en cada caso. Desgraciadamente, el suavizado no solo elimina el conocimiento de las pequeñas escalas, sino también el efecto de estas sobre las resueltas, lo que genera términos desconocidos en las ecuaciones promediadas, que requieren hipótesis físicas para su cierre.

Sin embargo, el efecto de los promediados de las reacciones químicas en las escalas resueltas presenta serias dificultades debido a la alta no linealidad de las mismas. Para ilustrar de manera sencilla el problema, sea el escalar $c(x, t)$ que reacciona consigo mismo según el esquema $dc/dt = -c^3$. El promedio de c , $\langle c \rangle$, es la cantidad "suave" en la escala del tamaño de la malla cuya ecuación de evolución se quiere deducir. Si aislamos la contribución de la reacción química se tiene: $d\langle c \rangle/dt = -\langle c^3 \rangle$. Desgraciadamente $\langle c^3 \rangle \neq \langle c \rangle^3$. Si se quiere solucionar el problema con una ecuación de evolución para $\langle c^3 \rangle$, aparecerá un término en $\langle c^9 \rangle$, etc., lo que da lugar a muchas dificultades. Esto sucede cuando el rango de escalas características temporales de la micro-mezcla y de las reacciones químicas están solapados. Esta situación, común en combustión turbulenta, se puede solucionar con el uso de funciones densidades de probabilidad (PDF, siguiendo la notación inglesa más comúnmente conocida) del escalar reactivo ([11, 49, 28]). Esto es debido a que la información de todos los momentos estadísticos está contenida en la PDF. Sin embargo, pocos estudios han investigado el uso de PDF para modelar la turbulencia atmosférica ([4]) y ninguno para reacciones fotoquímicas en la atmósfera.

Esta aproximación también es adecuada en el caso de reacciones fotoquímicas en la atmósfera donde dado el tamaño de malla y valores de las concentraciones, exista un solapamiento en los tiempos característicos de los procesos turbulentos de origen convectivo (normalmente en el rango entre 10 y 40 minutos) y de los procesos químicos (j^{-1} para las reacciones de fotólisis siendo j la tasa de reacción y $(kC)^{-1}$ para las reacciones binarias con k como la constante de reacción y C como la fracción de la mezcla del reactante considerado [50]). Por ello se propone la aplicación de este método en la presente tesis doctoral y en particular su implementación mediante ecuaciones estocásticas eulerianas, que se muestra en el capítulo 3. Obviamente la ecuación de evolución de la PDF presenta otros problemas, que se comentan en el mencionado capítulo.

Se puede resumir diciendo que la atmósfera se comporta como un flujo reactivo turbulento muy complejo. Las ecuaciones que gobiernan la atmósfera no pueden ser resueltas de manera directa. La manera actual de resolver estos flujos turbulentos es modelizar las escalas pequeñas y resolver las escalas grandes. Se tratan de simulaciones que permiten resolver más adecuadamente muchos tipos de flujos, aunque con un coste computacional alto. Pero el principal problema radica en la aparición de términos abiertos, por lo que hay que usar métodos para el problema de cierre de la turbulencia, como pueden ser los modelos $k - \varepsilon$. Las funciones de densidad de probabilidad

son una manera de evitar estos problemas. Desde su aparición [11], el uso de las PDF ha ido evolucionando ([34]). Se ha comprobado que se obtienen mejores resultados con el uso de PDF de un campo escalar para reacciones en combustión y ya han aparecido estudios para geometrías más complejas de flujos turbulentos ([28]). Sin embargo, pocos estudios han investigado el uso de PDF para modelar la turbulencia atmosférica ([4]).

El principal objetivo de esta tesis es el uso de PDF para modelar la química de la atmósfera. El módulo Chem será modificado de tal manera que puedan usarse métodos estocásticos para calcular las reacciones atmosféricas.

1.4. Objetivos y Metodología

El objetivo principal de esta tesis es el cálculo de la predicción de episodios con alta producción de ozono. Para el cálculo de la evolución de ozono en la zona de estudio se va a modificar el modelo WRF-Chem. El módulo químico Chem se modificará introduciendo la PDF para escalares reactivos, de acuerdo con lo comentado en la introducción.

Los objetivos básicos de la tesis son:

- Realizar un estudio detallado de emisiones antropogénicas en el área de la Península Ibérica, necesario para tener condiciones iniciales precisas.
- Modificar el modelo WRF-Chem introduciendo el uso de PDF para el escalar reactivo, solucionando los problemas de cierre de la turbulencia. A este modelo se le denominará WRF-Chem-PDF.
- Obtener y comparar los resultados obtenidos con el modelo WRF-Chem.
- Estimar la capacidad de este WRF-Chem modificado para pronosticar valores, comparando con datos medidos en la zona de Escatrón facilitados por el Gobierno de Aragón.
- Realizar un análisis del número de variables PDF usadas en el modelo.

Las distintas simulaciones se realizarán en el cluster instalado en el LIFTEC , compuesto por 9 nodos, 18 procesadores, 108 núcleos y una RAM de 480Gb, modelo Intel Xeon X5650 2.67GHz. El programa WRF-Chem modificado tiene un alto consumo de memoria RAM por lo que resulta inviable realizar dichas simulaciones en un ordenador personal. Los pasos que se seguirán para realizar dichas simulaciones son:

1. Modificación de WRF-Chem para la inclusión del cálculo de las reacciones químicas en la atmósfera con variables PDF.
2. Cálculo de las emisiones para un dominio.
3. Modificación del programa WRF-Chem para incluir el cálculo de dominios anidados con PDF.
4. Paralelizar el código para hacer los cálculos más rápidamente. Se paralelizará el código utilizando memoria distribuida (DMPAR).

Paralelamente, se realizará el estudio de las condiciones iniciales. Los pasos a seguir son los siguientes:

1. Identificar las plantas industriales potencialmente más contaminantes de España y sus emisiones. Estas emisiones serán tratadas como fuentes puntuales.
2. Usando las emisiones del Programa de Cooperación para la Vigilancia y Evaluación de los Contaminantes Atmosféricos en Europa (EMEP) y los datos de uso de suelo del Corine Land Cover (CLC), calcular emisiones anuales para el área de estudio. Como la malla EMEP es de 50x50 km², se redimensionarán las emisiones a mallas más pequeñas por medio de datos estadísticos.
3. Debido al efecto que provocan las emisiones de tráfico rodado en precursores del ozono, este grupo se estudiará con mayor detalle, utilizando mapas de carreteras, aforos, tipos de vehículos, etc.
4. Se realizará una distribución temporal de las emisiones utilizando la metodología de evolución temporal detallada en el proyecto POET (Precursores de Ozono y su efecto en la troposfera) [29].

Una vez obtenidas la simulaciones se realizará un análisis de resultados con PDF y sin ellas, con distinto número de muestras estocásticas y finalmente, una comparativa con valores reales medidos en el área de interés.

CAPÍTULO 2

Cálculo de emisiones

Los modelos atmosféricos necesitan datos meteorológicos, topográficos y de emisión de contaminantes para poder simular los procesos químicos que tienen lugar en la atmósfera. Un mejor conocimiento de estos datos permitirá mejorar los resultados obtenidos por dichos modelos [47]. Uno de los datos a los que se presenta una mayor sensibilidad es el valor de las emisiones. Para tener un mejor conocimiento de las mismas, se ha elaborado un inventario de emisiones a la atmósfera con distribución espacial y temporal sobre la región de estudio. Los inventarios de emisiones son estudios detallados de distribución de contaminantes y de sus fuentes y constituyen una herramienta en constante evolución. Sus aplicaciones son diversas, ya que aportan información básica para cualquier estudio medioambiental, no solo en el ámbito científico, sino también para usos políticos ya que ayuda a adoptar determinadas estrategias ambientales.

En general, se pueden tomar dos aproximaciones diferentes para la elaboración del inventario: *de abajo a arriba* o *de arriba a abajo*. La aproximación *de abajo a arriba* consiste en el cálculo de las emisiones a partir de datos detallados provenientes de la misma fuente de emisión. Esta aproximación permite el uso de valores medidos en continuo por lo que el volumen de información usada es muy grande y requiere un gran esfuerzo tanto de recogida de datos como de manejo de la información. La aproximación *de arriba a abajo* se basa en la desagregación de emisiones de una determinada área en función de datos estadísticos, como pueden ser datos de población o densidad de tráfico. Dentro de un inventario se suele dar una combinación de ambas [6].

Las fuentes de emisión pueden ser de origen natural o antropogénicas. Las fuentes naturales son aquellas que no provienen de actividades humanas. Este tipo de emisiones se pueden modelizar en función del tipo de suelo y de la vegetación, modelo que ya se encuentra incorporado en WRF-Chem, por lo que no se ha considerado necesario hacer un cálculo más exhaustivo de estas emisiones. En este estudio sólo realiza un inventario de las emisiones de origen antropogénico. En función de las características espaciales, las fuentes emisoras pueden ser puntuales, de área o móviles. Las fuentes puntuales son aquellas que están localizadas en un punto geográfico concreto. Suelen tratarse de instalaciones industriales grandes, con niveles altos de contaminación, con una o varias chimeneas y suelen estar controladas por la administración. Al tener datos de la misma instalación, el cálculo de la emisión suele ser del tipo *de abajo a arriba*. Las fuentes de área son aquellas que están distribuidas geográficamente y no se asocian a un punto concreto pero cuyo valor total afecta a la calidad del aire. Al tratarse de fuentes más difusas, el cálculo sigue la

SNAP 01	Combustión en la producción y transformación de energía
SNAP 02	Plantas de combustión no industrial
SNAP 03	Plantas de combustión industrial
SNAP 04	Procesos industriales sin combustión
SNAP 05	Extracción y distribución de combustibles fósiles y energía geotérmica
SNAP 06	Uso de disolventes y otros productos
SNAP 07	Transporte por carretera
SNAP 08	Otros modos de transporte y maquinaria móvil
SNAP 09	Tratamiento y eliminación de residuos
SNAP 10	Agricultura
SNAP 11	Otras fuentes y sumideros (naturaleza)

Cuadro 2.1.: Categorías SNAP.

tipología *de arriba a abajo*. Las fuentes móviles se asocian a tráfico, tanto rodado como aéreo o marítimo. Pueden tratarse de emisiones de área, ya que se asocian a un determinado área en función del parque móvil, población o algún otro dato estadístico o emisiones en línea, debido a que las emisiones se generan en una línea definida, como puede ser una autopista. Emisiones que típicamente se podrían considerar como lineales pueden ser tratadas como fuentes de área debido a la complejidad de su cálculo mediante líneas como ocurre, por ejemplo, para el tráfico aéreo o marítimo. Estas emisiones, dependiendo de los datos disponibles, pueden tratarse como *de abajo a arriba* o *de arriba a abajo*. Se puede dividir geográficamente el inventario como:

- Datos tipo A: Fuentes puntuales
- Datos tipo B: Datos fuera de España. Estarían incluidas las emisiones en Portugal y Francia
- Datos tipo C: Datos de España

Las fuentes puntuales son las emisiones con mayor detalle. El resto de emisiones son tratadas como fuentes de área. Las emisiones del grupo A son tipo *de abajo a arriba* mientras que el resto de los grupos son *de arriba a abajo*.

Los datos de emisiones son clasificados según la metodología SNAP (*Selected Nomenclature for Air Pollution*), que incluye 11 tipos de categorías (tabla 2.1). Las especies contaminantes de las que se requieren datos son CO, NO_x, NH₃, COV (Compuestos Orgánicos Volátiles), SO_x y materia particulada.

Para la distribución espacial de las emisiones, a excepción de las fuentes puntuales cuya localización geográfica es única para cada instalación, se han dividido los datos en tres grupos, según diferentes categorías SNAP. La división en estos tres grupos es debido a la forma en la que se tratará el cálculo de las emisiones, más detallado en la sección (2.2). Los grupos son:

- Grupo 1: Se trataría de los grupos SNAP 01, 03, 04, 05, 06, 08, 09 y 10
- Grupo 2: SNAP 02
- Grupo 3: SNAP 07

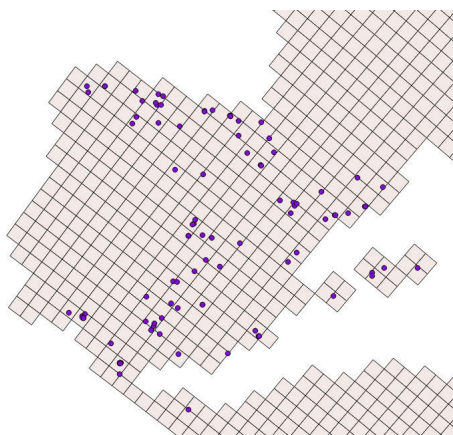


Figura 2.1.: Localización de las fuentes puntuales consideradas en España.

2.1. Fuentes puntuales en España

Las fuentes puntuales son aquellas emisiones que son tratadas individualizadas debido a su importancia. La Directiva 96/61/CE (European Commission, 1996), derogada posteriormente por la Directiva 2008/1/EC (European Commission, 2008) (Directiva de Prevención y Control Integrados de la Contaminación (IPPC) impone a las actividades potencialmente contaminantes la obtención de una Autorización Ambiental Integrada (AAI), por lo que cada actividad industrial tiene que controlar sus niveles de emisión. Además, estos complejos industriales están obligados a hacer públicas determinadas emisiones.

La Decisión EPER basada en IPPC, aprobó la realización de un Inventario Europeo de emisiones industriales, inicialmente, con carácter trianual y, posteriormente, anual. EPER facilitó el acceso público a los datos de emisiones a la atmósfera y al agua de 50 contaminantes: 37 atmosféricos y 26 acuáticos. El primer inventario fue realizado para el año 2001 e incluyó 9.400 instalaciones de EU15, Hungría y Noruega. El siguiente inventario, del año 2004, incluyó ya 12.000 instalaciones de EU25 y Noruega.

En 2006, el inventario EPER es sustituido por el Registro de Emisiones y Transferencias de Contaminantes (PRTR). Este inventario incluye más sectores, más contaminantes y un área geográfica mayor. Actualmente, recoge información de 91 contaminantes: 68 en la atmósfera, 89 en el agua y 79 en el suelo, de 28.000 instalaciones industriales de EU27, Islandia, Liechtenstein, Noruega, Serbia y Suiza.

Como fuentes puntuales para este estudio, se han seleccionado las instalaciones de combustión mayores de 50 Mw, pertenecientes al grupo SNAP 01. Se trata de 105 complejos industriales (Figura 2.1). Para la mayoría de estos complejos industriales se conocen los valores de consumos, tanto de energía eléctrica como de determinados combustibles. A partir de estos datos y usando factores de emisión en función de la actividad de la empresa y del tipo de combustible se podrían conocer los valores de emisión. Sin embargo, el PRTR publica una serie de valores medios admitidos por la administración, y estos valores son los que se consideran para este estudio. Tener una mejor estimación de estas emisiones mejoraría sustancialmente las simulaciones que se van a realizar, al ser el programa especialmente sensible a este parámetro. Por tanto, un mayor conocimiento de los consumos y poderes caloríficos de los combustibles usados, o un conocimiento de las emisiones de los contaminantes, mejoraría la simulación. Notese que este conocimiento también es necesario en la línea temporal; es decir, como son las emisiones de forma horaria u

otros factores como apagados de planta, encendidos, reducción de potencia, etc. Resumiendo, en el estudio de esta tesis solo se pueden tener en cuenta los valores anuales publicados por el PRTR, lo que dificulta tener una base de emisiones más realista de todos los contaminantes, ya que el PRTR contempla algunos contaminantes pero no todos los necesarios para la simulación.

Uno de los parámetros importantes a considerar en las emisiones puntuales son las alturas de las chimeneas. No se conocen la altura de todas las chimeneas de las fuentes puntuales. Cuando no se conocían se han calculado siguiendo la Orden de 18 de octubre de 1976 (BOE 3-12-76) sobre prevención y corrección de la contaminación industrial de la atmósfera que establece en su anexo II la altura que debe tener la chimenea de un foco emisor en función de distintos parámetros, como son el caudal de gases, las condiciones climatológicas, la velocidad de los gases y el diámetro de la chimenea. En el caso de no conocerse estos datos se tomo como valor un diámetro de 6 metros y una temperatura de salida de gases de 373.15K.

2.2. Fuentes de área. Distribución espacial

Las principales fuentes de información son:

1. El Programa de Cooperación para la Vigilancia y Evaluación de los Contaminantes Atmosféricos en Europa (EMEP). Este programa se basa en la combinación de tres elementos: recolección de datos, toma de medidas de la calidad del aire y el modelado de contaminantes atmosféricos. Con la combinación de estos tres elementos es capaz de realizar regularmente estimaciones de emisiones a la atmósfera. El programa EMEP suministra datos de emisiones anuales en mallas de 50x50 km².
2. Inventario de emisiones a la atmósfera para España en el año 2008. Para España se toman estos valores como totales de las emisiones (E_I^{snap}), pero conservando la distribución espacial del EMEP. Es decir, para España se calculan las emisiones de cada grupo SNAP (E_{IJ}^{snap}) como

$$E_{IJ}^{snap} = E_{EMEP,I,J}^{snap} \times \frac{E_I^{snap}}{\sum_{IJ} E_{EMEP,I,J}^{snap}} \quad (2.1)$$

Donde I,J son las coordenadas de la malla EMEP de 50x50 km² y $\sum_{IJ} E_{EMEP,I,J}^{snap}$ es el valor total de la emisión para cada categoría SNAP de la malla EMEP para cada contaminante. Para el resto de países las emisiones se toman directamente de los datos EMEP, es decir

$$E_{IJ}^{snap} = E_{EMEP,I,J}^{snap} \quad (2.2)$$

En la figura 2.2 podemos ver la distribución espacial de la malla EMEP y los valores de emisiones para el año 2008 de NO_x para el SNAP 03 corregidos con el inventario de 2008.

En el caso del tráfico rodado, las emisiones se clasifican en según la procedencia: vías rápidas, urbanas y no urbanas. Esta distribución puede verse en el cuadro 2.2 en función del código SNAP.

3. Corine Land Cover 2006 (CLC). (Figura 2.3) Se trata de una base de datos de ocupación del suelo en Europa para el año 2006. La malla es de 100x100 m². A cada categoría SNAP se le asigna un uso de suelo (tabla 2.3). Con esta relación se obtienen mapas de 100x100 m² con valores 0 y 1 para cada categoría SNAP (MC_{ij}^{snap}), donde el 1 indica los lugares

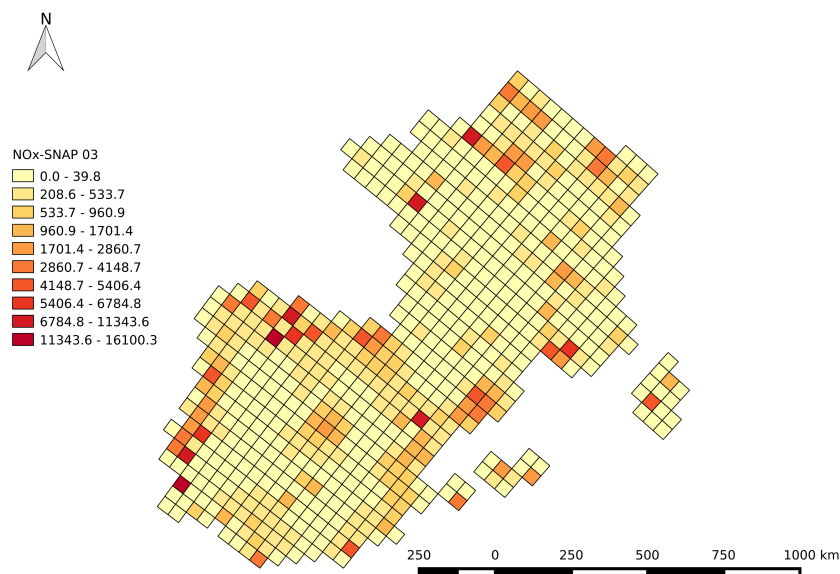


Figura 2.2.: Distribución geográfica EMEP y valores de NO_x para el grupo SNAP 03.

Código SNAP	Tipo	Clasificación
07 01	Turismos	
07 01 01	Pauta de conducción interurbana	Vías rápidas
07 01 02	Pauta de conducción rural	No urbano
07 01 03	Pauta de conducción urbana	Urbano
07 02	Vehículos ligeros < 3,5 t	
07 02 01	Pauta de conducción interurbana	Vías rápidas
07 02 02	Pauta de conducción rural	No urbano
07 02 03	Pauta de conducción urbana	Urbano
07 03	Vehículos pesados > 3,5 t y autobuses	
07 03 01	Pauta de conducción interurbana	Vías rápidas
07 03 02	Pauta de conducción rural	No urbano
07 03 03	Pauta de conducción urbana	Urbano
07 04	Motocicletas y ciclomotores < 50 cm³	Urbano
07 05	Motos > 50 cm³	
07 05 01	Pauta de conducción interurbana	Vías rápidas
07 05 02	Pauta de conducción rural	No urbano
07 05 03	Pauta de conducción urbana	Urbano
07 06	Evaporación de gasolina de los vehículos	Urbano
07 07	Desgaste de neumáticos y frenos	Urbano
07 08	Abrasión del pavimento	Urbano

Cuadro 2.2.: Clasificación de las emisiones del inventario de Nacional para el SNAP 07 en función del tipo de vías (rápidas, urbanas o no urbanas).

Código CLC	Categoría	SNAP
1	Continuous urban fabric	01,03,04,05,06
2	Discontinuous urban fabric	01,03,04,05,06
3	Industrial or commercial units	01,03,04,05,06,08,09
4	Road and rail networks and associated land	08
5	Port areas	08
6	Airports	08
7	Mineral extraction sites	05
8	Dump sites	01,05,09
9	Construction sites	01,05,06,08
11	Non-irrigated arable land	10
12	Permanently irrigated land	10
13	Rice fields	10
14	Vineyards	10
15	Fruit trees and berry plantations	10
16	Olive groves	10
17	Pastures	10
18	Annual crops associated with permanent crops	10
19	Complex cultivation patterns	10
20	Land principally occupied by agriculture	10
21	Agro-forestry areas	10

Cuadro 2.3.: Categorías Corine Land Cover (CLC) y relación con las categorías SNAP.

donde ocurre dicha categoría. La figura 2.4 muestra la distribución espacial del SNAP 10. El resto de categorías del CLC que no dan lugar a emisiones de origen antropogénico se muestran en la tabla 2.4, las cuales no son consideradas al considerarse que las emisiones asociadas son de origen biogénico. CLC también presenta mapas de población en escala 100x100 m². Estos mapas serán utilizados para la distribución de emisiones que dependan de la densidad demográfica.

4. Ministerio de Fomento. Con el mapa de carreteras del año 2008 se podrá conocer qué carreteras pertenecen a vía rápida (autopistas y nacionales) y qué carreteras corresponden a no urbanas (red local de carreteras). La figura 2.5 muestra estas vías.

Para el caso de vías rápidas, también se dispone de datos de densidad de tráfico, clasificadas como coches, vehículos ligeros, vehículos pesados y motos.

5. Mapas de carreteras para Francia y Portugal de Geofabrik (Figura 2.6)¹. Geofabrik es una herramienta libre que comparte mapas geográficos, incluidos mapas de carreteras. La figura muestra las vías rápidas y no urbanas para Francia y Portugal.
6. TREMOVE. Se trata de un modelo de simulación de transporte y las respectivas emisiones. La base de datos es libre e incluye 31 países desde el año 1995 hasta la predicción de 2030. Esta base de datos proporciona valores de contaminantes en función del país, año, tipo de carretera, tipo de vehículos, combustible utilizado, etc. Con estos datos se ha obtenido el

¹<http://download.geofabrik.de>

Código CLC	Categoría
10	Green urban areas
22	Heterogeneous agricultural areas
23,24,25	Forests
26,27,28,29	Scrub and/or herbaceous vegetation associations
30,31,32,33,34	Open spaces with little or no vegetation
35,36	Inland wetlands
37,38,39	Maritime wetlands
41,42	Inland waters
43,44	Marine waters

Cuadro 2.4.: Categorías Corine Land Cover (CLC) asociadas a fuentes biogénicas.

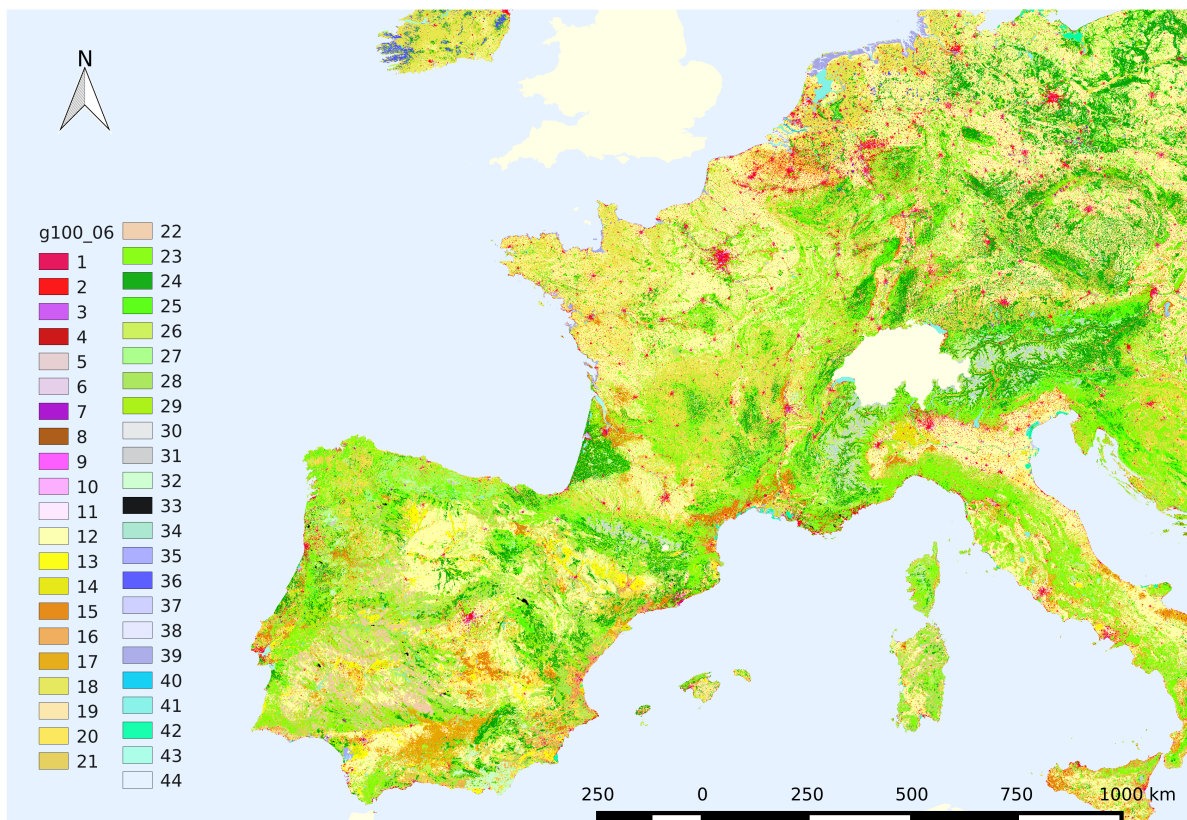


Figura 2.3.: Uso de suelo según CLC para 2006.

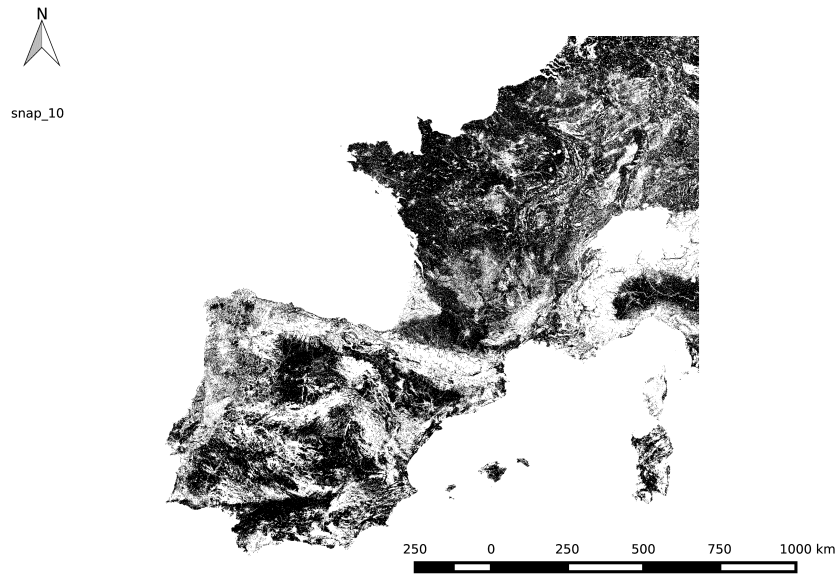


Figura 2.4.: Distribución geográfica del SNAP 10 ($MC_{ij}^{snap-10}$).

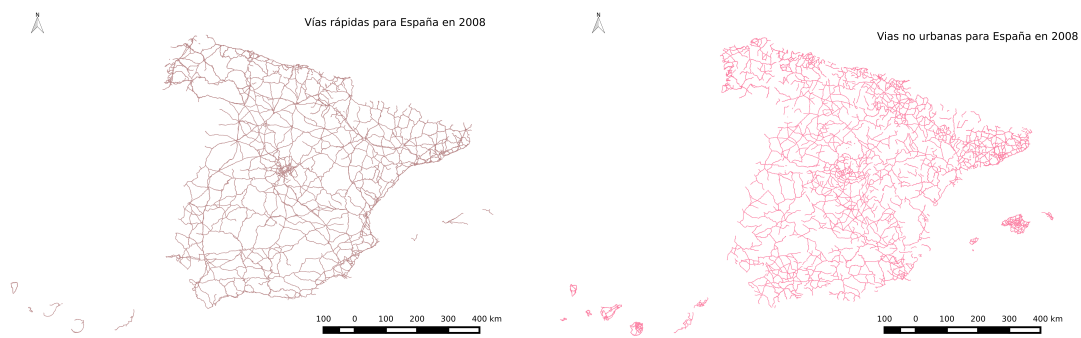


Figura 2.5.: Mapa de vías rápidas y no urbanas para España en 2008.

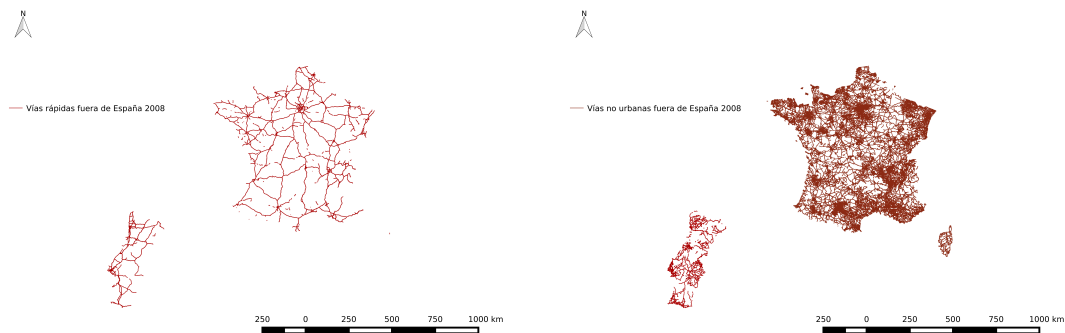


Figura 2.6.: Mapa de vías rápidas y no urbanas para Francia y Portugal en 2008.

Portugal			
Contaminante	Vías rápida	Vías urbanas	Vías no urbanas
CO	22,50	39,78	37,72
VOC	10,99	47,36	41,65
NH ₃	26,55	22,39	51,05
NO _x	18,50	36,94	44,56
PM-coarser	23,18	26,04	50,78
PM ₂₅	23,18	26,04	50,78
SO _x	22,18	27,09	50,73
Francia			
Contaminante	Vías rápida	Vías urbanas	Vías no urbanas
CO	13,83	50,66	35,51
VOC	11,23	47,81	40,95
NH ₃	15,13	27,29	57,58
NO _x	13,60	43,68	42,72
PM-coarser	17,27	32,92	49,82
PM ₂₅	17,27	32,92	49,82
SO _x	17,20	32,59	50,22

Cuadro 2.5.: Porcentaje de emisión de cada tipo de carretera en función del contaminante y país según TREMOVE.

porcentaje para cada tipo de contaminante en función del tipo de vía. La tabla 2.5 muestra estos valores para Francia y Portugal.

2.2.1. Grupo 1: SNAP 01, 03, 04, 05, 06, 08, 09, 10

El inventario se ha construido en escala más pequeña que la malla EMEP. Al disponer de cubiertas de 100x100 m², las emisiones se calculan en esta resolución. La distribución de las emisiones refinada para este grupo para cada contaminante (ER_{ij}^{snap}) se calculan como:

$$ER_{ij}^{snap} = E_{I,J}^{snap} \times \frac{MC_{ij}^{snap}}{\sum_{IJ} MC_{ij}^{snap}} \quad (2.3)$$

Donde (I, J) son las coordenadas de la malla EMEP de 50x50 km² e (i, j) son las coordenadas de la malla de 100x100 m² MC_{ij}^{snap} representa valores 1 y 0 del mapa del CLC, siendo el valor de 1 cuando la categoría SNAP que se este analizando se corresponde con ese uso de suelo 0 donde se de otra distinta a la de estudio. $\sum_{IJ} MC_{ij}^{snap}$ es el número de veces que cada categoría SNAP ocurre por cada celda de la malla EMEP. Se considera que una celda de la malla pequeña está dentro de la grande en función de donde se encuentra el centro de la celda pequeña.

La figura 2.7 muestra como quedaría esta distribución para el NO_x del grupo SNAP 03.

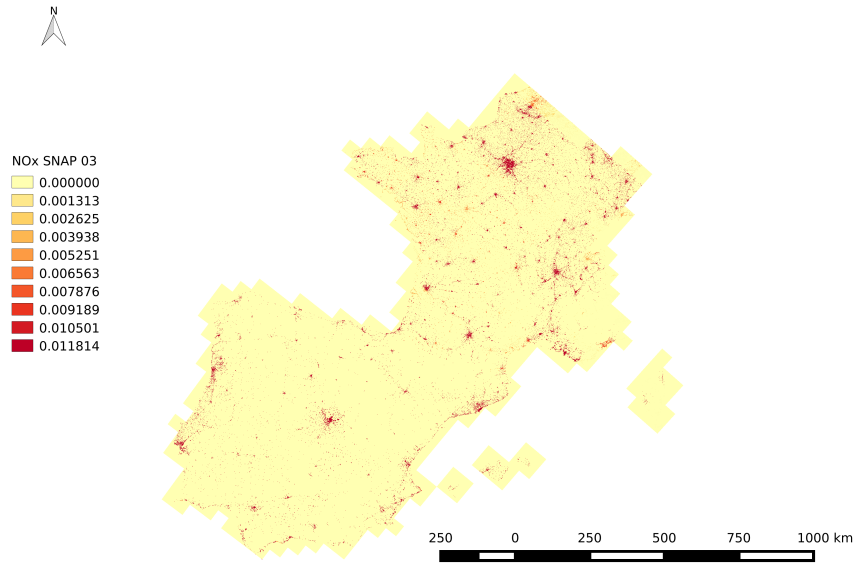


Figura 2.7.: Distribución geográfica de NO_x para el grupo SNAP 03.

2.2.2. Grupo 2: SNAP 02

La distribución de las emisiones refinada para este grupo para cada contaminante se realiza en función de la población como:

$$ER_{ij}^{02} = E_{I,J}^{02} \times \frac{POP_{ij}}{\sum_{IJ} POP_{ij}} \quad (2.4)$$

donde POP_{ij} es el valor de densidad de población del CLC y $\sum_{IJ} POP_{ij}$ es el valor de población en cada una de las celdas de la EMEP.

2.2.3. Grupo 3: SNAP 07

En este grupo se engloban las emisiones provenientes del tráfico rodado. Las emisiones se dividen en tres grupos, en función de donde proviene la fuente de emisión: emisiones en vías rápidas, emisiones urbanas y no urbanas. En este grupo los cálculos para España se han separado de los cálculos de Francia y Portugal debido a que se tienen distintas fuentes de datos. A continuación se detalla para cada grupo el cálculo de la distribución de las emisiones. Todas estas emisiones son calculadas en hectómetros.

2.2.3.1. Emisiones urbanas en España

Las emisiones urbanas se distribuyen en función de la población. Para España se toma el valor total de la emisión del inventario de emisiones para el año 2008. Este valor se distribuye en función de la población en cada píxel entre el total de población de España, es decir,

$$ER_{ij,urban}^{07} = EI_{urban} \times \frac{POP_{ij}}{\sum POP_{ij}} \quad (2.5)$$

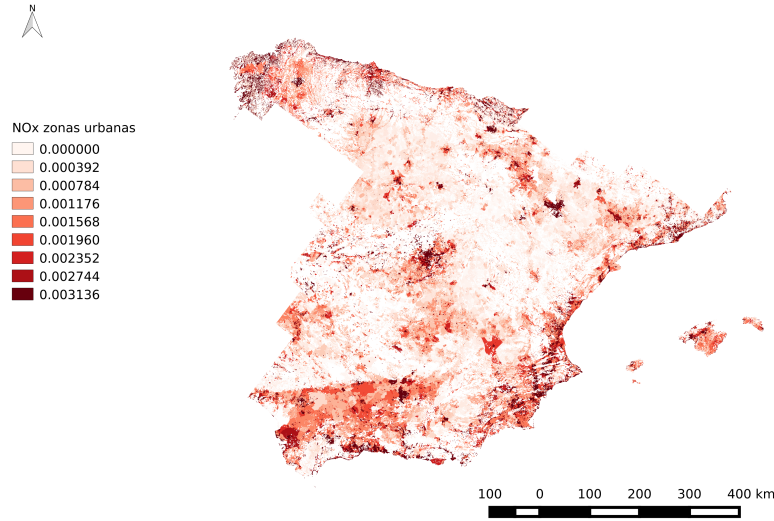


Figura 2.8.: Valores de NO_x para zonas urbanas en España durante 2008.

La figura 2.8 muestra como quedarían las emisiones provenientes de tráfico rodado en zonas urbanas para el NO_x.

2.2.3.2. Emisiones vías rápidas en España

Las emisiones en vías rápidas en España $ER_{ij,via-rapida,k}^{07}$ se distribuyen en función de la longitud de la carretera y de la densidad de tráfico. Partiendo del valor nacional ($EI_{via-rapida,k}$) dado por el inventario de emisiones por tipo de vehículo, la distribución se hace como

$$ER_{ij,via-rapida,k}^{07} = EI_{via-rapida,k} \times \frac{veh_{kl}}{\sum veh_{kl}} \times \frac{L_{ijl}}{\sum L_{ijl}} \quad (2.6)$$

siendo veh_{kl} el número de vehículos por tipo (turismos, vehículos ligeros, vehículos pesados y motos) y tramo y L la longitud de cada tramo de carretera medida en hectómetros, en un determinado píxel. En la figura 2.9 puede verse las emisiones de NO_x en vías rápidas a escala de 4 km.

2.2.3.3. Emisiones en vías no urbanas en España

Las emisiones en vías no urbanas en España $ER_{ij,no-urbana}^{07}$ se calcula como el valor total de emisiones no urbanas del inventario de emisiones ($EI_{no-urbana}$) distribuidas en función de la longitud de carretera. En la figura 2.10 puede verse las emisiones de NO_x en vías no urbanas a escala de 4 km.

$$ER_{ij,no-urbana}^{07} = EI_{no-urbana} \times \frac{L_{ij}}{\sum L_{ij}} \quad (2.7)$$

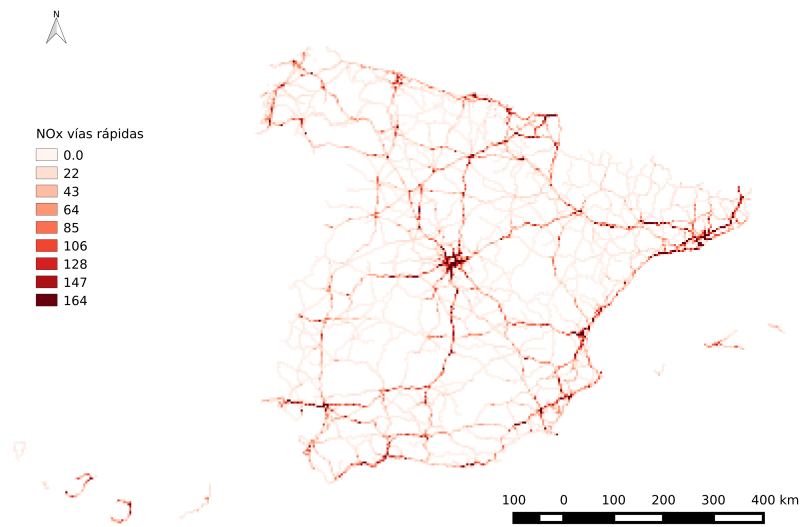


Figura 2.9.: Valores de NO_x para vías rápidas en España durante 2008.

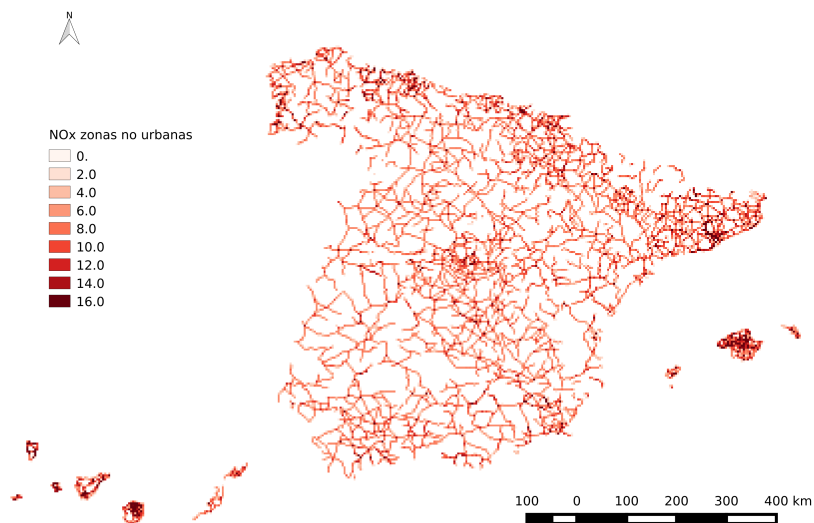


Figura 2.10.: Valores de NO_x para zonas no urbanas en España durante 2008.

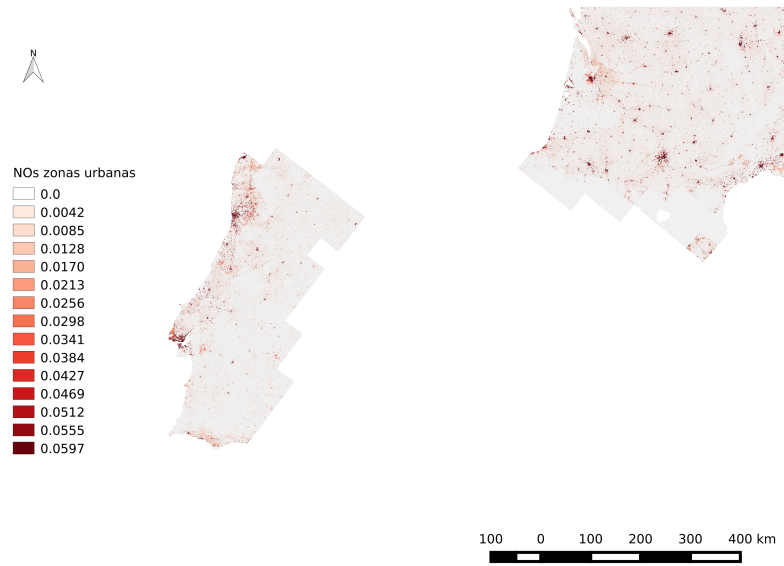


Figura 2.11.: Valores de NO_x para zonas urbanas fuera de España durante 2008

2.2.3.4. Emisiones urbanas fuera de España

Las emisiones urbanas fuera de España $ER_{ij,urban}^{07}$ se distribuyen en función de la población. Para Francia y Portugal se toman los valores de las emisiones de la malla EMEP de $50 \times 50 \text{ km}^2$ $E_{I,J}^{07}$. Este valor se distribuye a 100 metros en función de la población total en la celda de 100 metros POP_{ij} ponderado con el total de la celda de 50 km $\sum POP_{ij}$, es decir,

$$ER_{ij,urban}^{07} = E_{I,J}^{07} \times \frac{POP_{ij}}{\sum POP_{ij}} \times f_{TREMOVE_{urbano}} \quad (2.8)$$

Donde $f_{TREMOVE_{urbano}}$ representa el porcentaje de contaminante en carreteras urbanas según TREMOVE. La figura 2.11 muestra como quedarían las emisiones provenientes de tráfico rodado en zonas urbanas para el NO_x .

2.2.3.5. Emisiones vías rápidas fuera de España

Las emisiones en vías rápidas fuera de España $ER_{ij,via-rapida,k}^{07}$ se distribuyen en función de la longitud de la carretera (L_{ij}), es decir,

$$ER_{ij,via-rapida,k}^{07} = E_{IJ} \times \frac{L_{ij}}{\sum L_{ij}} \times f_{TREMOVE_{via-rapida}} \quad (2.9)$$

Donde $f_{TREMOVE_{via-rapida}}$ representa el porcentaje de contaminante en vías rápidas según TREMOVE. En la figura 2.12 puede verse las emisiones de NO_x en vías rápidas a escala de 4 km.

2.2.3.6. Emisiones en vías no urbanas fuera de España

Las emisiones en vías no urbanas fuera de España $ER_{ij,no-urbano,k}^{07}$ se distribuyen en función de la longitud de la carretera (L_{ij}). En la figura 2.13 puede verse las emisiones de NO_x en vías

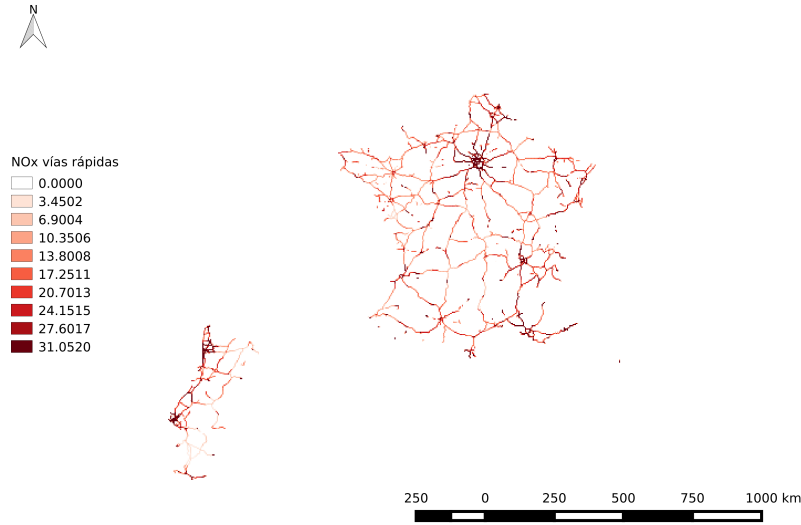


Figura 2.12.: Valores de NO_x para vías rápidas fuera de España durante 2008.

no urbanas a escala de 4 km.

$$ER_{ij,no-urbano,k}^{07} = E_{IJ} \times \frac{L_{ij}}{\sum L_{ij}} \times f_{TREMOVE_{E_{no-urbano}}} \quad (2.10)$$

Donde $f_{TREMOVE_{E_{no-urbano}}}$ representa el porcentaje de contaminante en vías no urbanas según TREMOVE.

2.3. Distribución temporal

Las emisiones puede variar temporalmente en cuatro escalas diferentes: en función de la estación del año, con el mes, con el día de la semana y la hora en la que se produce la emisión. Tener una distribución temporal de las emisiones es importante, sobretodo para la química del ozono, ya que a medio día se suelen dar las condiciones más favorables para sus reacciones fotoquímicas. No se dispone de una base detallada de las emisiones tanto provenientes de fuentes de área como de fuentes puntuales en escala temporal. Por ello, se ha utilizado para todas las emisiones los datos de evolución temporal de las emisiones en función del código SNAP del proyecto POET[29]. Usando estos factores, las emisiones se calculan como:

$$E_{mdh}^k = \sum_{snap} (E_{snap}^k \times \frac{Y_{snap}(m)}{12} \times \frac{W_{snap}(d)}{30.417} \times \frac{D_{snap}(h)}{24}) \quad (2.11)$$

donde E_{snap}^k es la emisión anual del contaminante k para cada SNAP, Y_{snap} , W_{snap} y D_{snap} son factores en función del mes, día de la semana y hora del día necesarios para calcular las emisiones horarias.

La figura 2.14 muestra las variaciones de estos parámetros en función del código SNAP.

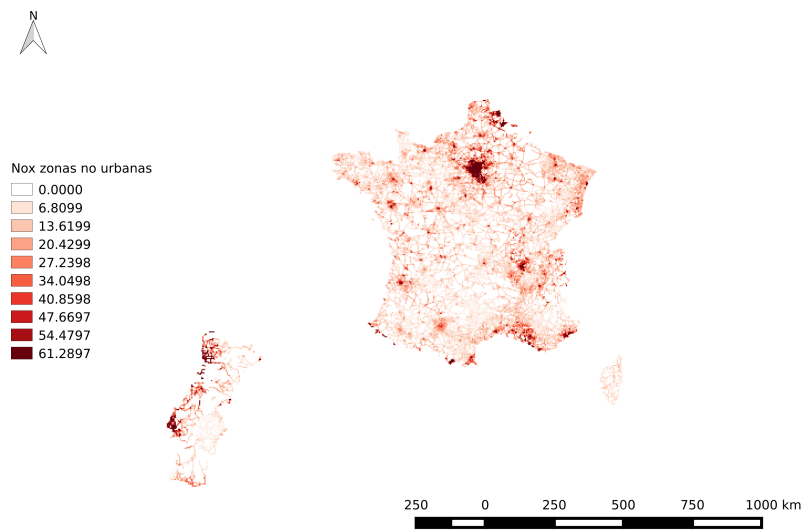


Figura 2.13.: Valores de NO_x para zonas no urbanas fuera de España durante 2008.

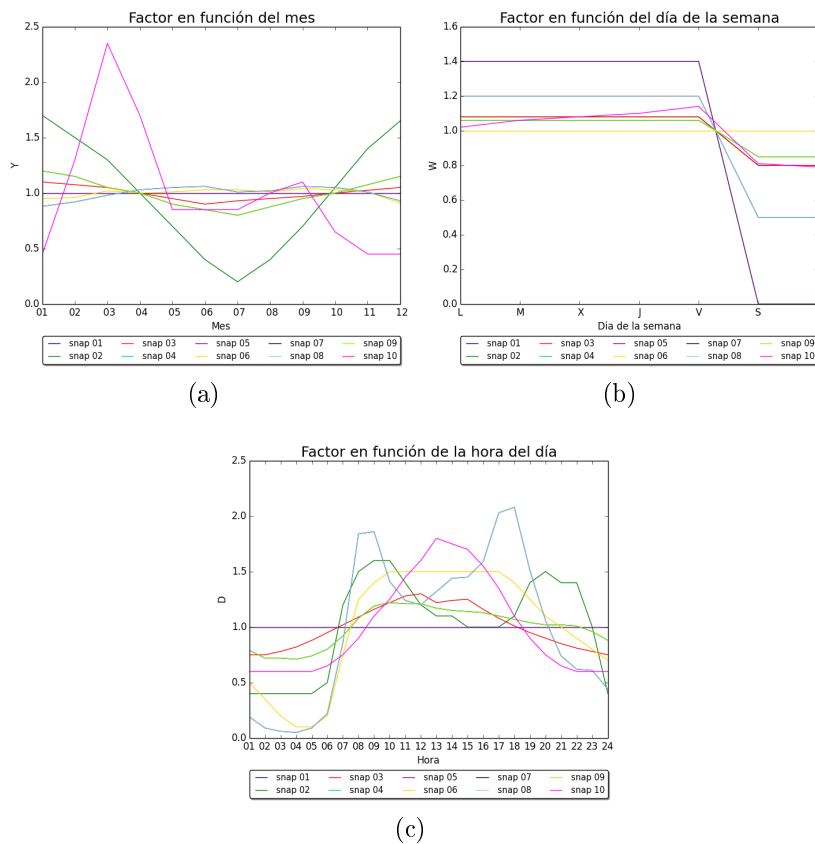


Figura 2.14.: Evolución en función del mes (a), día de la semana (b) y hora (c) de los distintos códigos SNAP.

2.4. Mapas de emisiones

A continuación se muestran los mapas de emisiones globales antropogénicas obtenidos para las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1. Estos mapas se obtuvieron aplicando la metodología previamente explicada y son necesarios como condición de contorno para WRF-Chem.

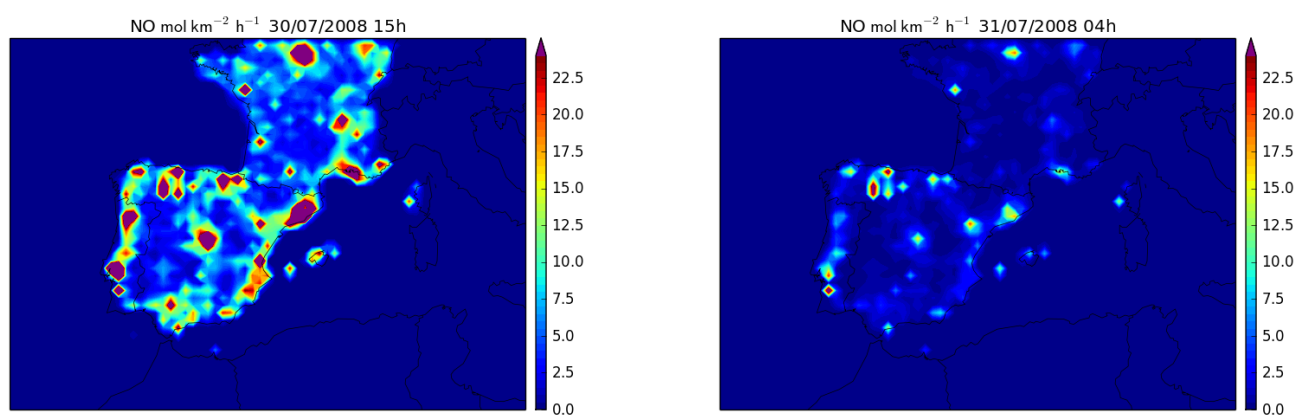


Figura 2.15.: Emisión antropogénica de NO [mol km⁻² h⁻¹] a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

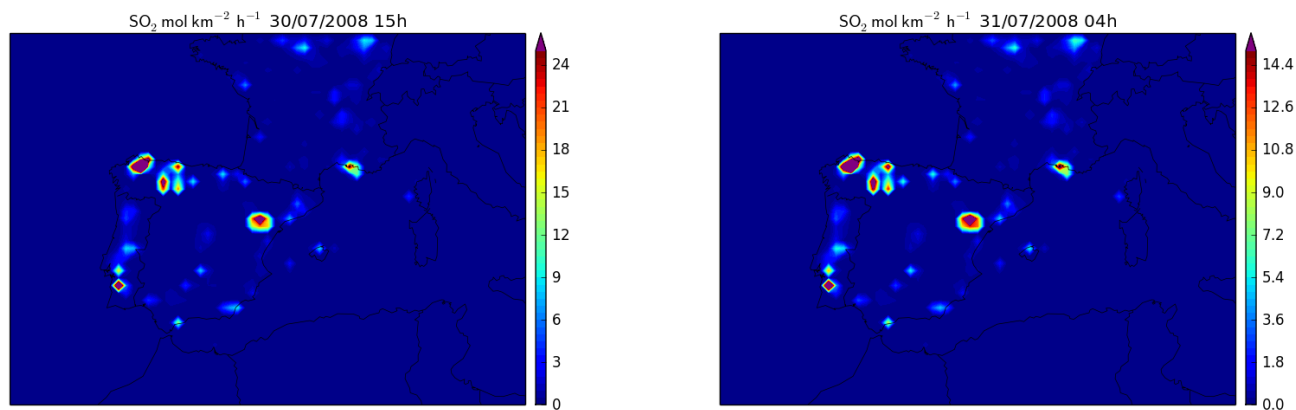


Figura 2.16.: Emisión antropogénica de SO₂ [mol km⁻² h⁻¹] a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

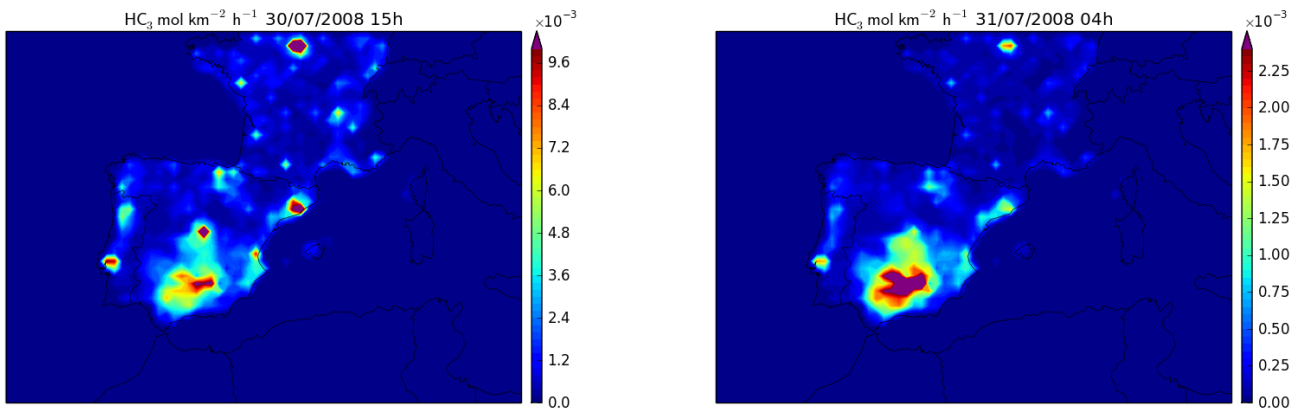


Figura 2.17.: Emisión antropogénica de HC_3 [$\text{mol km}^{-2} \text{h}^{-1}$] a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

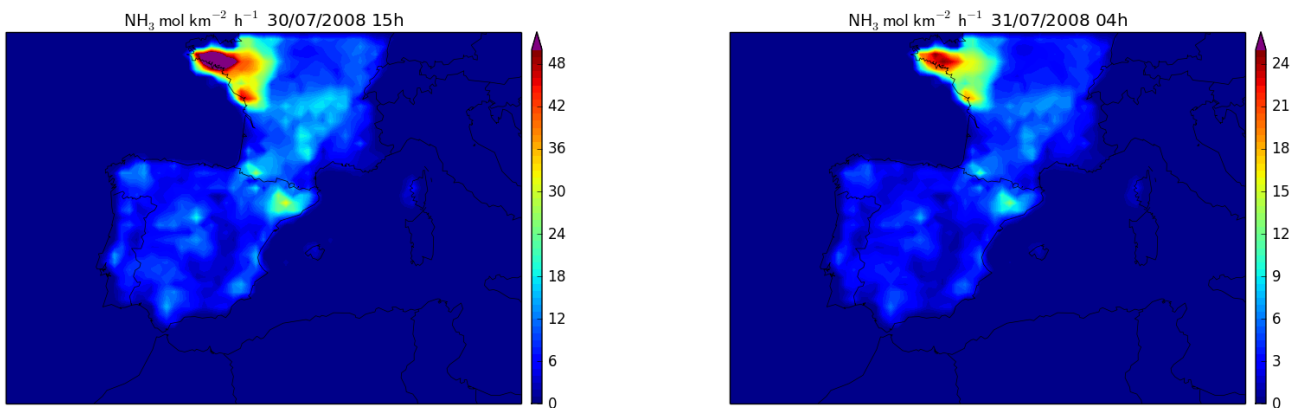


Figura 2.18.: Emisión antropogénica de NH_3 [$\text{mol km}^{-2} \text{h}^{-1}$] a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

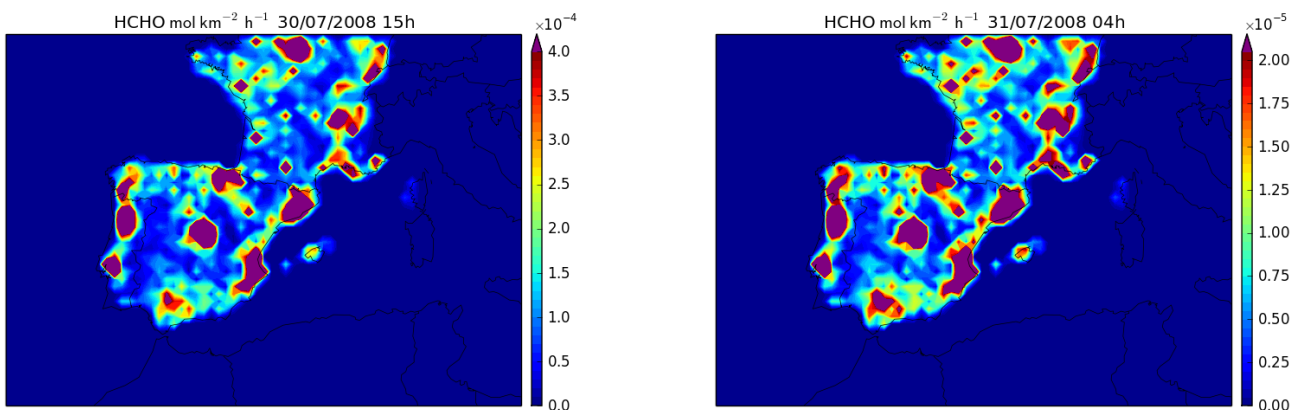


Figura 2.19.: Emisión antropogénica de HCHO [$\text{mol km}^{-2} \text{h}^{-1}$] a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

CAPÍTULO 3

Modelos computacionales para flujos reactivos turbulentos

Cada día se incluyen más formas distintas de modelizar las variables físicas necesarias en los modelos meteorológicos numéricos. Muchos de estos procesos sólo están disponibles “parcialmente”, como se explica a continuación.

En un estudio computacional, es necesario discretizar los campos continuos objeto de estudio mediante una malla discreta que sólo calcula los valores en puntos concretos, de tal forma que cuanto más fina es, mayor es la precisión obtenida. Sin embargo, resulta inviable emplear tamaños de malla muy pequeños, ya que el coste computacional es enorme. El tamaño de malla adecuado para resolver las variables termodinámicas de una forma eficiente computacionalmente permite obtener soluciones promediadas al tamaño de la celda. Pero no es posible conocer ni las fluctuaciones que tienen lugar a escalas más pequeñas ni la interacción de estas con las escalas del tamaño de la celda. Estas son las denominadas escalas no resueltas.

Actualmente en los modelos se hace una “parametrización grosera” de la atmósfera, para reflejar el efecto de las escalas pequeñas no resueltas sobre las escalas grandes resueltas. Esto impide conocer fenómenos que se dan a menores escalas y que, dependiendo del estudio, sería necesario conocer. Para ilustrar este problema se puede usar el ejemplo de una predicción a escala global, con tamaños de celda de 50 km donde se quiere observar el efecto de las nubes convectivas asociadas a tormentas eléctricas. Los modelos actuales permiten obtener una solución para el tamaño de la celda, pero no se podrían obtener resultados a escalas más pequeñas, donde es normal que existan cúmulos de nubes individuales cuyo efecto local es lo suficientemente importante como para afectar a la solución obtenida en la celda computacional.

Esta “parametrización grosera” se puede mejorar usando funciones de densidad de probabilidad que permiten representar de una manera más apropiada la interacción entre escalas no resueltas y las escalas conocidas para obtener resultados más precisos. Si se resuelven las ecuaciones promediadas se tendría como resultado la media de las variables. Al tener la PDF hay más información en el sistema, ya que a partir de la PDF se pueden obtener todos los momentos estadísticos, como por ejemplo, la varianza. Esta disponibilidad de información estadística es particularmente útil para calcular el efecto de la química en condiciones turbulentas. El término químico resulta muy complicado de modelar debido a la alta no linealidad de las reacciones

químicas atmosféricas, pero depende del valor de las especies en un punto local y no tiene dependencia de sus valores en otro punto próximo. La PDF de las especies en un punto permite recuperar información sobre el efecto de la química, perdido al realizar el promedio. Así se evita el tener que modelar el efecto de este término local sobre el valor del campo en las escalas resueltas.

La manera más rápida de resolver numéricamente las ecuaciones de transporte de la PDF es mediante métodos estocásticos (Montecarlo). Cuando se habla de la resolución por medio de métodos estocásticos se refiere a que parte de las ecuaciones resueltas por este método contendrán variables aleatorias. Tradicionalmente se utilizan dos tipos de métodos de Montecarlo: Euleriano ó Lagrangiano. En una formulación Euleriana, todos los campos de la turbulencia se representan en la misma malla y el cálculo de nodo a nodo se hace mediante técnicas estándar de representación de los fenómenos de transporte como, por ejemplo, el método de volúmenes finitos. La formulación Lagrangiana tiene la posición espacial de las partículas como otra variable estocástica, por lo que en principio no depende de una malla. El método de Montecarlo utilizado en este estudio es el método Euleriano propuesto por Valiño [49] el cual se va describir a continuación y en el anexo D. Este método ha sido ampliamente utilizado en flujos reactivos turbulentos [28].

3.1. Formulación

La ecuación general de transporte para el campo escalar α reactivo $\mathbf{c} = [c_\alpha(\mathbf{x}, t)]$, por ejemplo el O_3 , se representa por:

$$\frac{\partial c_\alpha}{\partial t} + u_j \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_j} = \gamma \frac{\partial^2 c_\alpha}{\partial x_j \partial x_j} + S_\alpha(\mathbf{c}) \quad (3.1)$$

donde $S_\alpha(\mathbf{c})$ representa el término fuente debido a las reacciones químicas correspondiente al escalar α ($1 < \alpha < s$), $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ es el campo de velocidades calculado por las ecuaciones de Navier-Stokes y γ representa la difusión molecular supuesta constante para todo el espacio. En el anexo D se describe la PDF del conjunto de escalares, se modela y se propone una resolución mediante el uso de N campos estocásticos cuya ecuación de evolución es:

$$d\mathbf{r}_\alpha^n = -U_j \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j} dt - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma' \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j} \right) dt + (2\Gamma')^{1/2} \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j} dW_j^n - \frac{\omega_c}{2} (\mathbf{r}_\alpha^n - c_\alpha) dt + S_\alpha(\mathbf{r}^n) dt \quad (3.2)$$

donde U_j es la velocidad correspondiente a cada nodo de la malla, Γ' la suma de la difusión turbulenta y molecular, W_j^n representa el término de Wiener que sólo depende del tiempo pero es el mismo para todo el campo espacial, ω_c la frecuencia característica de relajación, c_α es la media del escalar y $S_\alpha(\mathbf{r}^n)$ es el término fuente evaluado para cada PDF.

3.1.1. Cálculo de la frecuencia característica ω_c

La frecuencia característica de relajación ω_c es un parámetro que representa la intensidad de las pequeñas escalas turbulentas y de la difusión molecular sobre las escalas resueltas del campo escalar. Se calcula como la relación entre la disipación ε y la varianza del escalar y aplicando la

hipótesis mecánica se puede expresar como un término proporcional al cociente entre la disipación de la velocidad ε_v y la energía cinética turbulenta k .

$$\omega_c = \frac{\varepsilon}{\langle c \rangle^2} \approx \lambda \frac{\varepsilon_v}{k} \quad (3.3)$$

siendo λ un parámetro cuyo valor está comprendido entre 0.6 y 2.4 [14]. La disipación para la velocidad se calcula por medio de un modelo de mesoescala definido como [42]:

$$\varepsilon_v = \frac{Ck^{3/2}}{l} \quad (3.4)$$

donde l es una longitud de escala calculada en función del tamaño de la malla como $l = (\Delta x \Delta y)^{1/2}$. La frecuencia característica quedaría como:

$$\omega_c = \lambda \frac{C}{l} k^{1/2}. \quad (3.5)$$

Donde $k = k_h$, es decir, la viscosidad turbulenta horizontal debido al esquema elegido para el cálculo de las viscosidades. La constante quedaría como:

$$\lambda \frac{C}{l} = \frac{1}{0.25l^2}$$

Por lo que finalmente, la frecuencia característica quedaría como:

$$\omega_c = \frac{1}{0.25l^2} k. \quad (3.6)$$

Como ya se ha comentado, la difusividad se calcula como la suma de la difusión turbulenta y la molecular $\Gamma' = \Gamma_T + \gamma$. Al ser la difusión turbulenta mucho mayor que la molecular, se ha considerado que la difusividad del término estocástico es la difusión turbulenta siendo despreciable el efecto de la difusión molecular, es decir, se ha usado la aproximación $\Gamma' = \Gamma_T$.

3.2. Solución numérica a una EDPE

La solución numérica de la ecuación (3.2) es complicada. En general, resulta imposible obtener soluciones analíticas para las ecuaciones diferenciales estocásticas. Por ello, se usan métodos numéricos para obtener una solución X_n que sea lo más cercana posible a la solución real $X(t)$. Para medir la cercanía entre ambas soluciones se usan criterios de convergencia. Existen varios criterios de convergencia y según estos se desarrollan distintos métodos numéricos para resolver las ecuaciones en derivadas parciales estocásticas. Destacan el criterio de convergencia fuerte, para problemas que involucran simulación directa, donde resulta importante que la solución numérica para la variable estocástica sea cercana a la solución exacta, y el criterio de convergencia débil donde interesa que la función de probabilidad sea cercana a la solución exacta, aún cuando la evolución de cada variable estocástica por separado no se asemeje a la evolución de ninguna variable real.

3.2.1. Criterios de convergencia

3.2.1.1. Convergencia fuerte

Se dice que un método tiene orden fuerte de convergencia igual a γ si existe una constante K tal que

$$E \{ |\mathbf{r}_n - \mathbf{r}(t)| \} \leq K \Delta t^\gamma$$

para cualquier $t = n\Delta t \in [0, T]$ y Δt lo suficientemente pequeño, donde la letra E representa el valor esperado. El valor esperado del valor absoluto de la diferencia entre la variable real y la estocástica está acotado y disminuye con el tamaño del paso temporal empleado.

3.2.1.2. Convergencia débil

Se dice que un método tiene orden débil de convergencia igual a γ si existe una constante K para toda función f tal que

$$|E(f(\mathbf{r}_n)) - E(f(\mathbf{r}(t)))| \leq K \Delta t^\gamma \quad (3.7)$$

para cualquier $t = n\Delta t \in [0, T]$ y Δt lo suficientemente pequeño. El valor absoluto de la diferencia entre la estadística simulada y la real está acotada y disminuye con el tamaño del paso temporal empleado.

3.2.2. Método de Debrabant

Para la resolución de la ecuación (3.2) se ha optado por un método de tipo Runge-Kutta de tercer orden propuesto por Debrabant [8]. Este método resuelve ecuaciones diferenciales estocásticas donde hay procesos de tipo Wiener, lo cual corresponde con la ecuación de transporte del escalar planteada por Valiño [49]. Supóngase que se tiene una ecuación integral estocástica del tipo:

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 + \int_{t_0}^t g_0(\mathbf{r}(s), s) ds + \sum_{i=1}^m g_i (W_i(t) - W_i(t_0)). \quad (3.8)$$

que para un paso Δt queda como:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}'(t) + \int_t^{t+\Delta t} g_0(\mathbf{r}(s), s) ds + \sum_{i=1}^m g_i (W_i(t + \Delta t) - W_i(t)). \quad (3.9)$$

El método de Debrabant sigue las siguientes etapas, para cada paso temporal Δt :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}'(t) + \Delta t \sum_{i=1}^s \alpha_i g_o(t + c_j \Delta t, H_i) + \sqrt{\Delta t} \sum_{l=1}^m g_l \xi_l \quad (3.10)$$

donde

$$\mathbf{r}'(t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \left(-U_j \frac{\partial \mathbf{r}^n}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma' \frac{\partial \mathbf{r}^n}{\partial x_j} \right) + S_\alpha(\mathbf{r}^n) \right) \quad (3.11)$$

es decir, el cálculo de la convección, difusión (a la escala resuelta) y reacción de cada campo escalar estocástico se hace como si se tratase de un campo real aprovechando las subrutinas del código WRF-Chem. Los términos nuevos (estocástico y relajación a la media) se han añadido para representar el transporte turbulento. La integración global de todos los términos se hace mediante un método de pasos fraccionados; en primer lugar la convección, difusión y reacción (3.11) por el método Runge-Kutta de tercer orden empleado por WRF-Chem y a continuación, los términos estocástico y de relajación por el método de Debrabant. Los pasos del método de Debrabant requieren el cálculo de las siguientes variables intermedias:

$$H_i = \mathbf{r}'(t) + \Delta t \sum_{j=1}^s a_{ij} g_0(t + c_j \Delta t, H_j) + \sqrt{\Delta t} \sum_{l=1}^m g_l(b_{1,i} \xi_l + b_{2,i} \xi_{m+l}) \quad (3.12)$$

donde ξ_k , $k = 1, \dots, 2m$ es una variable aleatoria independiente del Δt . $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_s)^T$, $A = (a_{ij})_{i,j=1,\dots,s}$, $c = (c_1, \dots, c_s)^T$, $b_1 = (b_{1,1}, \dots, b_{1,s})^T$ y $b_2 = (b_{2,1}, \dots, b_{2,s})^T$ son coeficientes constantes y $m = s = 3$, al tratarse de un método de orden 3.

$$g_0 = -\frac{\omega_c}{2}(\mathbf{r}^n - C), \quad (3.13)$$

$$g_i = (2\Gamma')^{1/2} \frac{\partial \mathbf{r}^n}{\partial x_i}. \quad (3.14)$$

Las etapas del método de Debrabant pueden verse en el anexo E. La solución global quedaría tras esta aplicación del método de los pasos fraccionados de la forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{n+1}(t + \Delta t) = & \mathbf{r}'(t) + \Delta t \sum_{j=1}^s a_{2j} g_{01}(H_1, t + \Delta t) + \Delta t \sum_{j=1}^s a_{3j} g_{02}(H_2, t + 0.5\Delta t) \\ & + \Delta t \sum_{j=1}^s a_{3j} g_{03}(H_3, t + \Delta t) + \Delta t \sum_{j=1}^s a_{4j} g_{04}(H_4, t + \Delta t) + \sqrt{\Delta t} \sum_{l=1}^m g_l \xi_l. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Se trata de la primera vez que se va a utilizar un método de tipo Runge-Kutta para la resolución de este tipo de problemas.

CAPÍTULO 4

Parámetros de la simulación numérica de episodios de Ozono

En este capítulo se describe el episodio elegido para evaluar el esquema WRF-Chem que utiliza la formulación estocástica (a partir de aquí, WRF-Chem-PDF) descrita en el capítulo 3 . Una guía básica de WRF-Chem estándar puede verse en el anexo F.

4.1. Selección del día de simulación

El principal objetivo del uso del modelo WRF-Chem-PDF es poder representar con mayor exactitud episodios de alta concentración máxima de ozono. Se sabe que las condiciones meteorológicas que ayudan a este fenómeno son niveles altos de insolación y vientos suaves. Por ello, se ha elegido un día de verano en el que se representan estas condiciones. El día seleccionado es el 30 de Julio de 2008, donde se observó que las condiciones meteorológicas eran óptimas para el propósito del estudio. La Figura 4.1 representan la evolución de temperatura y velocidad para el día 30. Las Figuras 4.2,4.3 y 4.4 muestran variables meteorológicas para el dominio padre global a las 15h del día 30 de Julio de 2008. En la Figura 4.2 se observa se observan temperaturas altas, típicas de un día de verano, con baja humedad en el interior peninsular. La Figura 4.3 muestra que se trata de un día de altas presiones no muy intensas (aproximadamente 1016 mbar) sobre la Península Ibérica, con isobaras muy separadas, lo que se conoce como situación de pantano barométrico. Los vientos de origen Atlántico (suroeste) y del Mediterráneo (sureste) colisionan sobre el sistema ibérico donde se aprecian bajas térmicas de intensidad débil. En altura se puede observar un flujo dominante del suroeste con vientos no muy intensos. La Figura 4.4 representa datos de velocidad superficial vertical y los perfiles de la capa límite planetaria, donde se observa la aparición de fenómenos convectivos sobre las zonas montañosas próximas al Mediterráneo y una altura de la capa límite planetaria, con respecto al terreno, superior a los 2000 m sobre el interior de la Península Ibérica.

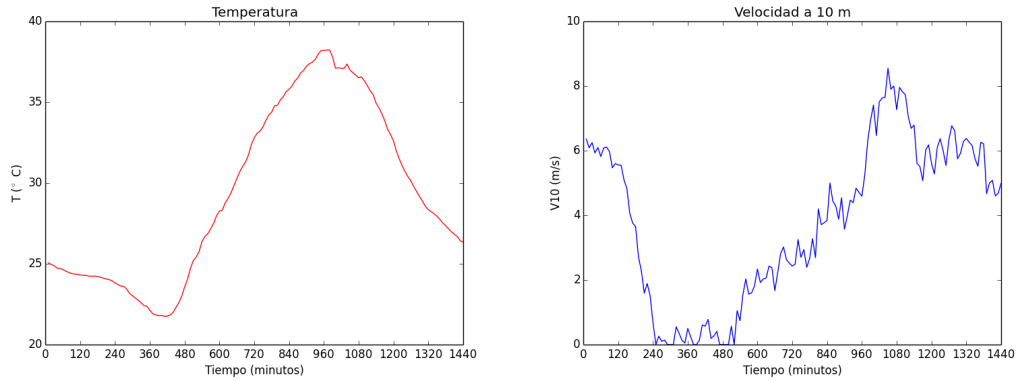


Figura 4.1.: Temperatura y velocidad del viento en Escatrón (Nuclear) (lat:41.28 lon:-0.3226) para el 30 de Junio de 2008. Fuente: Dirección General de Calidad Ambiental del Departamento de Agricultura, Ganadería y Medio Ambiente del Gobierno de Aragón (<http://www.aragonaire.es/index.php>).

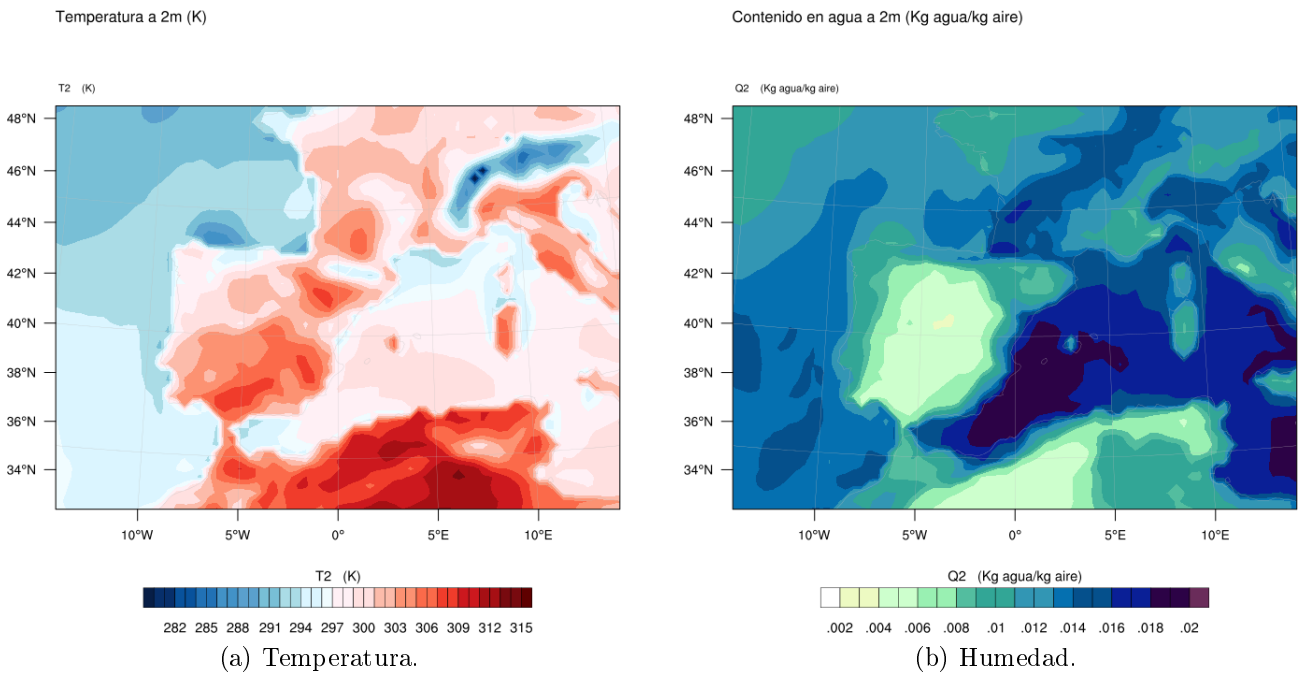
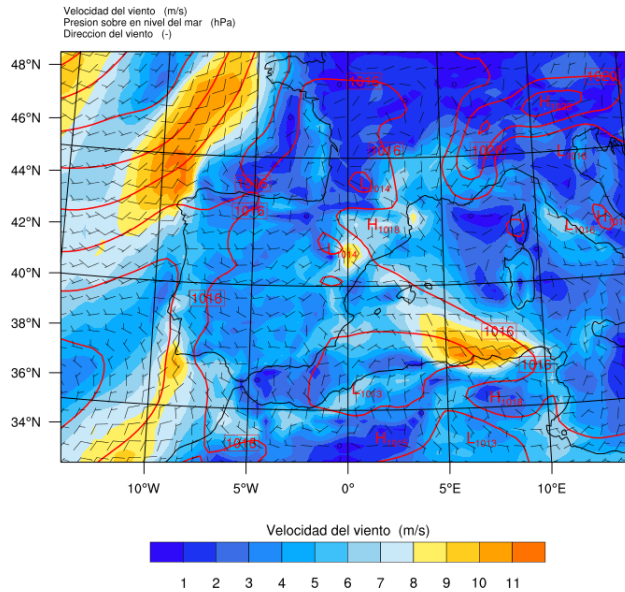
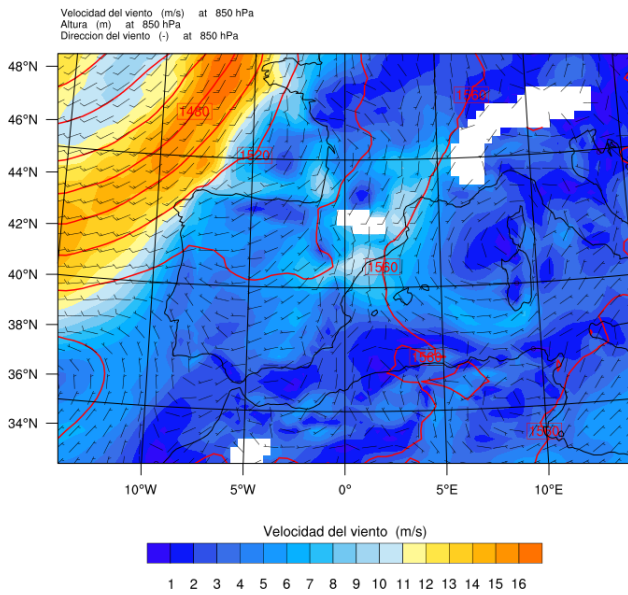


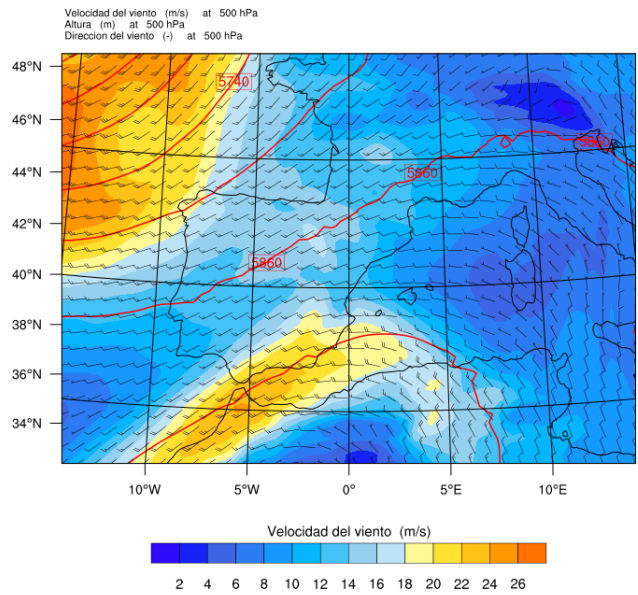
Figura 4.2.: Temperatura y Humedad a 2 metros para el día 30 de Junio de 2008 a las 15h.



(a) Velocidad del viento a nivel superficial. Los contornos en rojo indican los valores de presión superficial.



(b) Velocidad del viento a 850 mbar. Los contornos indican la altura de dicha capa sobre el nivel del mar. En blanco zonas montañosas de presión superficial inferior a 850 mbar.



(c) Velocidad del viento a 500 mbar. Los contornos indican la altura de dicha capa sobre el nivel del mar.

Figura 4.3.: Velocidad de viento horizontal.

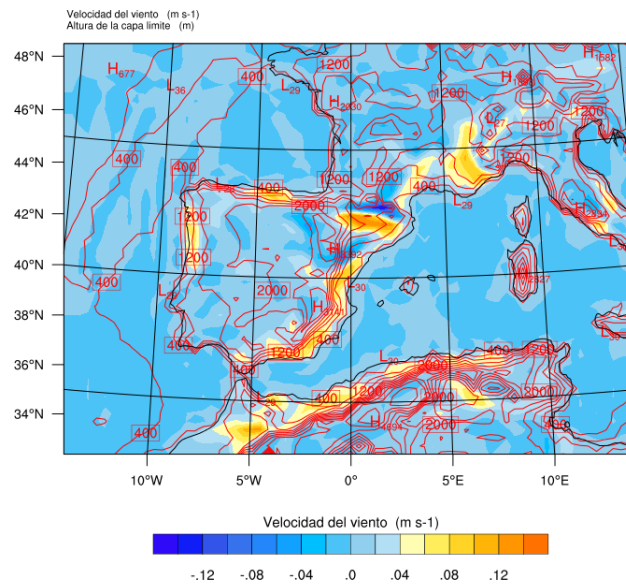


Figura 4.4.: Velocidad vertical en superficie y capa límite planetaria (contornos en rojo).

Dominio	Tamaño celda (km)	Num. celdas X	Num. celdas Y	Paso temporal (s)
1	36	72	52	144
2	12	37	40	472
3	4	37	37	24
4	1	45	37	6

Cuadro 4.1.: Estrategia de anidamiento.

4.2. Selección del dominio

Hay varios factores que tener en cuenta cuando se especifica el área de simulación. El primero de ellos es el número de dominios. WRF-Chem es un método multimalla que permite anidar dominios progresivamente más pequeños y con un tamaño de celda más fino dentro de otros dominios. En la terminología más habitual, dados dos dominios sucesivos, el de escala más gruesa se le considera padre y al de escala más fina hijo. El dominio más fino engloba la central térmica de Escatrón, con un tamaño de celda de 1 km (ver Figura 4.5). A partir de ahí se ha ido aumentando el tamaño de cada dominio padre, siendo el siguiente dominio 4 veces más grande, el siguiente 12 veces y el dominio global 36 veces mayor. Este dominio global engloba España, Portugal, parte del sur de Francia y del norte de África. Lo más importante es que este dominio incluya la zona mediterránea ya que los vientos provenientes de esta zona, en el periodo estudiado, pueden arrastrar contaminantes que aumenten la concentración de ozono en otras áreas, como ocurre en el valle de la zona de Escatrón y, además, se corresponde con la dirección dominante del viento en superficie durante ese día, como se verá más adelante. Desde el punto de vista de la resolución numérica, otro aspecto importante es el intercambio de información entre los distintos dominios. Este puede ser unidireccional, es decir que únicamente el padre pasa información al hijo, o bidireccional, cuando la información es enviada primero del padre al hijo, y una vez realizados los cálculos en el dominio hijo, este manda información al padre. En este caso se ha optado por la comunicación unidireccional.

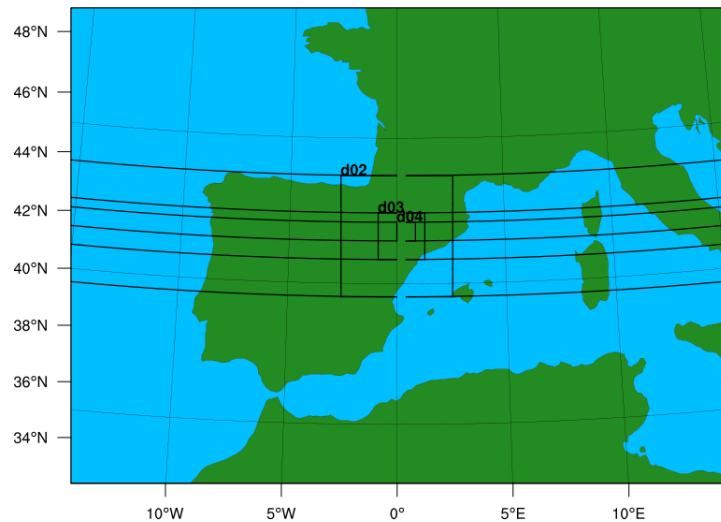


Figura 4.5.: Dominios seleccionados para la simulación.

También hay que tener en cuenta la localización de los dominios, e intentar que los bordes de cada dominio no estén en orografías complejas. Por ello, el dominio grande tiene, en la medida de lo posible, los bordes sobre el mar. Igualmente, interesa que los sucesivos dominios hijos tengan sus contornos alejados de los de sus respectivos padres para dar tiempo a que la información se transporte correctamente entre dominios. La Figura 4.5 muestra los dominios seleccionados y la tabla 4.1 las principales características de anidamiento en cada dominio. Las figuras 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9 muestran más detalladamente cada dominio.

4.3. Datos externos

WRF-Chem necesita datos meteorológicos y geográficos como entrada al programa. Estos datos se obtienen de distintas fuentes, las cuales son utilizadas habitualmente por la comunidad científica.

4.3.1. Datos geográficos

WRF necesita datos topográficos y de tipo y uso de suelo para poder desarrollar sus simulaciones. Estos datos se han tomado de la base de datos (U.S Geological Survey)¹. Los datos topográficos tienen resoluciones que van desde 10 arco minutos hasta 30 arco segundos. Cada punto de la cuadrícula de la malla vendrá representado por su latitud y longitud, y WRF interpolará las variables necesarias para el programa como el uso de suelo (USGS contempla 24 categorías de uso de suelo), la altura del terreno, la temperatura media, la temperatura del suelo o la fracción mensual de cubierta vegetal.

4.3.2. Datos meteorológicos

El centro europeo de predicción meteorológica (ECMWF) tiene una gran cantidad de datos meteorológicos suministrados por estaciones de medida, datos obtenidos por balones atmosféri-

¹http://www2.mmm.ucar.edu/wrf/users/download/get_sources_wps_geog.html

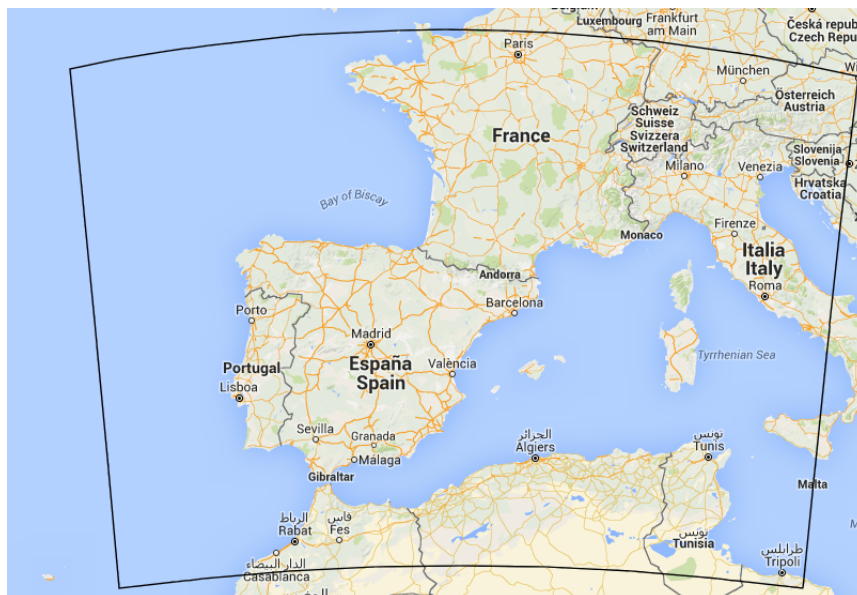


Figura 4.6.: Mapa geográfico del dominio 1. Fuente: Google maps.



Figura 4.7.: Mapa geográfico del dominio 2. Fuente: Google maps.



Figura 4.8.: Mapa geográfico del dominio 3. Fuente: Google maps.

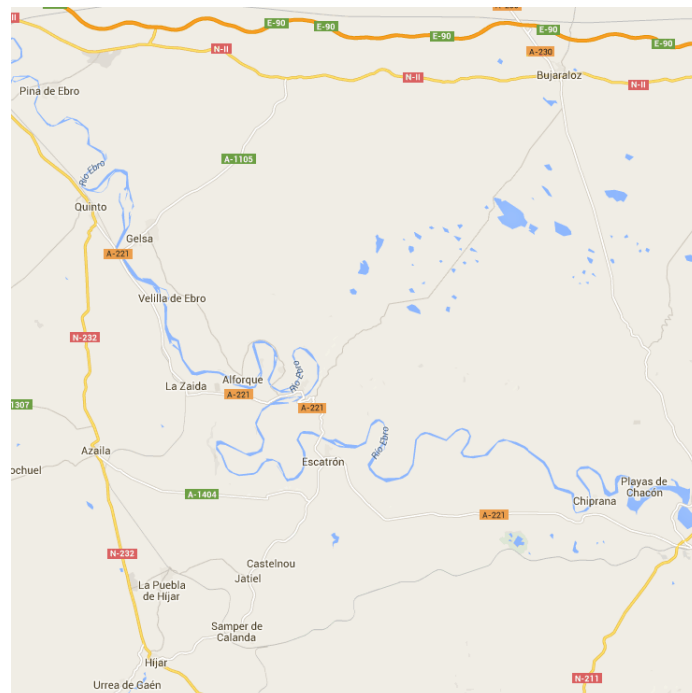


Figura 4.9.: Mapa geográfico del dominio 4. Fuente: Google maps.

Microfísica	Purdue Lin
Radiación onda larga	Rapid Radiative transfer model
Radiación onda corta	MM5 (Dudhia)
Modelo de superficie	Noah LSM
Planetary boundary layer	Yonsei University

Cuadro 4.2.: Modelos físicos seleccionados.

cos y registros provenientes de satélites. Toda esta información “alimenta” un modelo global que es ejecutado continuamente. Se predicen nuevos campos meteorológicos y se reanalizan las previsiones antiguas para ajustarlas a las medidas experimentales. Estos datos reanalizados son los que se utilizan como entrada para WRF. Concretamente se han utilizado datos meteorológicos superficiales y a diferentes niveles de presión provenientes de la base de datos ERA-Interim² [9].

4.4. Parámetros físicos

WRF utiliza diferentes modelos físicos entre los que hay que escoger los que mejor pueden representar el caso de estudio. La explicación a todos ellos puede encontrarse en la guía de WRF-ARW [51] y en el anexo F donde se justifican las elecciones particulares escogidas en el presente trabajo. Los más relevantes se muestran en el cuadro 4.2 [3].

Uno de los parámetros a tener en cuenta en el modelo WRF-Chem-PDF es la frecuencia característica. Se ha realizado un análisis previo de como afecta este parámetro a los resultados. En el capítulo 3.1.1 se explicaba como se calculaba este parámetro. Se han realizado dos simulaciones, la primera con el valor de la frecuencia característica y la segunda, donde se ha considerado el 10 % de este valor. Se ha realizado un estudio reduciendo el valor de la frecuencia característica para la sensibilidad de este parámetro cuando se utiliza una formulación con PDFs, ya que puede provocar que haya una relajación hacia la media demasiado grande, y disipe mucho la varianza. La Figura 4.10 muestra la diferencia entre aplicar ω_c o $0.1\omega_c$. La fórmula empleada es:

$$\%diferencia = \frac{\bar{x}_{\omega_c=0,1\omega_c}(i,j) - \bar{x}_{\omega_c}(i,j)}{\bar{x}_{\omega_c}(i,j)} \times 100 \quad (4.1)$$

siendo $\bar{x}_{\omega_c=0,1\omega_c}(i,j)$ el valor medio obtenido cuando la frecuencia característica se multiplica por 0,1, $\bar{x}_{\omega_c}(i,j)$ el valor medio cuando la frecuencia característica no se multiplica por ningún factor, y i, j como las coordenadas de cada celda. Como puede observarse, a excepción de algunas zonas, la diferencia es pequeña. Por ello, se ha optado por utilizar el valor de la frecuencia característica sin multiplicar por una constante.

4.5. Condiciones de contorno e iniciales

Se han supuesto unas condiciones iniciales para los campos estocásticos en los que, sobre un campo medio obtenido mediante el procedimiento standard empleado por WRF-Chem, se ha aplicado una perturbación gaussiana de varianza dependiente del dominio de trabajo (Cuadro 4.3). La selección de estos valores se explica en el anexo G.

²<http://apps.ecmwf.int/datasets/data/interim-full-daily/>

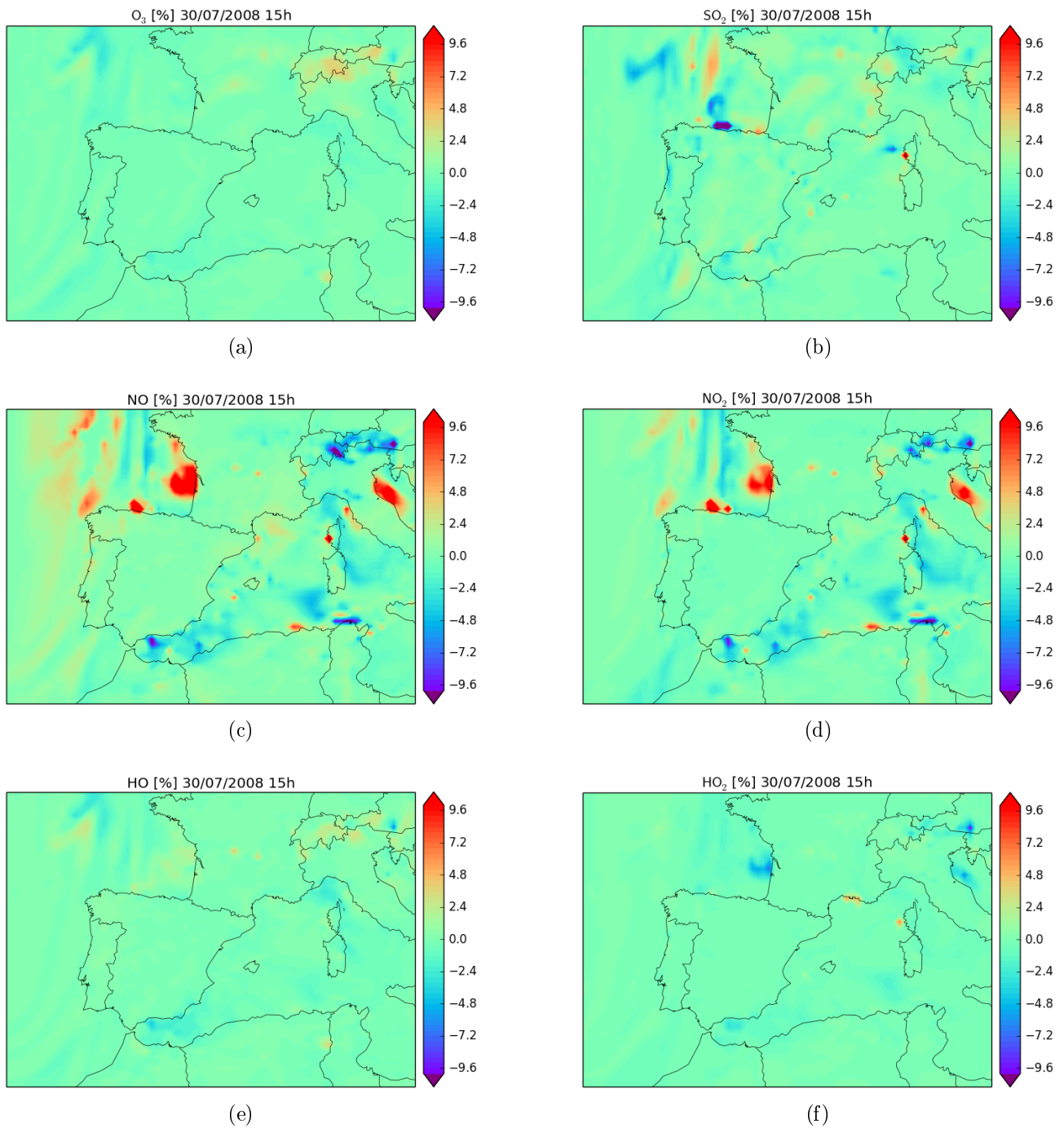


Figura 4.10.: % de diferencia entre diferentes frecuencias características para O_3 (a), SO_2 (b), NO (c), NO_2 (d), y radicales HO (e) y HO_2 (f).

Dominios	% de varianza respecto de la media
1	25
2	20.3
3	16.5
4	13.4

Cuadro 4.3.: Varianza aplicada a cada dominio para las condiciones iniciales y de contorno.

En cuanto a las condiciones de contorno hay que distinguir entre las condiciones de contorno laterales y las verticales. Los dominios hijos toman sus condiciones de contorno laterales de los valores de sus respectivos padres. El dominio padre global toma sus condiciones de contorno laterales de modo análogo a como se hizo para las condiciones iniciales. Se empezó por tomar los mismos valores medios suministrados por el código WRF-Chem: las condiciones laterales son de tipo Dirichlet a partir de valores tabulados que se toman de condiciones atmosféricas medias cuando hay viento entrante al dominio padre global y de tipo Von Neumann con gradiente nulo cuando hay viento saliente. Las condiciones verticales a nivel de suelo vienen dadas por el mapa de emisiones y las condiciones verticales en el nivel máximo vienen dadas por una capa de tipo esponja que amortigua los valores internos al dominio con unos valores medio tabulados para la altura correspondiente [42]. Sobre las condiciones verticales a nivel superficial se supuso una distribución con la misma varianza que la tomada para las condiciones iniciales en el dominio 1.

Se han realizado diferentes estudios acerca de cómo se aplica esta perturbación (ver G). Finalmente, se ha seleccionado una distribución gaussiana con un tiempo de correlación de 3 horas.

CAPÍTULO 5

Resultados de la simulación numérica de episodios de Ozono

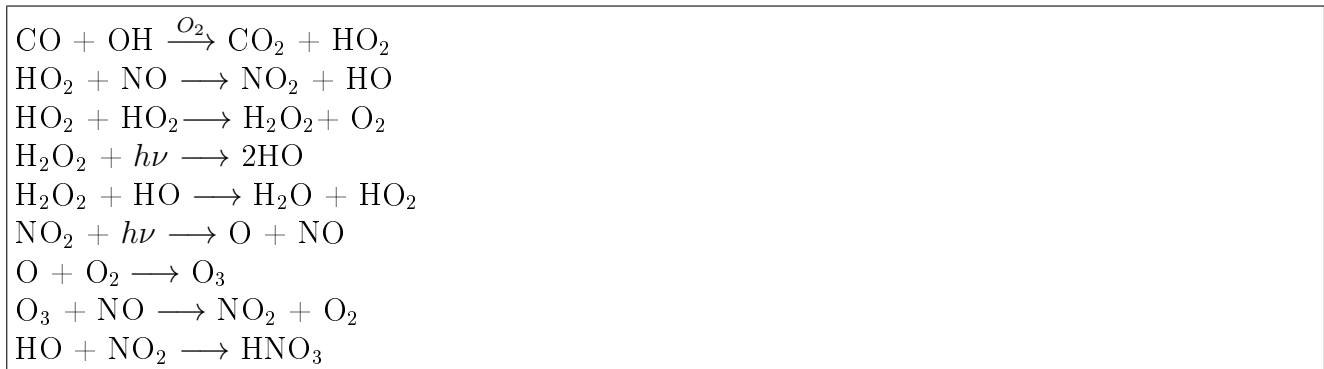
A continuación se detallan los resultados obtenidos. Primero se explicarán los resultados para los contaminantes más importantes por dominios y después se compararán los resultados con los datos medidos por diferentes estaciones de medida.

5.1. Medidas globales

El estudio en los diferentes dominios permite ver cómo se distribuyen los contaminantes en la atmósfera y cómo se comportan según los distintos tipos de suelo, destacando las diferencias entre tierra y agua. Una gran zona industrial puede localizarse fácilmente utilizando este tipo de mapas, así como también zonas poco contaminadas, como pueden ser parajes naturales grandes, donde apenas hay fuentes emisoras aunque pueden verse afectadas por zonas cercanas, en función de la velocidad y sentido del viento. También se puede comprobar cómo las especie actúan de diferente forma durante el día o la noche. Se muestran mapas con concentraciones medias de contaminantes tanto en presencia de luz como por la noche. También se visualizaran mapas que expresan la diferencia relativa entre usar WRF-Chem y WRF-Chem-PDF. Esta diferencia se calculará como:

$$\%diferencia - relativa = \frac{\bar{x}(i, j) - x(i, j)}{x(i, j)} \times 100 \quad (5.1)$$

siendo $\bar{x}(i, j)$ el valor medio calculado con WRF-Chem-PDF y $x(i, j)$ el valor medio calculado por WRF-Chem en cada punto (i, j) de la malla. Dótese que se realiza una comparativa entre los resultados diurno y nocturno, pero puede que los rangos representados en cada caso sean distintos.



Cuadro 5.1.: Reacciones del ciclo fotoquímico básico del O₃, NO_x y HO_x.

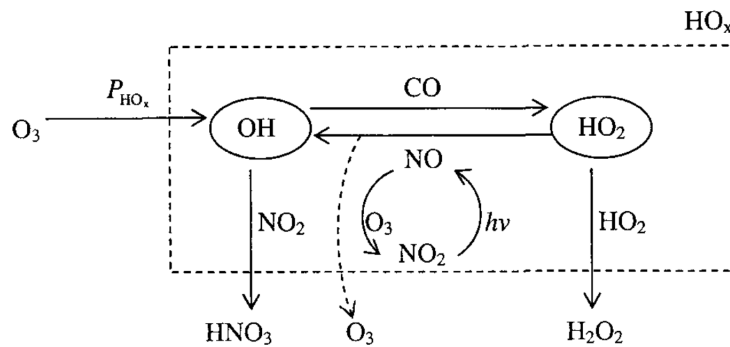


Figura 5.1.: Ciclo fotoquímico básico del O₃, NO_x y HO_x [40].

5.1.1. Ozono

Debido a la importancia de los procesos fotoquímicos en la formación de ozono, las concentraciones de ozono son mayores durante el día, variando su concentración según la hora. Normalmente, la mayor tasa de producción de ozono es a mediodía, cuando los niveles de radiación son más altos. La mayor concentración de ozono se da a media tarde, debido a que confluye el acumulado a lo largo del día con una producción todavía elevada. Durante la noche no se dan las reacciones fotoquímicas, por lo que no hay formación de ozono y domina su destrucción al reaccionar con otros compuestos, como NO (ver Cuadro 5.1). En lugares donde el aire está más limpio las concentraciones de ozono pueden permanecer altas durante las horas nocturnas, ya que no reacciona con otros contaminantes. La Figura 5.1 muestra un diagrama explicativo de algunas de las reacciones que tienen lugar en la atmósfera donde participan el ozono, NO_x y HO_x. La concentración de ozono alcanza un equilibrio diurno con los NO_x. Por un lado, el NO₂ sufre fotólisis liberando NO y ozono y, a la vez, este ozono y NO liberado reaccionan para dar NO₂. La reacción que realmente libera una nueva molécula de ozono es la que ocurre entre el radical peroxilo HO₂ y el NO. Cuando esto ocurre, aparece una nueva molécula de NO₂, que liberará una nueva molécula de ozono en presencia de radiación. Así, si la relación [NO₂]/[NO] aumenta, también aumentará la concentración de O₃. Para que esto ocurra, las concentraciones de NO_x tienen que ser elevadas, para permitir que el radical HO₂ reaccione con el NO y no consigo mismo produciendo H₂O₂ (ver Cuadro 5.1).

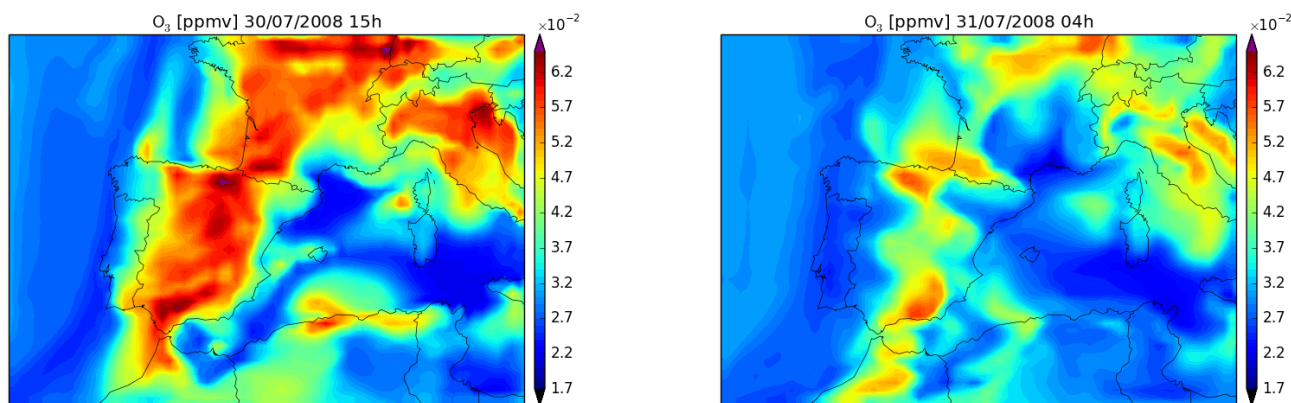


Figura 5.2.: Valores medios de O_3 a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

La Figura 5.2 muestra los resultados obtenidos para el dominio padre global, o dominio 1, y se observa como durante la noche la concentración de ozono disminuye sobre la superficie terrestre, mientras que sobre los océanos esta disminución no es tan notable. Las Figuras 5.4, 5.5 y 5.6 muestran para los dominios anidados la concentración de ozono, siguiendo la misma tendencia que en el dominio padre global, es decir, mayor concentración durante el día que durante la noche.

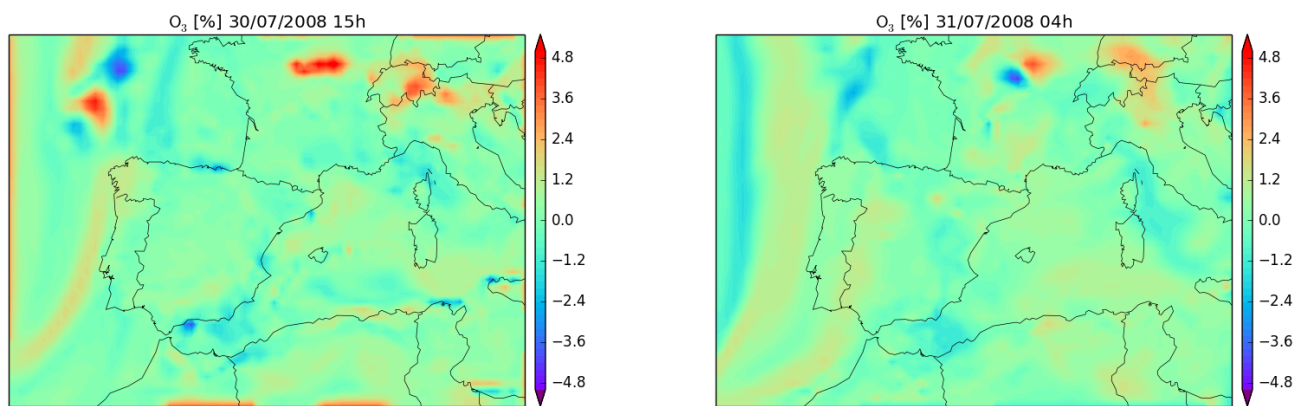


Figura 5.3.: Diferencia relativa en los valores medios de O_3 entre la simulación con PDFs y sin PDFs a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

La Figura 5.3 muestra la diferencia de valores medios aplicando el uso de PDFs o no. Para el ozono no se observan diferencias significativas, alcanzando como máximo un 5%.

El uso de PDFs no mejora significativamente los resultados especialmente para mallas finas. Las diferencias obtenidas son alrededor del 2%. Con mallas gruesas aparece una mayor variación de los valores medios que asociado al mayor tamaño de malla.

5.1.2. Óxidos de nitrógeno

A primera hora, los registros de NO_2 son máximos, debido principalmente a dos razones: el acumulado nocturno proveniente de la reacción entre NO y O_3 para producir NO_2 (ver Cuadro

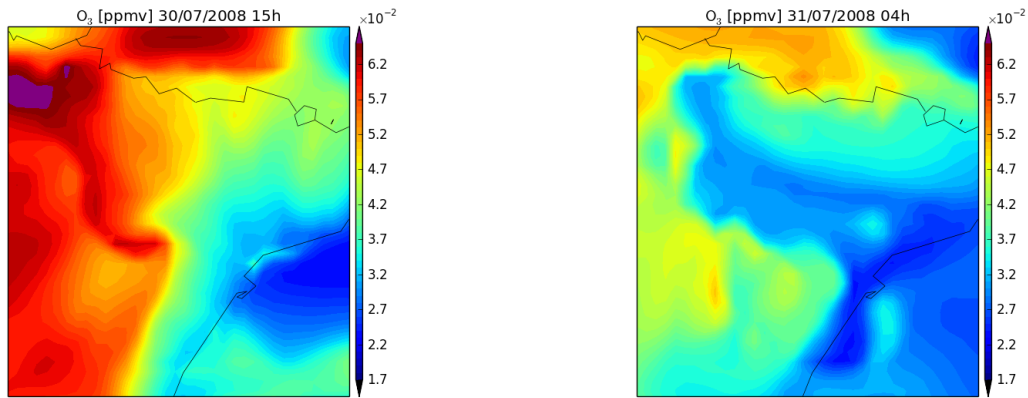


Figura 5.4.: Valores medios de O_3 [ppmv] a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 2.

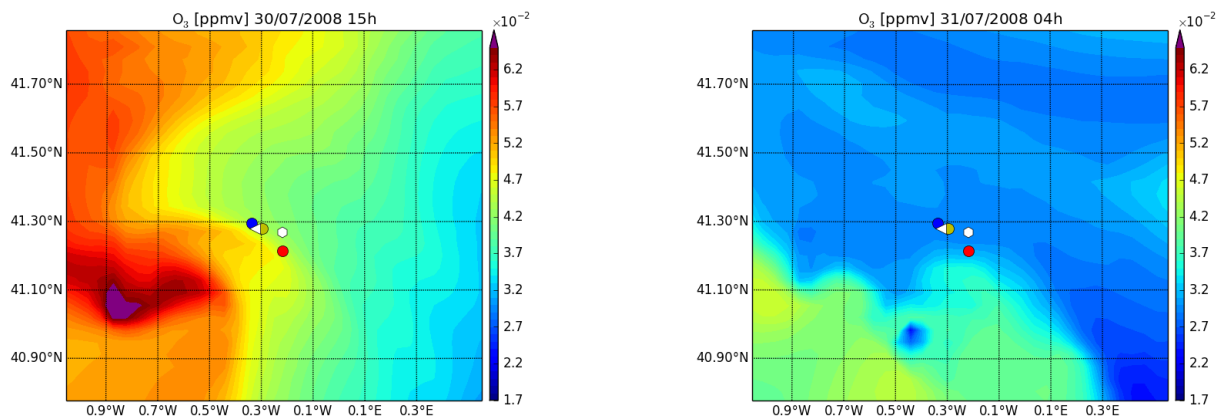


Figura 5.5.: Valores medios de O_3 [ppmv] a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 3 ● central de Escatrón, ● central Global 3 ● central de Castelnou, ◁ Escatrón pueblo, ◊ estación de medida de Escatrón (Nuclear).

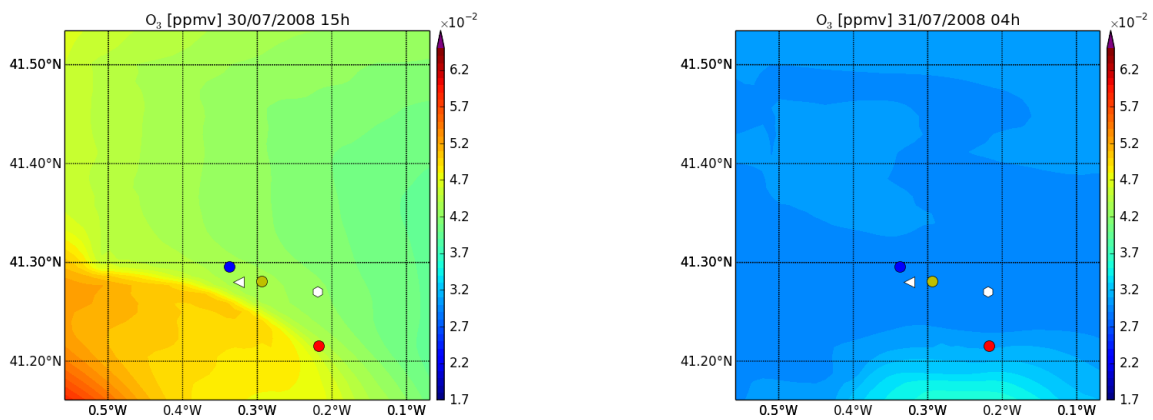


Figura 5.6.: Valores medios de O_3 [ppmv] a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 4. ● central de Escatrón, ● central Global 3 ● central de Castelnou, ◁ Escatrón pueblo, ◊ estación de medida de Escatrón (Nuclear).

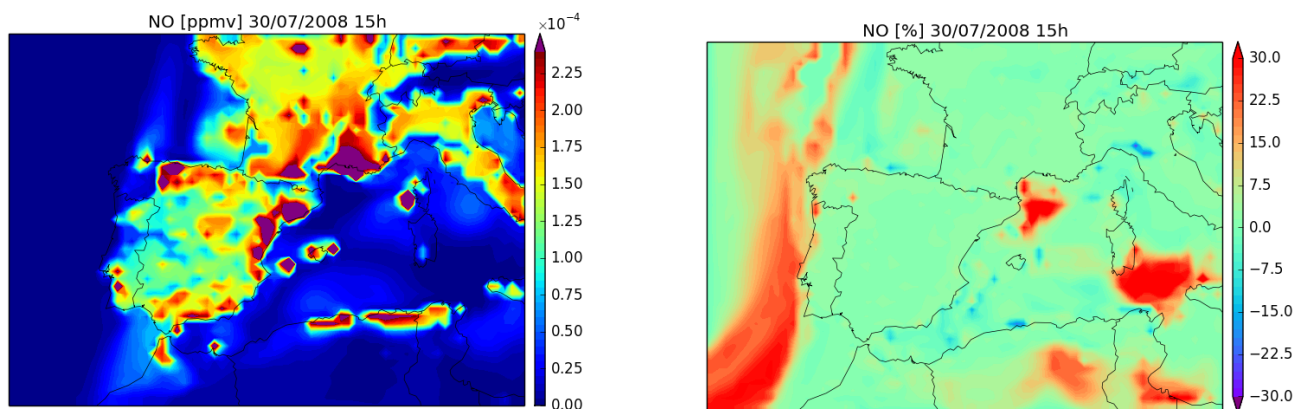


Figura 5.7.: Valores medios de NO [ppmv] y diferencia relativa en los valores medios de NO entre la simulación con PDFs y sin PDFs a las 15h del día 30 de Julio de 2008 para el dominio 1.

5.1) y el aumento de actividades antropogénicas, entre ellas, el tráfico, que aumenta los niveles de NO_x , con una mayor proporción de NO. Durante el día aunque se favorecen las reacciones de formación de NO_2 , por reacción de NO con hidrocarburos o CO, rápidamente se descompone con la luz solar para producir ozono, por ello los niveles de NO_2 son mínimos durante el día. El comportamiento del NO es diferente. Durante el día, la fotólisis de NO_2 libera NO al igual que las emisiones de tipo antropogénico. Durante la noche su concentración es mínima al reaccionar con el ozono (ver Cuadro 5.1), por lo que el NO_x nocturno es prácticamente NO_2 . Los modelos WRF-Chem y WRF-Chem-PDF predicen valores muy bajos de NO nocturno. En algunos puntos, estos valores corresponden con un umbral mínimo incluido en el propio programa. Por ello, no se representan mapas de NO nocturno.

Ambos óxidos de nitrógeno tienen un pico de concentración alrededor de las 18h principalmente por un nuevo repunte de la actividad antropogénica, concretamente, del tráfico rodado. Dicho incremento “culmina”, entre las 20 y las 22 horas. Las concentraciones de NO_x registradas durante este pico vespertino suelen ser inferiores a las alcanzadas durante el pico matinal. Una posible razón es que la capacidad de mezclado de la atmósfera es mayor, con lo que se dificulta la acumulación de NO_x a nivel superficial.

La Figura 5.7 muestra los niveles de NO a las 15h. Se observa que los niveles mínimos se dan sobre el mar, y los máximos en zonas con grandes industrias, como la costa Tarraconense y la zona de Marsella. Este mismo comportamiento se observa para el NO_2 (ver Figura 5.8). Los niveles alcanzados durante la noche son superiores que a la luz del sol. En aquellas zonas de tierra donde los niveles de ozono son más bajos, es donde se observan los niveles más altos de NO_2 , ya que el O_3 ha reaccionado con NO produciendo NO_2 .

Se ha calculado la diferencia relativa en los valores medios entre el modelo WRF-Chem y WRF-Chem-PDF (ver Figuras 5.7 y 5.9). Para ambos óxidos las mayores diferencias se encuentran sobre el mar, aunque se tratan de zonas con valores absolutos muy bajos. Destaca por la noche zonas de la costa del Mediterráneo y del centro de Europa donde los valores obtenidos con PDFs para el NO_2 son un 50% superiores a los valores obtenidos sin PDFs. Los niveles nocturnos alcanzados en estas áreas son altos, por lo que el efecto de las PDFs es importante y se refleja en la media. Esto es debido a que la varianza nocturna alcanzada en esas zonas es alta, como puede verse en la Figura 5.10. Esta figura muestra el coeficiente de variación. Se trata de una cantidad

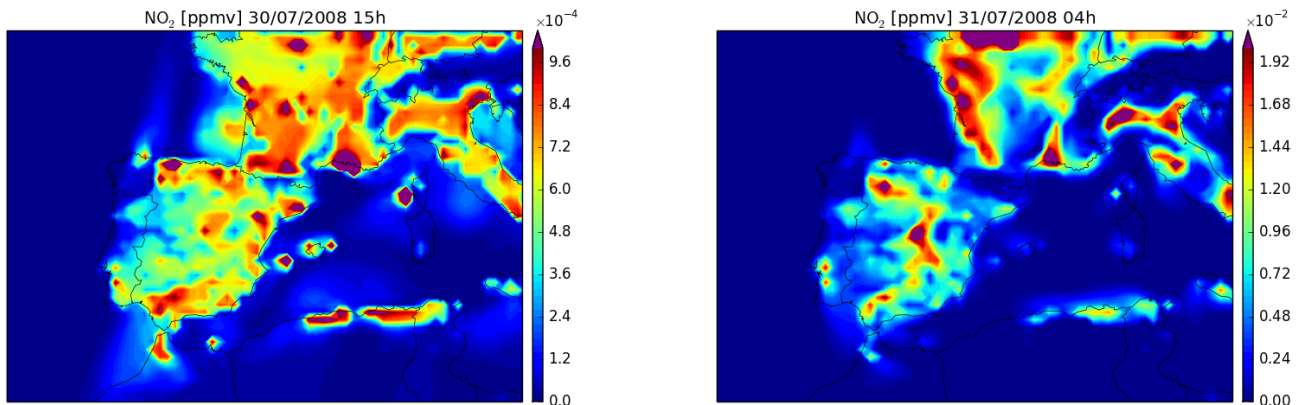


Figura 5.8.: Valores medios de NO₂ [ppbv] a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

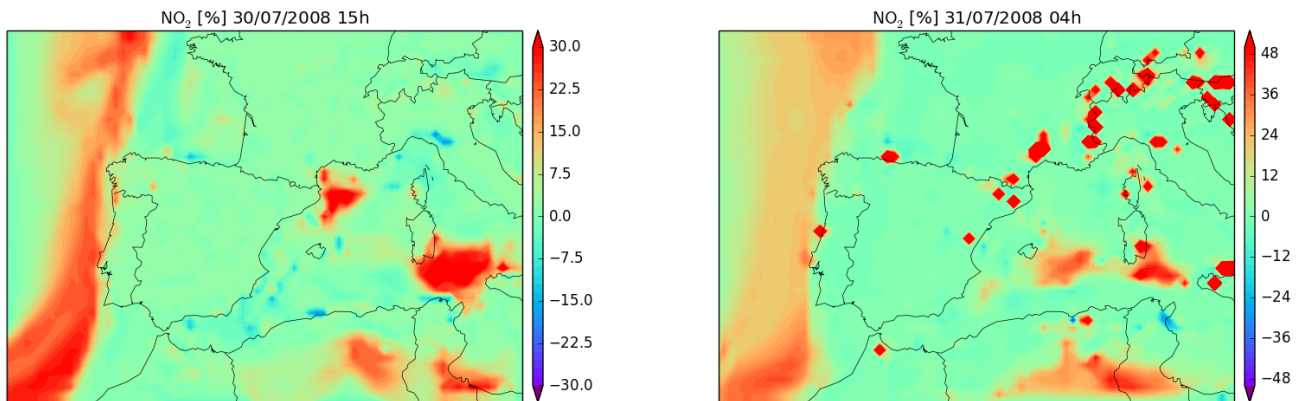


Figura 5.9.: Diferencia relativa en los valores medios de NO₂ entre la simulación con PDFs y sin PDFs a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

adimensional que indica el número de veces que la desviación típica contiene a la media. Cuanto mayor sea el coeficiente de variación, menor será la representatividad de la media:

$$CV(i, j) = \frac{\sigma(i, j)}{\bar{x}(i, j)} \quad (5.2)$$

Las Figuras 5.11 y 5.12 muestran las concentraciones medias de los NO_x para el dominio 2. Durante el día, la costa Mediterránea posee los niveles más altos, principalmente por la industria de la zona y la alta desudad de tráfico de este área. También se observa una zona con valores altos en el interior, región donde se encuentran las centrales térmicas de Escatrón. En este misma zona, las concentraciones de NO₂ nocturno son máximas. Para este segundo dominio, el uso de PDFs no modifica tanto la media como para el dominio padre (ver Figuras 5.13 y 5.11). Durante el día en zonas de tierra las PDFs dan valores medios un 8 % superior a los valores obtenidos con WRF-Chem-PDF. Durante la noche se obtiene diferencias relativas de NO₂ en torno al 16 % pero en zonas donde sus niveles son bajos.

El dominio 3 tiene un comportamiento similar al dominio 2. Las Figuras 5.14 y 5.15 muestran las concentraciones de NO_x en el dominio 4. Durante el día, las concentraciones son máximas

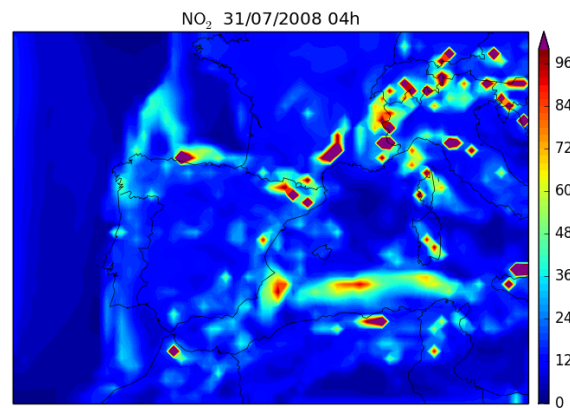


Figura 5.10.: Coeficiente de variación para NO₂ a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

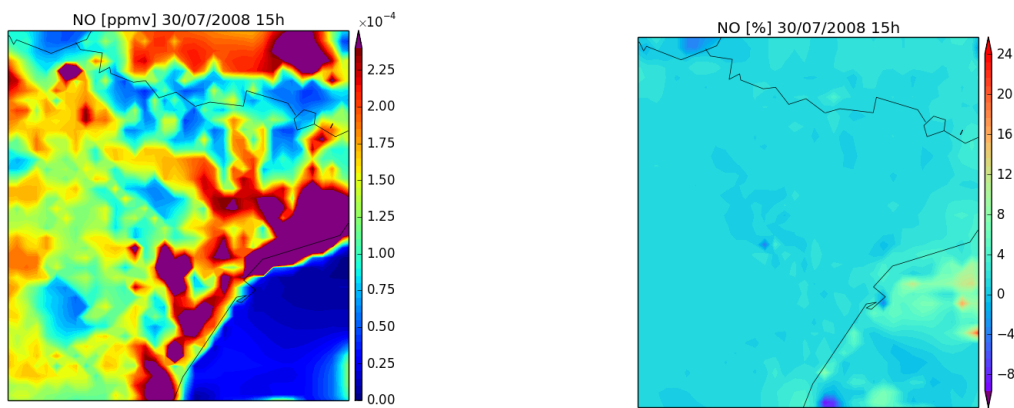


Figura 5.11.: Valores medios de NO [ppmv] y diferencia relativa en los valores medios de NO entre la simulación con PDFs y sin PDFs a las 15h del día 30 de Julio de 2008 para el dominio 2.

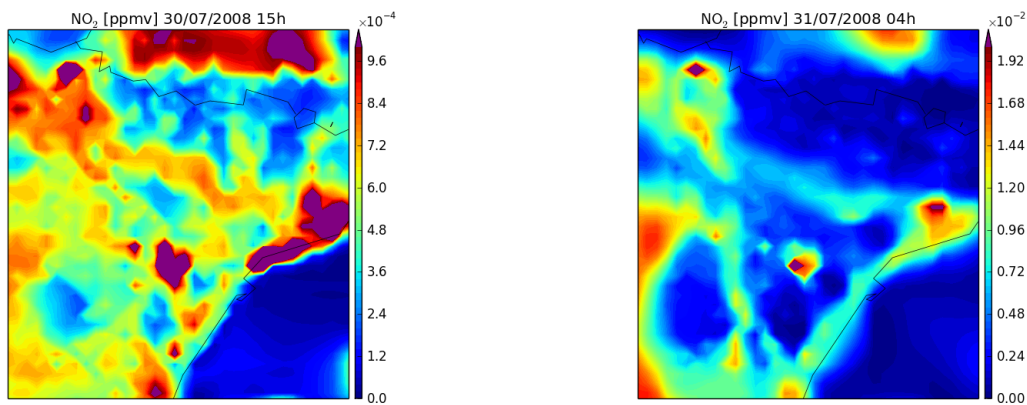


Figura 5.12.: Valores medios de NO₂ [ppmv] a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 2.

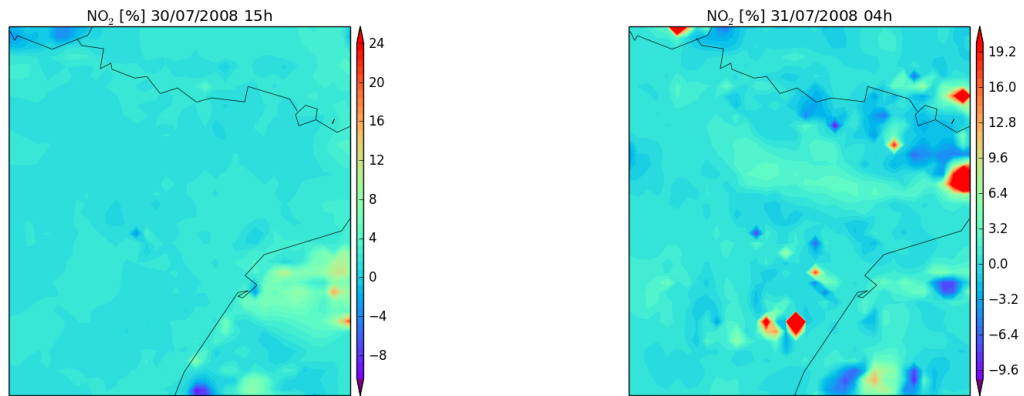


Figura 5.13.: Diferencia relativa en los valores medios de NO₂ entre la simulación con PDFs y sin PDFs a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 2.

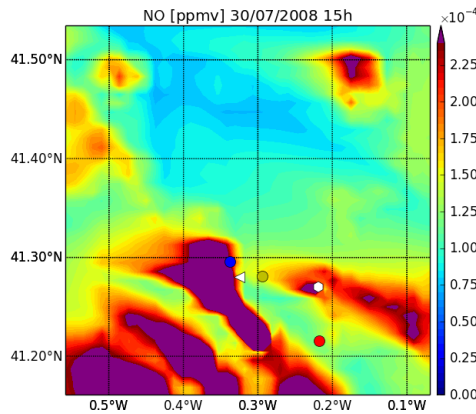


Figura 5.14.: Valores medios de NO [ppbv] a las 15h del día 30 de Julio de 2008 para el dominio 4. ● central de Escatrón, ● central Global 3 ● central de Castelnou, △ Escatrón pueblo, ○ estación de medida de Escatrón (Nuclear).

en las zonas cercanas a las centrales (ver Cuadro 5.2), al igual que para el NO₂ nocturno. Las diferencias alcanzadas entre ambos métodos son inferiores al 2 %.

5.1.3. Radicales hidroxilo y peroxilo y peróxido de hidrógeno

Los radicales HO y HO₂ poseen un tiempo de vida muy corto con una alta reactividad por lo que son controlados principalmente por los mecanismos de reacción de otros contaminantes, en lugar de por los de transporte de los propios radicales. El radical hidroxilo (HO) es el principal “motor” de la química atmosférica en la troposfera. Elimina la mayoría de los compuestos trazas de la atmósfera, incluidos gases de efecto invernadero y es capaz de iniciar la formación de muchos compuestos secundarios. Las reacciones entre HO₂ y NO son importantes para iniciar la formación de ozono troposférico al producir NO₂, tal y como se ha comentado en la sección 5.1.1. Las principales reacciones pueden verse en el Cuadro 5.3 [45].

Las concentraciones de los radicales aumentan conforma pasa el día, debido principalmente a la alta reactividad atmosférica en presencia de la luz solar. Por la noche sus concentraciones

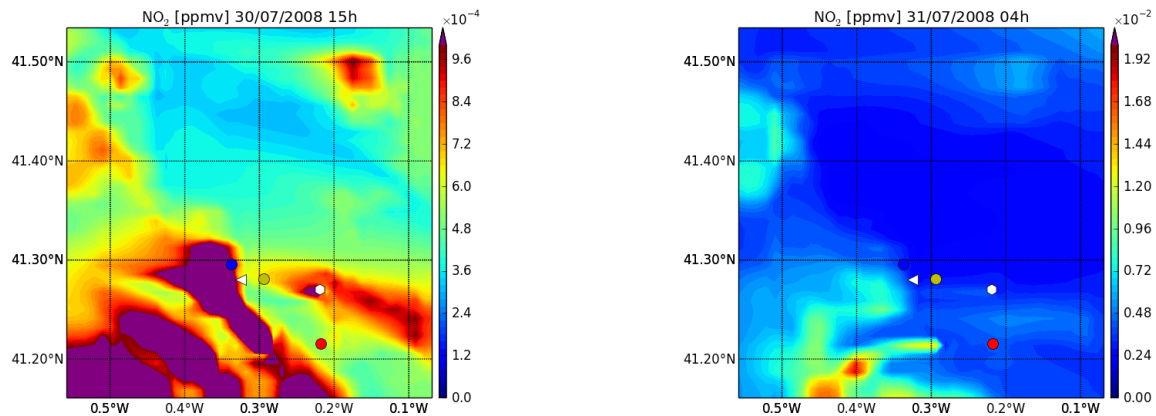
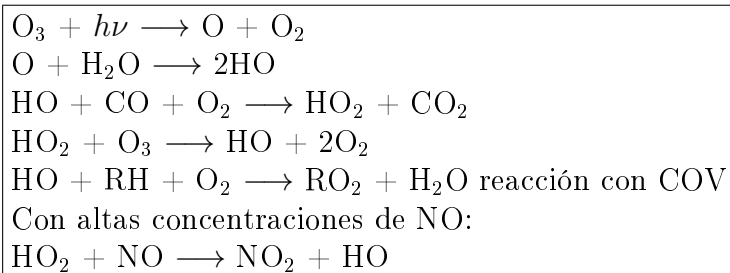


Figura 5.15.: Valores medios de NO_2 [ppbv] a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 4. ● central de Escatrón, ● central Global 3 ● central de Castelnou, ▲ Escatrón pueblo, ○ estación de medida de Escatrón (Nuclear).

Estación	Latitud	Longitud
Escatrón	41.2960	-0.3376
Global 3	41.28077	-0.2947
Castelnou	41.2157	-0.2177

Cuadro 5.2.: Coordenadas donde se encuentran centrales en el dominio 4. Fuente:Registro de Emisiones y Transferencias de Contaminantes (PRTR).



Cuadro 5.3.: Reacciones básicas de los radicales hidroxilo en la atmósfera.

son mínimas, debido a que apenas se producen estos radicales pero sí se destruyen con otros compuestos presentes (Figuras 5.16 y 5.18).

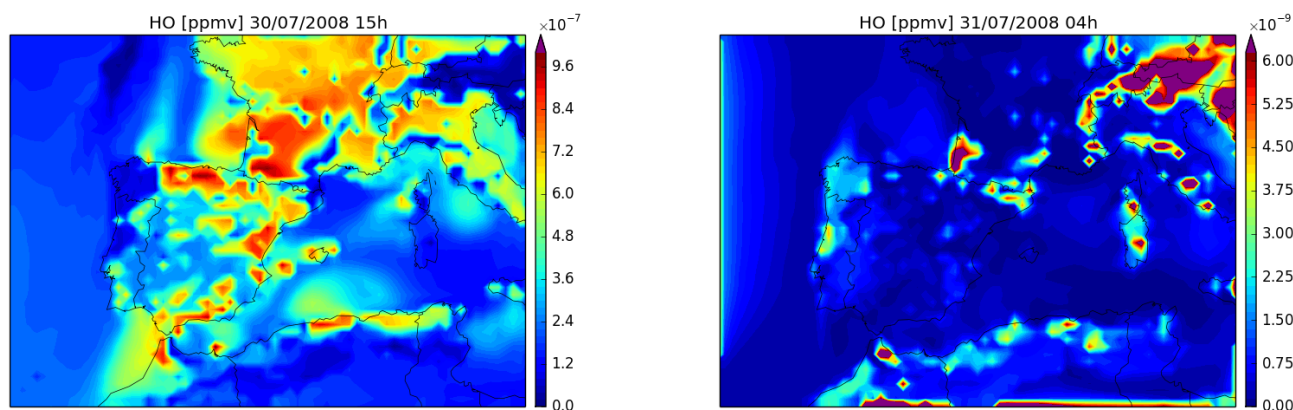


Figura 5.16.: Valores medios de HO [ppmv] a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

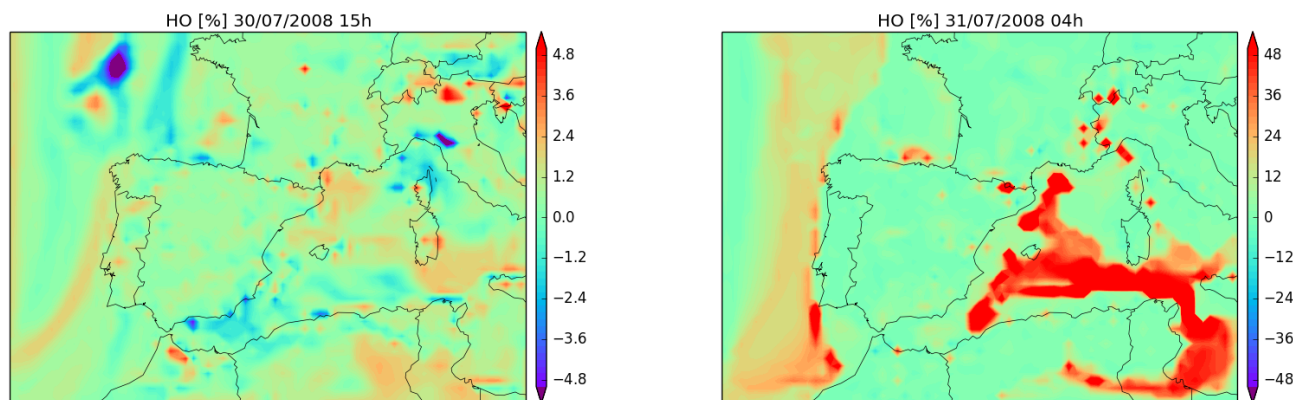
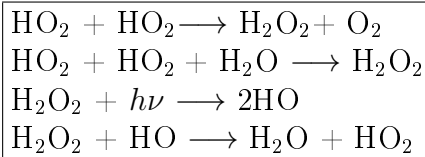
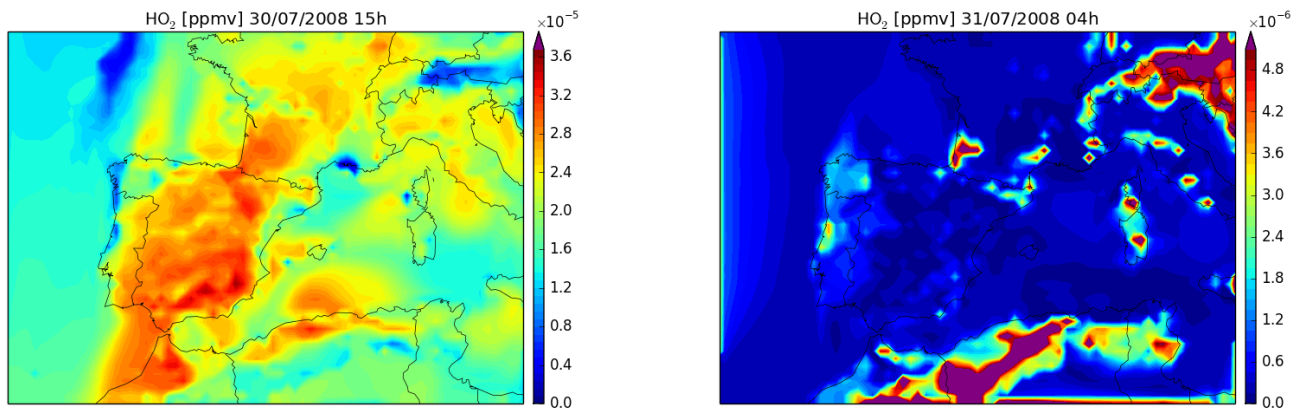
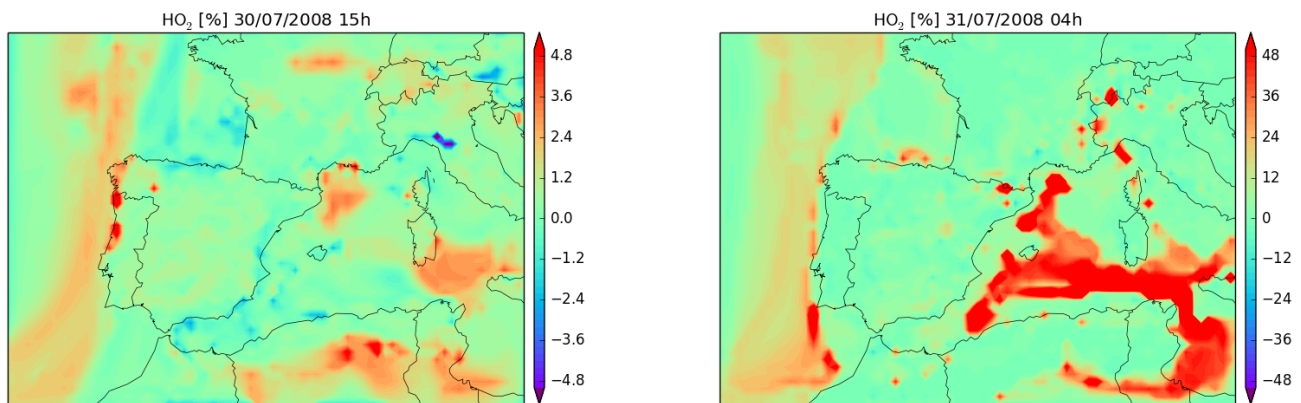


Figura 5.17.: Diferencia relativa en los valores medios de HO entre la simulación con PDFs y sin PDFs a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

El uso de PDFs da resultados bastante similares al modelo sin ellas, sobretodo durante el día (ver Figuras 5.17 y 5.19). Durante la noche, el modelo WRF-Chem-PDF obtiene valores más altos en algunos puntos de la malla, como en el Mediterráneo, pero con niveles bajos de concentración.



Cuadro 5.4.: Reacciones básicas del peróxido de hidrógeno en la atmósfera.

Figura 5.18.: Valores medios de HO_2 [ppbv] a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.Figura 5.19.: Diferencia relativa en los valores medios de HO_2 entre la simulación con PDFs y sin PDFs a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

El H_2O_2 actúa como almacén de los radicales HO_x . El Cuadro 5.4 muestra sus principales reacciones. En presencia de luz solar su concentración disminuye por la fotólisis, mientras que por la noche aumenta ya que siguen reaccionando entre sí los radicales HO_x , aunque de forma general, sus niveles permanecen bastante estables. Las Figuras 5.20 muestra las concentraciones del H_2O_2 para el dominio global. Las Figura 5.21 muestra las diferencias entre los dos métodos para el dominio padre global donde se puede observar que apenas hay diferencias.

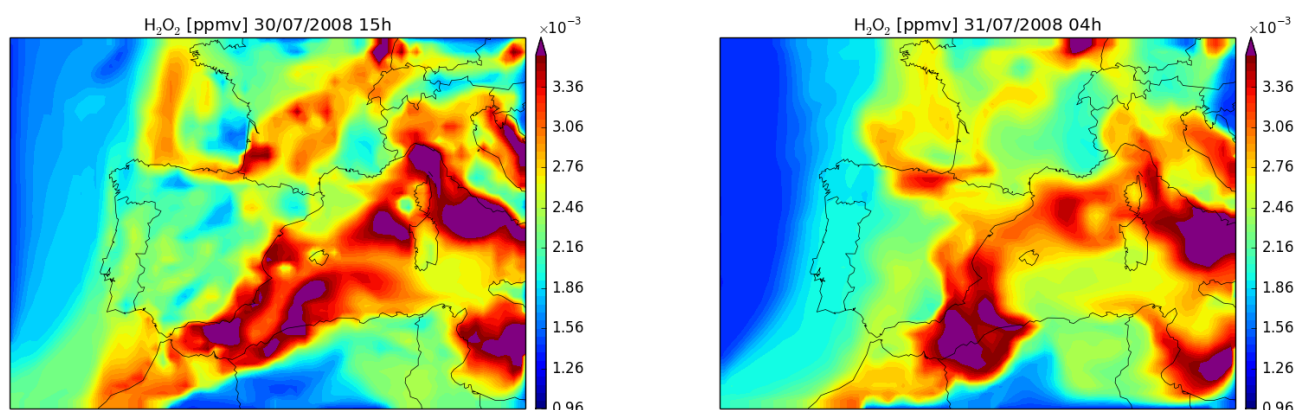


Figura 5.20.: Valores medios de H₂O₂ [ppmv] a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

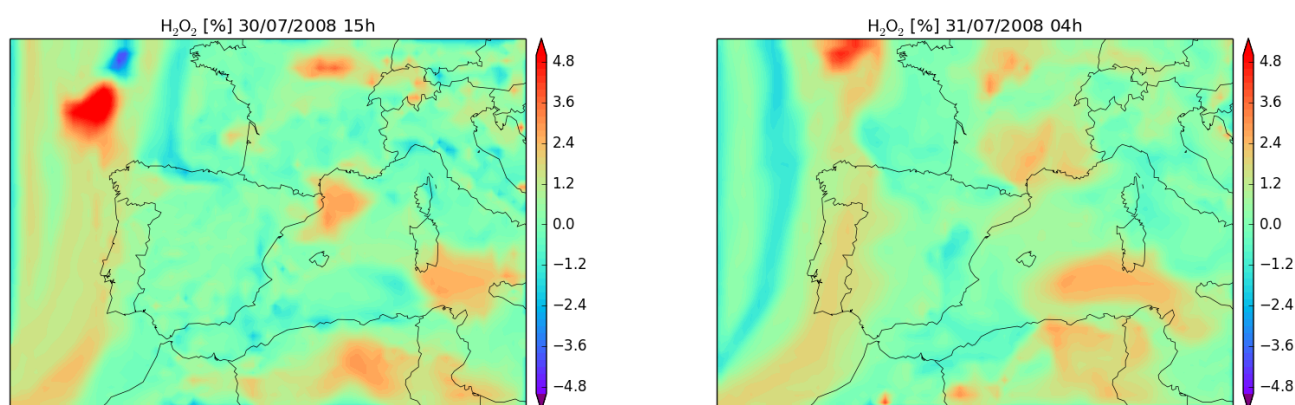
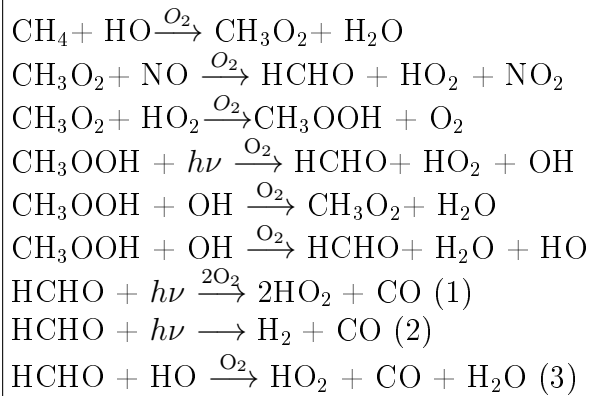


Figura 5.21.: Diferencia relativa en los valores medios de H₂O₂ entre la simulación con PDFs y sin PDFs a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

5.1.4. Formaldehido

El formaldehido es el principal subproducto de las reacciones del metano atmosférico, y a su vez, produce muchos otros hidrocarburos. El formaldehido se elimina de la atmósfera principalmente por dos reacciones: la fotólisis y las reacciones con HO. La química del HCHO va a estar muy ligada a los radicales hidroxilos. En general, se observa que hay un aumento de HCHO durante las horas nocturnas, ya que éste no reacciona fotoquímicamente. Durante el día, su eliminación no es tan acusada a pesar de sufrir reacciones fotoquímicas, debido principalmente a que se trata de un subproducto de numerosas reacciones con hidrocarburos y olefinas presentes en la atmósfera. La Figura 5.22 muestra la concentración media para el dominio 1 durante el día y la noche, donde se puede observar que por la noche los niveles son mayores, al no sufrir reacciones fotoquímicas. La Figura 5.23 muestra las diferencias relativas entre WRF-Chem y WRF-Chem-PDF donde apenas se observan diferencias.



Cuadro 5.5.: Reacciones básicas de la oxidación del metano en la atmósfera.

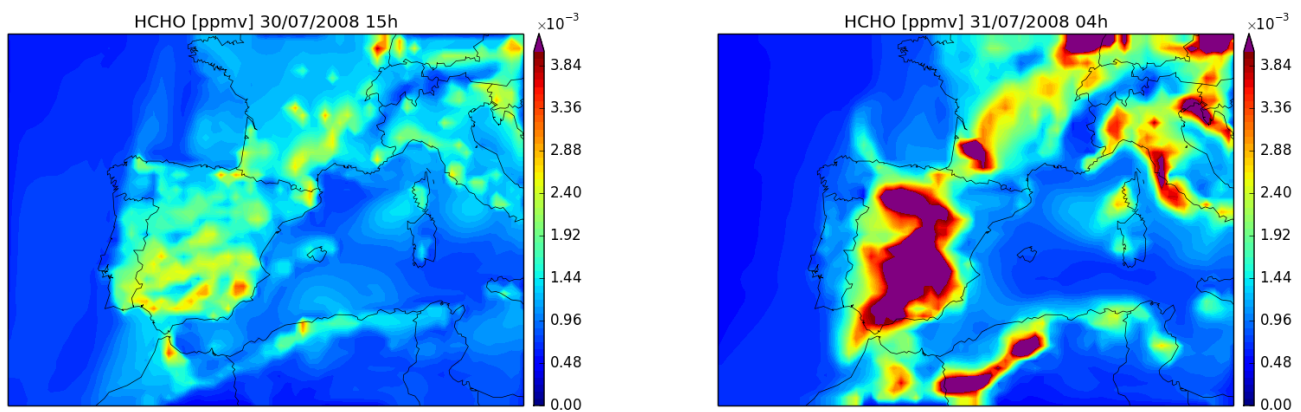


Figura 5.22.: Valores medios de HCHO [ppmv] a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

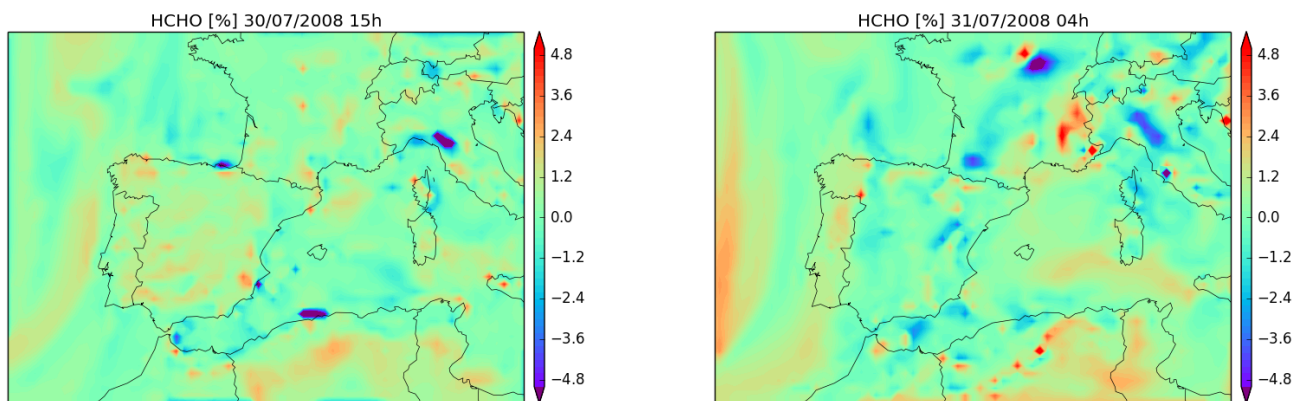


Figura 5.23.: Diferencia relativa en los valores medios de HCHO entre la simulación con PDFs y sin PDFs a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

5.1.5. HC₃

Se ha seleccionado el HC₃ como ejemplo de compuesto orgánico volátil. Estos compuestos sufren reacciones que consumen NO y radicales HO para producir NO₂. Las concentraciones son similares a lo largo del día, aunque se alcanzan valores más altos durante la noche, debido a la menor cantidad de NO nocturno (ver Figura 5.24). La aplicación de PDFs da valores muy similares al modelo WRF-Chem, aunque sí que se observan algunas zonas con pequeñas variaciones en torno al 10 %, la mayoría de ellas en zonas de concentraciones bajas.

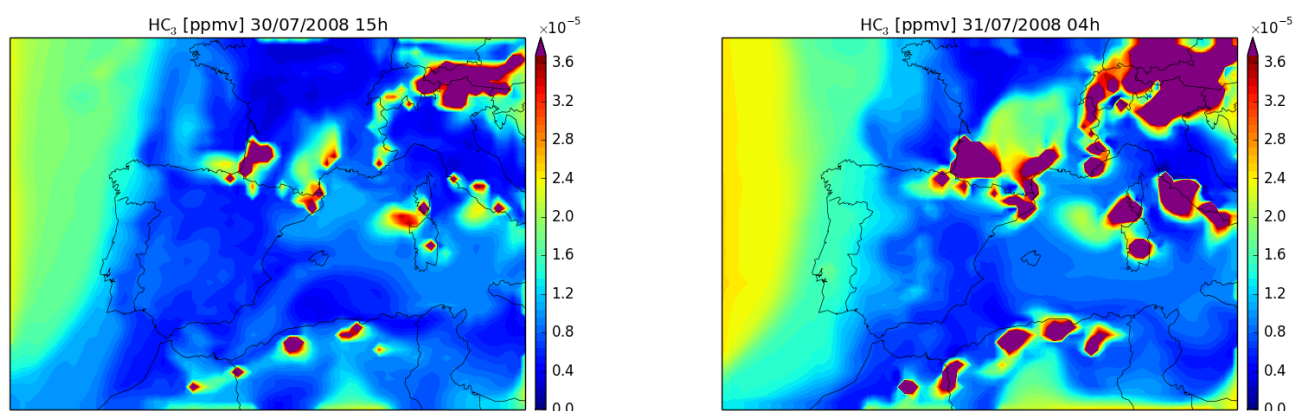


Figura 5.24.: Valores medios de HC₃ [ppbv] a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

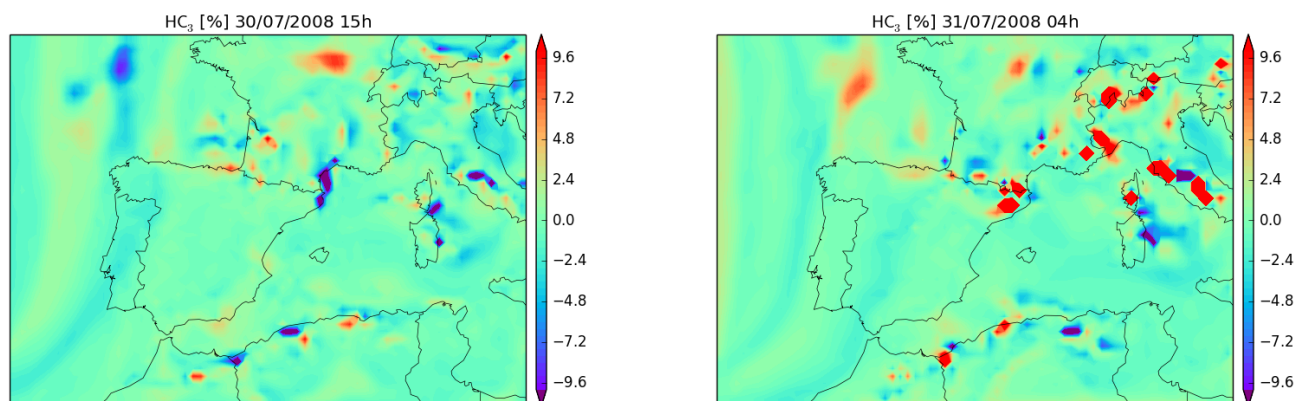


Figura 5.25.: Diferencia relativa en los valores medios de HC₃ entre la simulación con PDFs y sin PDFs a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

5.1.6. Amoniaco

La principal fuente de NH₃ en la atmósfera proviene de la ganadería por la degradación de residuos animales, seguida de la agricultura por el uso de fertilizantes nitrogenados. Fuentes antropogénicas de tipo industrial también producen amoniaco aunque en menor cuantía. El amoniaco se absorbe rápidamente por los suelos, lo que hace que el tiempo de residencia en la

atmósfera sera bastante corto, alrededor de 10 días. Los principales mecanismos que eliminan amoniaco son la deposición húmeda y seca. La concentración de amoniaco varía mucho, dependiendo de la proximidad a una fuente de emisión. La Figura 5.26 muestra la concentración de amoniaco para el dominio 1. No se puede decir una tendencia de como el amoniaco se comporta a lo largo del día, ya que depende fundamentalmente de su fuente de emisión. En cuanto a la diferencia entre los dos métodos (ver Figura 5.27), se observa que los resultados son muy similares, a excepción de algunas zonas concretas en las que hay variaciones relativas significativas pero que se corresponden con valores absolutos bajos.

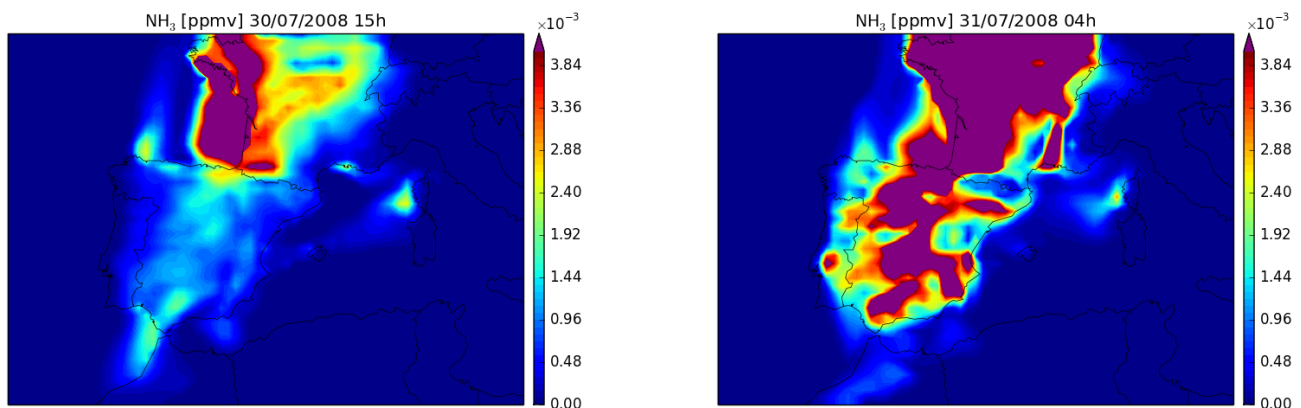


Figura 5.26.: Valores medios de NH_3 [ppmv] a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

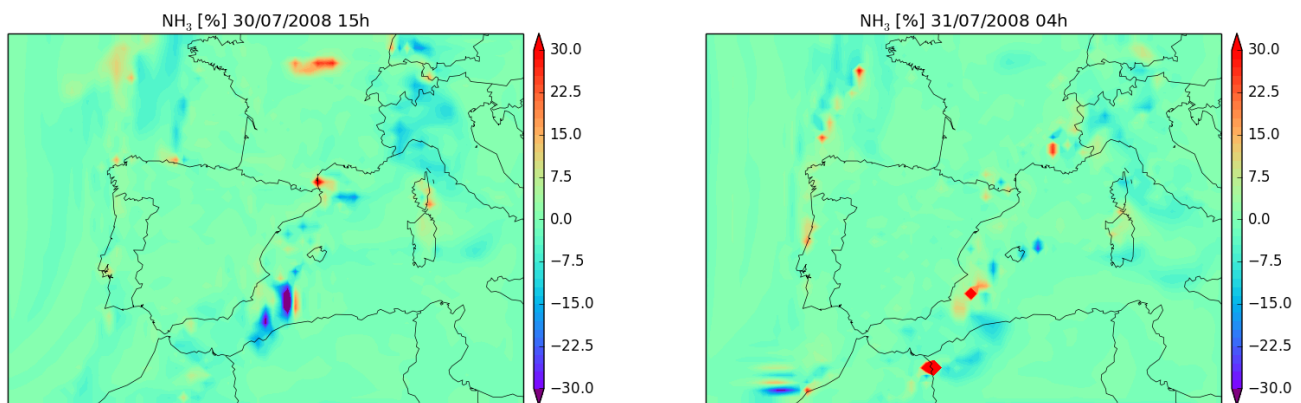


Figura 5.27.: Diferencia relativa de NH_3 entre la simulación con PDFs y sin PDFs a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

5.1.7. Dióxido de azufre

El dióxido de azufre es un contaminante atmosférico de origen antropogénico, donde su principal fuente emisora es la combustión de productos petrolíferos y carbón. Durante las horas y días siguientes, el SO_2 se oxida todavía más, convirtiéndose en sulfato y ácido sulfúrico suspendidos en pequeñas partículas que se eliminan del aire mediante precipitación y/o deposición seca. Esta

deposición de azufre es, junto con la deposición similar de nitrógeno procedente de las emisiones de NO_x y NH_3 , la causa de la acidificación de los ecosistemas. En España sus emisiones se concentran en Galicia y Aragón, al estar situadas en estas Comunidades importantes instalaciones productoras de electricidad que usan combustibles de baja calidad (ver Figura 5.28).

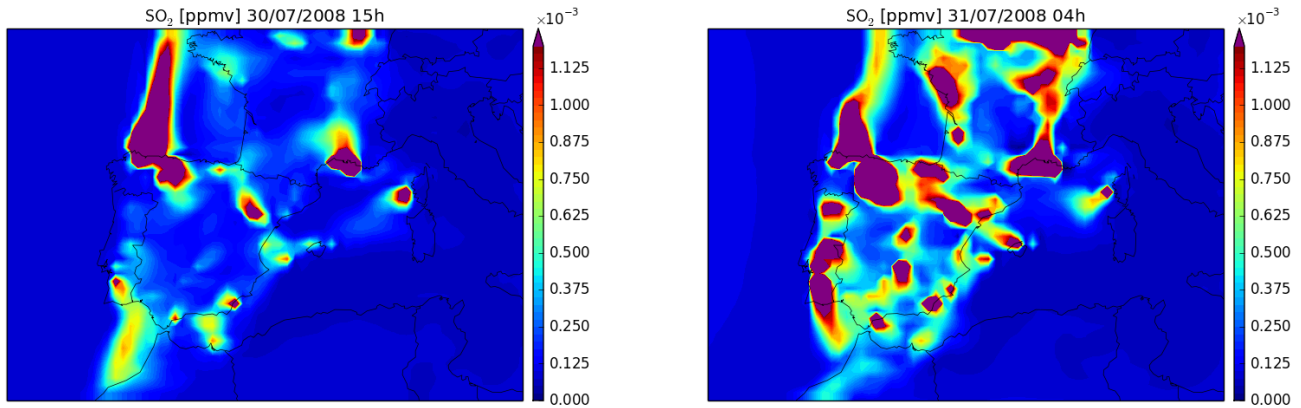


Figura 5.28.: Valores medios de SO_2 [ppmv] a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

La Figura 5.29 muestra la diferencia entre los dos métodos planteados. En general los resultados son muy similares.

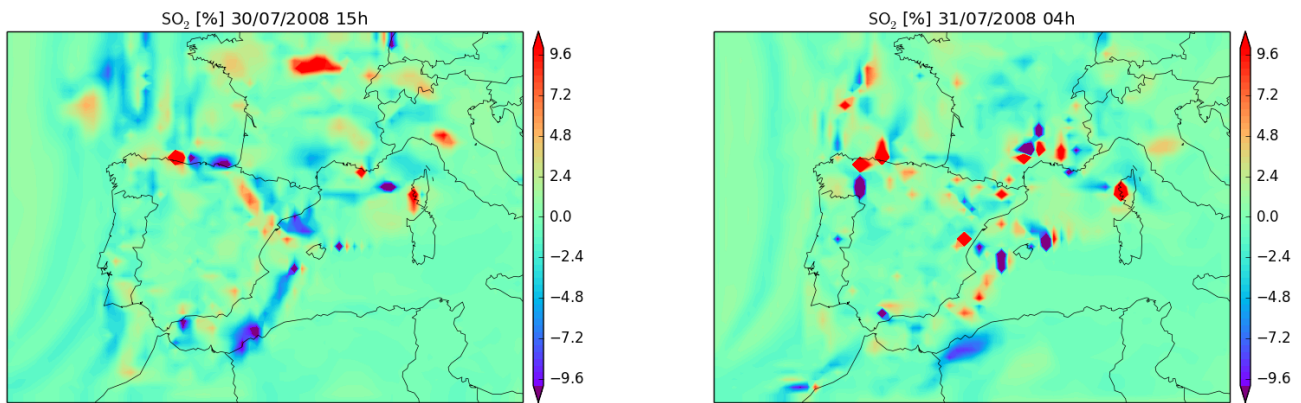


Figura 5.29.: Diferencia relativa en los valores medios de SO_2 entre la simulación con PDFs y sin PDFs a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

Para el dominio 2 las mayores niveles se dan en la costa Tarraconense y en el valle del Ebro, zonas donde las emisiones de SO_2 de origen antropogénico son altas. En cuanto a las diferencias se observan valores muy similares entre ambos métodos, llegando a diferencias entorno al 10 %. Sobre la zona del Mediterráneo y el Cantábrico aparecen mayores diferencias, siendo estas despreciables al tratarse de zonas de baja concentración. Donde sí es más apreciable el efecto de las PDFs es en la zona de la cuenca del Ebro.

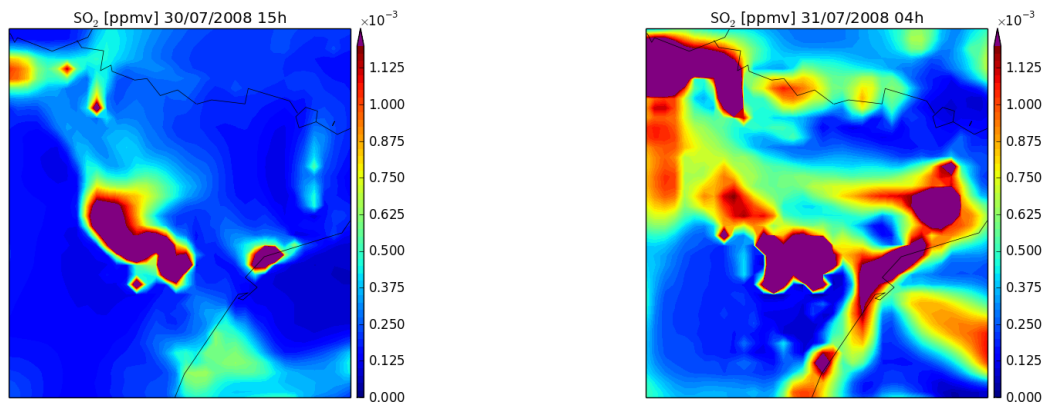


Figura 5.30.: Valores medios de SO_2 [ppmv] a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 2.

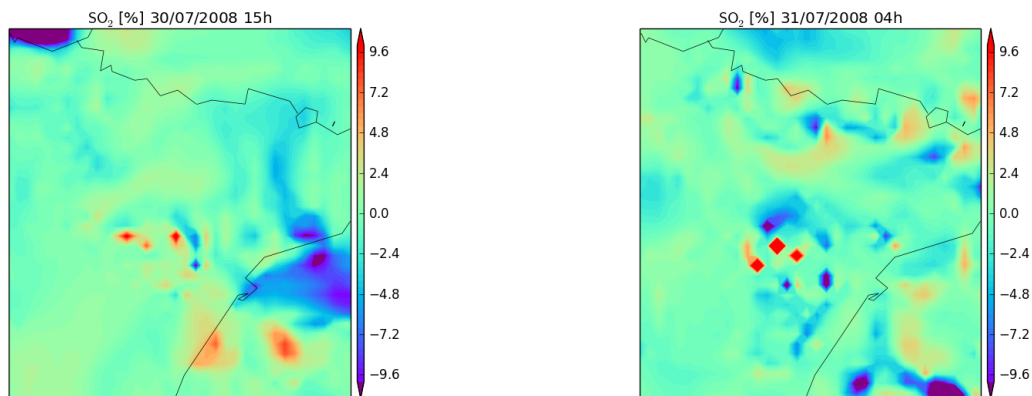


Figura 5.31.: Diferencia relativa en los valores medios de SO_2 entre la simulación con PDFs y sin PDFs a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 2.

El SO_2 reacciona con el radical HO donde, tras una serie de reacciones rápidas se convierte en ácido sulfúrico. Al haber menor concentración del radical HO por la noche, el SO_2 no se reduce a ácido, por lo que su concentración es mayor, como puede observarse en el dominio 4 (Figura 5.32). Las diferencias entre ambos métodos son despreciables.

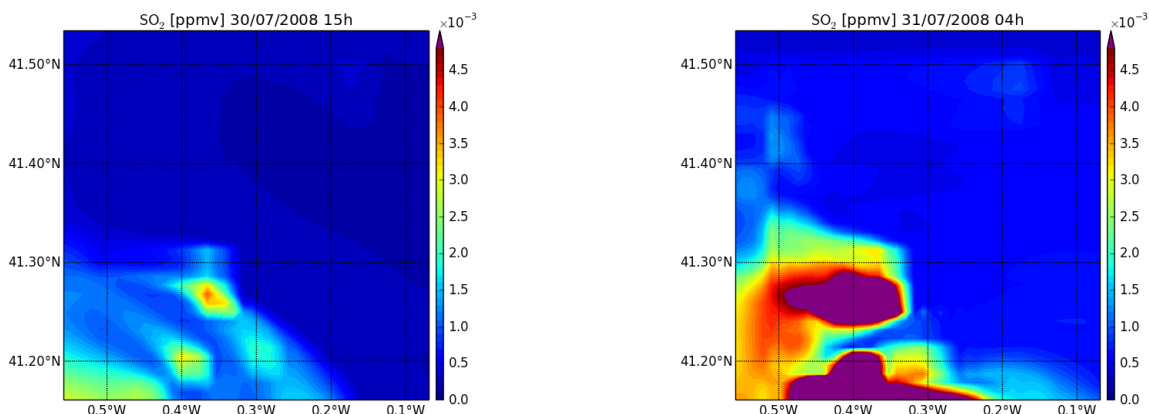


Figura 5.32.: Valores medios de SO_2 [ppmv] a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 4.

5.2. Comparación con datos reales

Se han comparado los resultados obtenidos por la simulación con datos experimentales, obtenidos por el Gobierno de Aragón. Las estaciones de medida seleccionadas para comparar los valores obtenidos de la simulación están descritas en el Cuadro 5.6. Se incluyen las coordenadas de la celda perteneciente al dominio 4 a la que corresponde la estación de medida (Latitud y Longitud del nodo).

Los resultados muestran la evolución de distintos contaminantes a lo largo del día 30 de Junio de 2008. Estas gráficas contienen el resultados de las dos simulaciones realizadas (WRF-Chem y WRF-Chem-PDF). Se representa la banda que cubre el 66 % de probabilidad en torno a la media. Para calcular esta banda, se elimina el tercio de las partículas con valores más extremos. Los límites de la banda del 66 % quedan entonces representados por los valores más extremos (positivo y negativo) de las partículas restantes. Aunque el error estadístico de este método puede ser grande, en este estudio los resultados muestran un buen comportamiento. Esto se puede comprobar en el presente caso porque las PDFs son muy próximas a Gaussianas, cuya banda del 66 % corresponde a $media - 0.954\sigma$, $media + 0.954\sigma$ (ver Figura 5.33).

Estación	Latitud	Longitud	Latitud nodo	Longitud nodo
Escatrón (Nuclear)	41.27	-0.2188	41.28	-0.2224
Global 3	41.22	-0.0311	41.24	-0.0311
Sástago	41.32	-0.3633	41.32	-0.366
Bujaraloz	41.50	-0.1508	41.50	-0.1509

Cuadro 5.6.: Estaciones de medida (<http://www.aragonaire.es>).

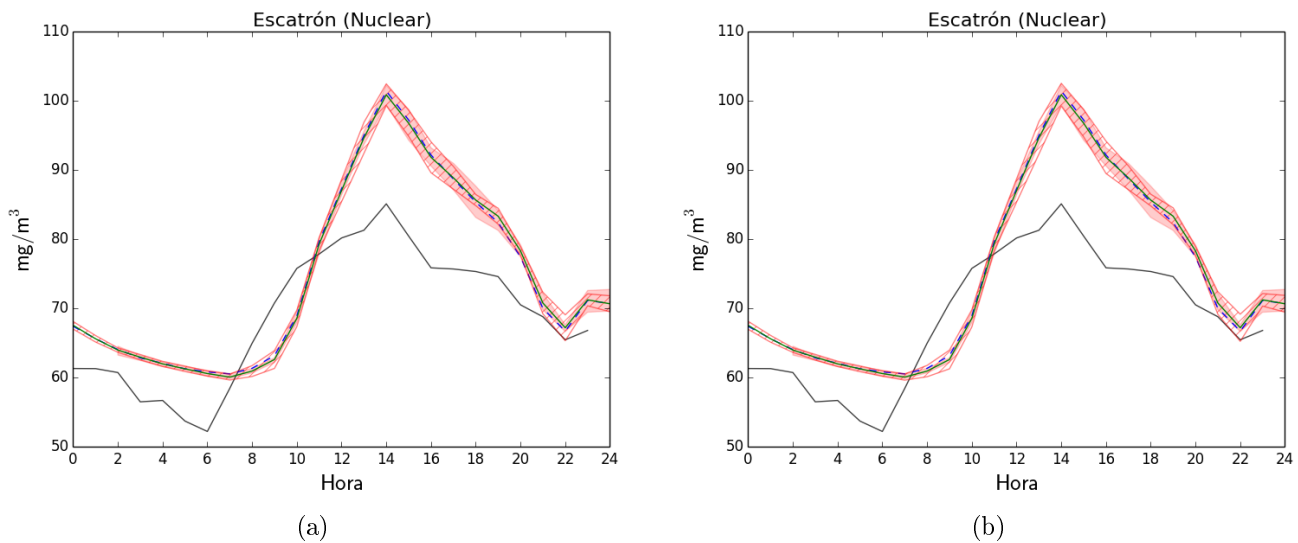


Figura 5.33.: Comparativa entre los valores de ozono medidos en cada estación (—) (Fuente: Gobierno de Aragón) con las simulaciones WRF-Chem (- -) y con WRF-Chem-PDF (—). Para el caso con PDFs también está representado la banda que incluye la media $\pm 0.954\sigma$ (■) (caso a), y la banda que incluye la media $\pm\sigma$ (■) (caso b) y la banda que representa el 66 % de probabilidad de que ocurran esos valores (▨).

5.2.1. Ozono

Los valores obtenidos de ozono por ambos métodos son iguales. La Figura 5.34 muestra información estadística. La caja indica el la banda del 50 % de probabilidad en torno a la media, y las líneas horizontales al principio y final de la línea vertical los valores máximos y mínimos de las PDFs. El círculo indica el valor medio y la línea roja la mediana, es decir, el valor de la posición central de las PDFs.

Como puede verse en la Figura 5.35 apenas hay diferencia entre los dos métodos numéricos. En ambos casos la tendencia es la misma comparada con los valores observados, alcanzando el máximo a la misma hora. Los valores calculados son mayores que los medidos, a excepción de un rango entre la 7 y las 10 de la mañana, donde los valores reales son superiores a la media de la simulación, pero incluidos dentro del rango de posibles valores máximos y mínimos. La Figura 5.33b muestra como sería el comportamiento si fuera perfectamente gaussiano, y se puede comprobar que coincide bastante bien con el caso en el que se incluya el resultado de 2/3 de las PDFs. Como esto ocurre en todos los casos estudiados, en los demás contaminantes únicamente se va a representar la banda del 66 % corresponde a $media - 0.954\sigma$, $media + 0.954\sigma$.

En general el modelo reproduce la tendencia de los datos reales, como puede verse en la Figura 5.35. En dos de las estaciones (Global 3 y Sástago) los valores eran menores, en Escatrón nuclear eran superiores y en Bujaraloz eran muy similares. En todos casos hay un pico inferior a primeras horas de la mañana que los resultados de la simulación no recogen.

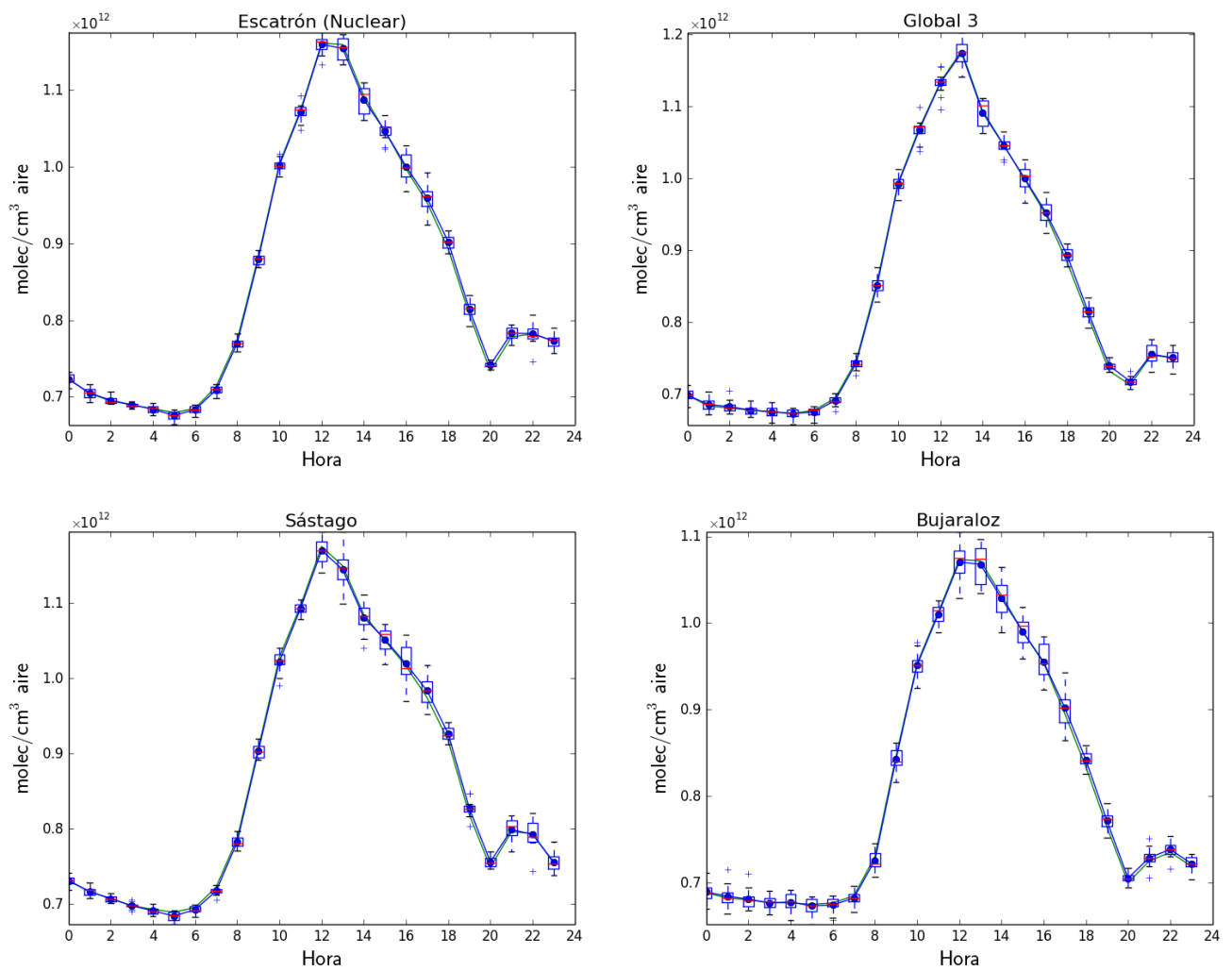


Figura 5.34.: Comparativa de la concentración de ozono utilizando entre WRF (verde) y WRF-PDF (azul).

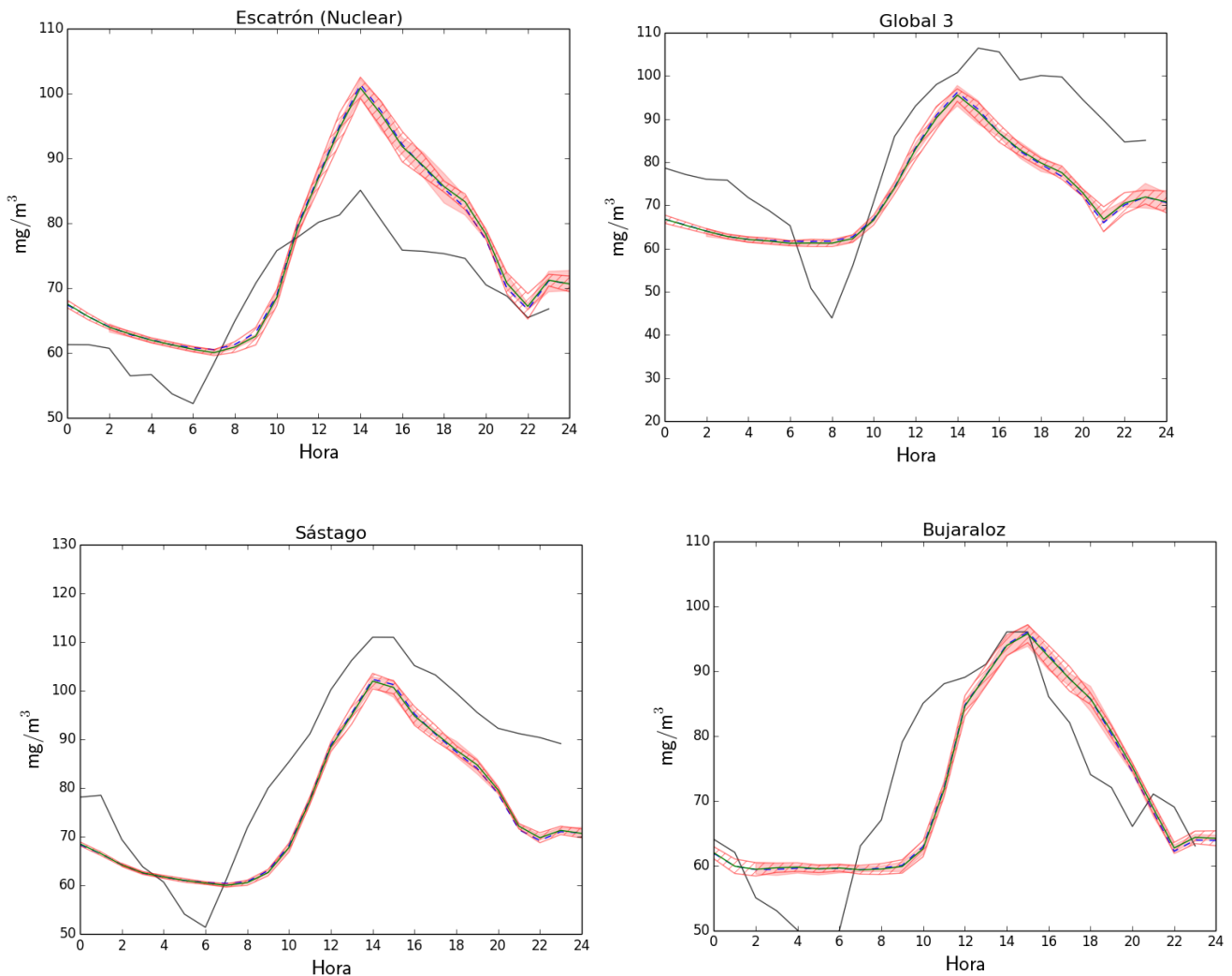


Figura 5.35.: Comparativa entre los valores de ozono medidos en cada estación (—) (Fuente: Gobierno de Aragón) con las simulaciones WRF-Chem (- -) y con WRF-Chem-PDF (—). Para el caso con PDFs también está representado la banda que incluye la media $\pm 0.954\sigma$ (■), y la banda que representa el 66 % de probabilidad de que ocurran esos valores (▨).

Por tanto, el uso de PDFs para el ozono apenas modifica la media obtenida, ya que aunque hay varianza en el sistema esta se comporta de forma muy simétrica, haciendo que el uso de las PDFs para encontrar resultados medios más cercanos a la realidad no merezca la pena. Sin embargo, cabe destacar la información estadística obtenida, donde se pueden calcular todos los momentos, información que para la simulación sin PDFs no se tiene.

5.2.2. Óxidos de Nitrógeno

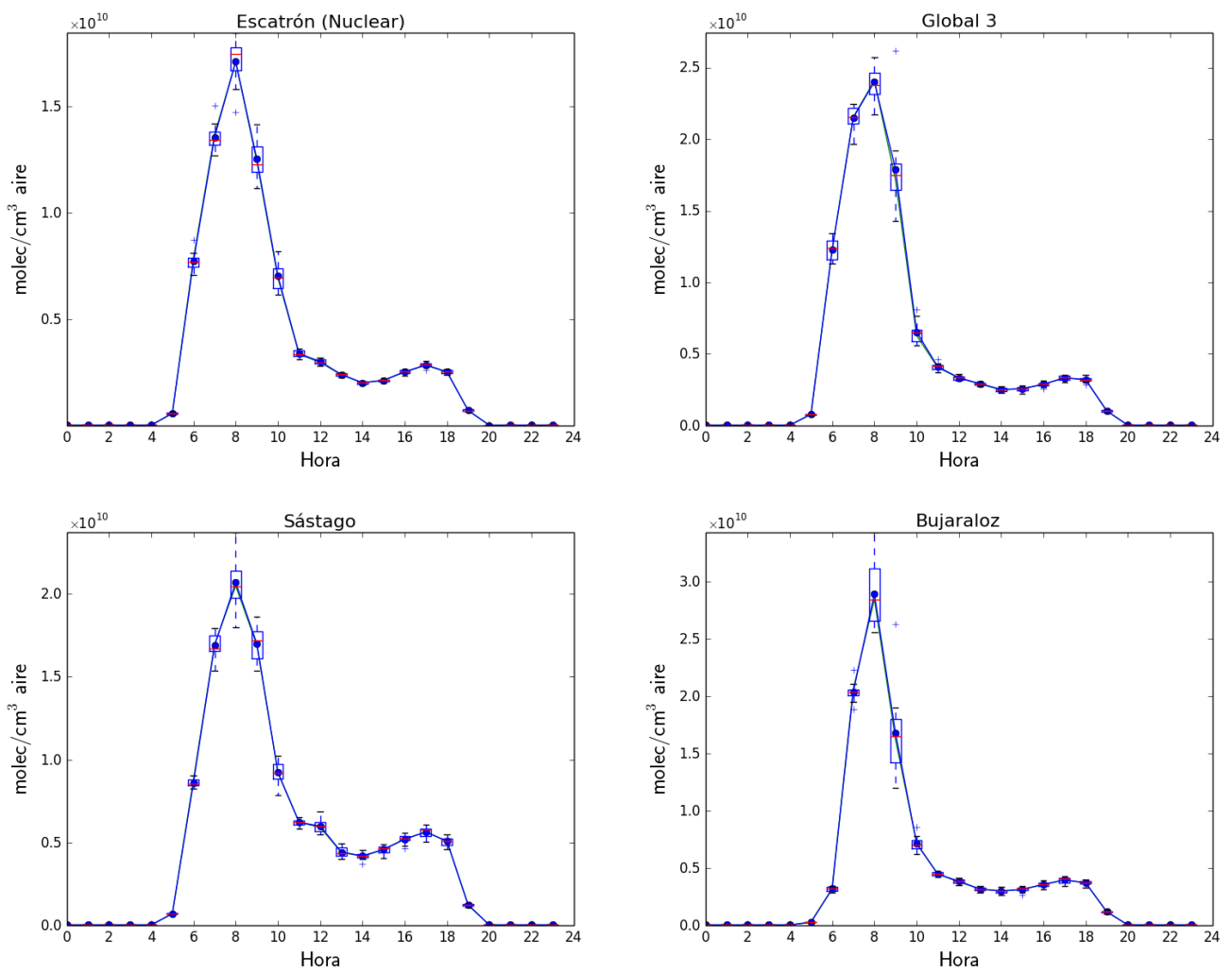


Figura 5.36.: Comparativa de la concentración de NO utilizando entre WRF (verde) y WRF-PDF (azul).

Los valores obtenidos en ambos métodos son bastante similares (Figuras 5.36 y 5.37).

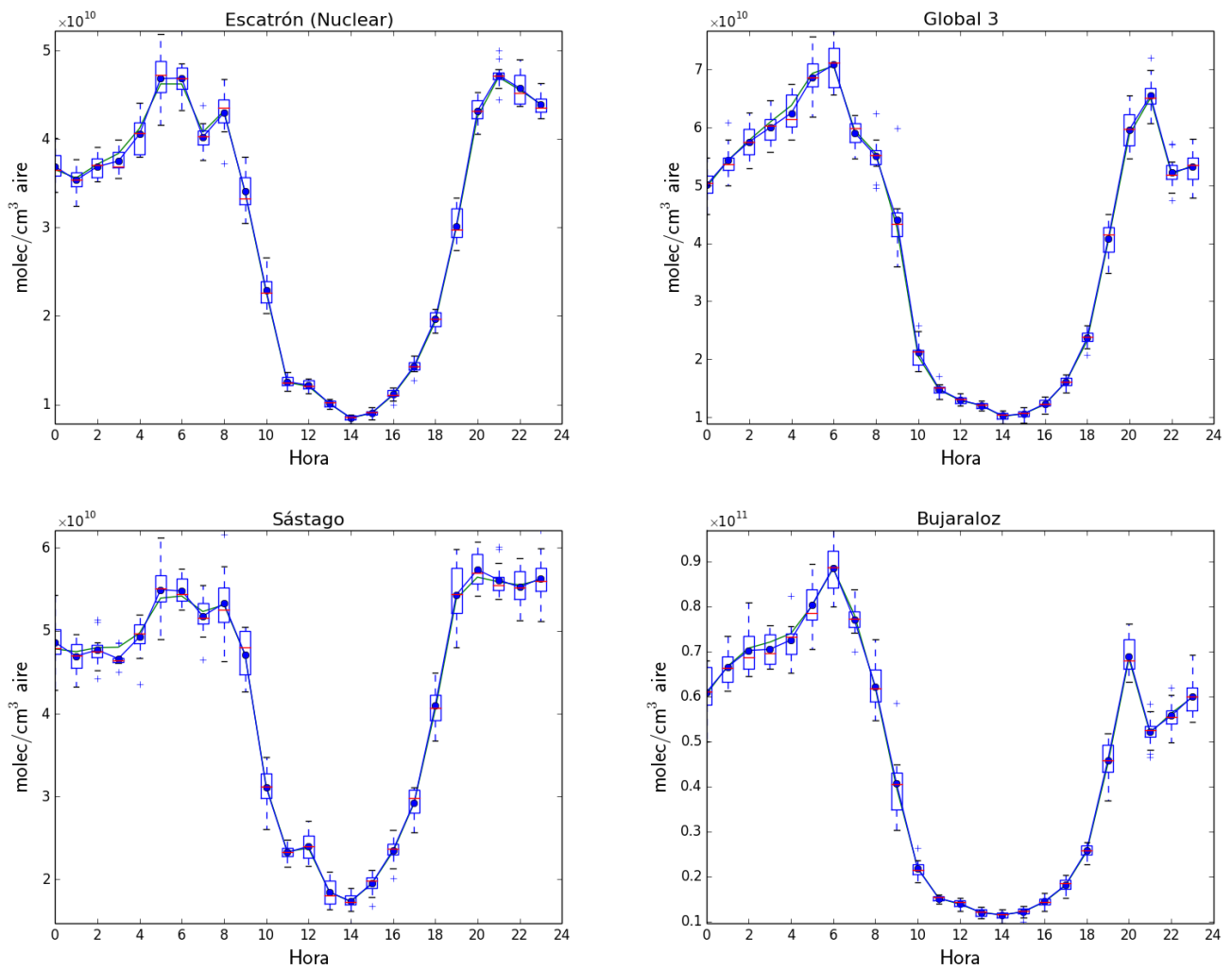


Figura 5.37.: Comparativa de la concentración de NO₂ utilizando entre WRF (verde) y WRF-PDF (azul).

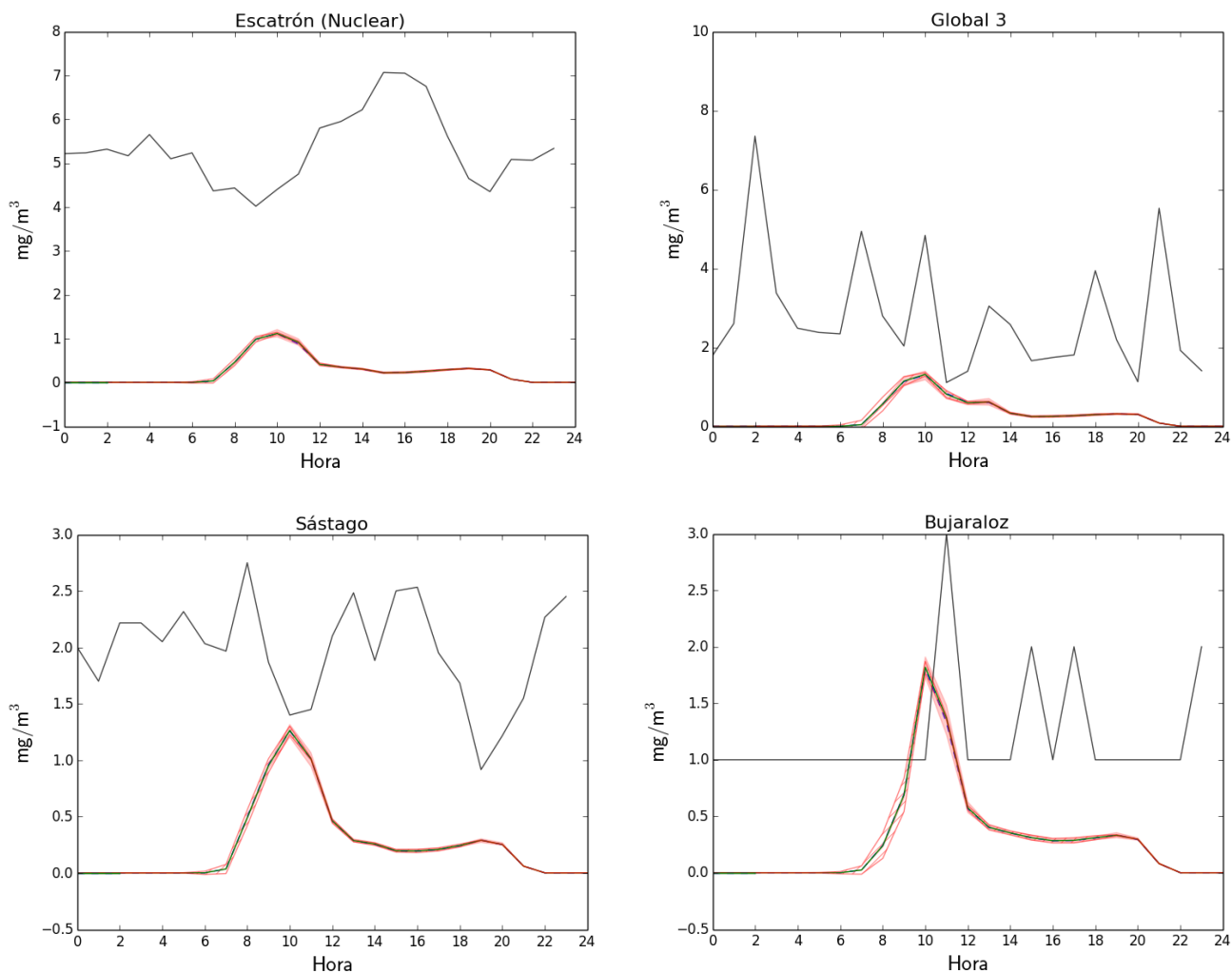


Figura 5.38.: Comparativa entre los valores de NO medidos en cada estación (—) (Fuente: Gobierno de Aragón) con las simulaciones WRF-Chem (- -) y con WRF-Chem-PDF (—). Para el caso con PDFs también está representado la banda que incluye la media $\pm 0.954\sigma$ (■), y la banda que representa el 66% de probabilidad de que ocurran esos valores (▨).

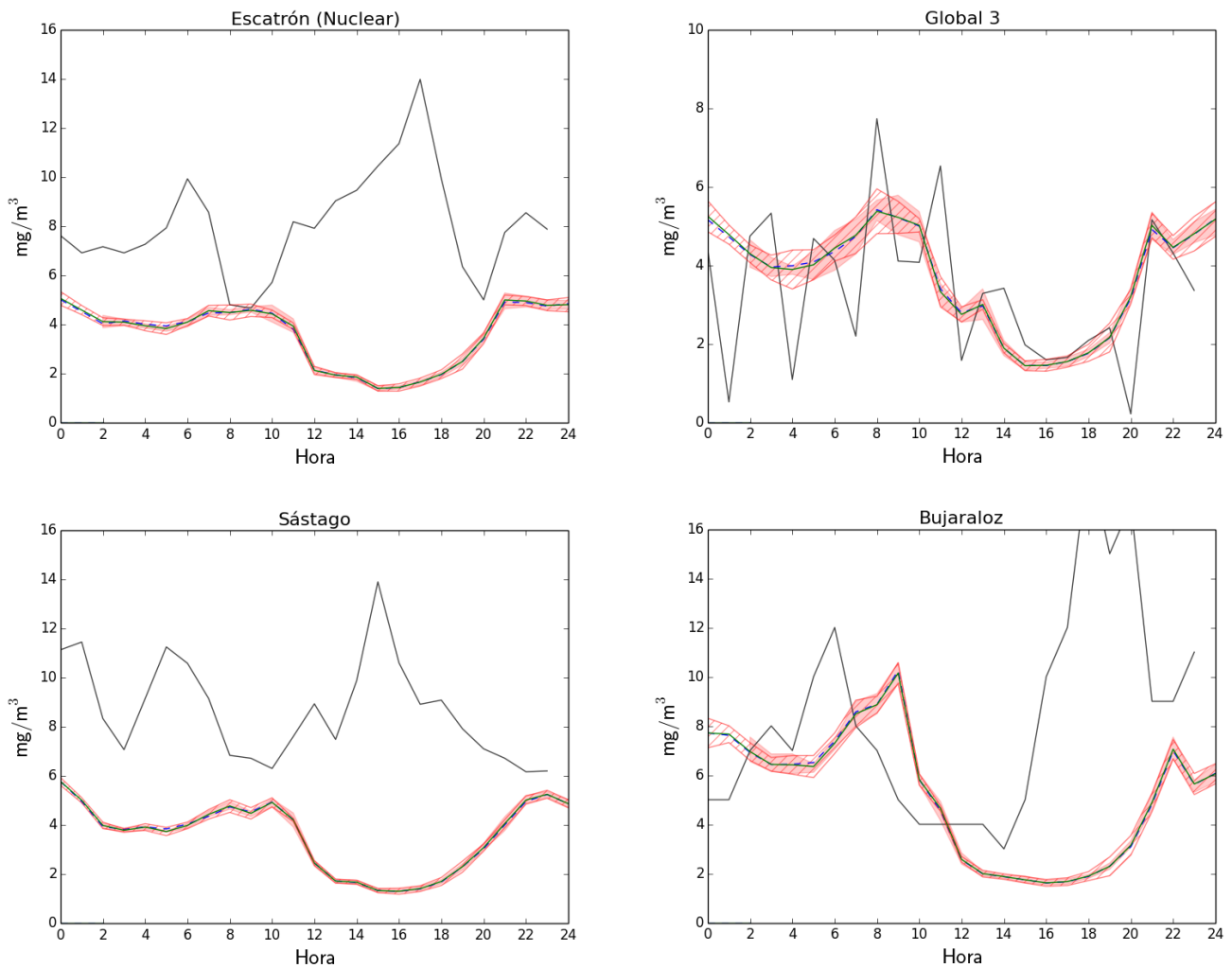


Figura 5.39.: Comparativa entre los valores de NO_2 medidos en cada estación (—) (Fuente: Gobierno de Aragón) con las simulaciones WRF-Chem (- -) y con WRF-Chem-PDF (—). Para el caso con PDFs también está representado la banda que incluye la media $\pm 0.954\sigma$ (■), y la banda que representa el 66 % de probabilidad de que ocurran esos valores (▨).

Los resultados obtenidos en todas las estaciones eran menores que los medidos y no reproducen la tendencia, a excepción de Global 3. Las diferencias observadas, tanto para ozono como para óxidos de nitrógeno, serían coherentes con una tasa de actividad superior a la estimada, como por ejemplo, con una puesta marcha de las centrales térmicas de la zona a primeras horas de la mañana,. Para el caso del NO en Bujaraloz , da la sensación de que el aparato de medida estaba saturado, de ahí que aparezca una línea horizontal muy marcada. Los picos también parecen algún tipo de anomalía en la medida, por lo que este dato no parece muy bueno.

5.2.3. Dióxido de Azufre

Al igual que para el resto de contaminantes, no hay diferencias entre usar un método u otro (ver Figura 5.40).

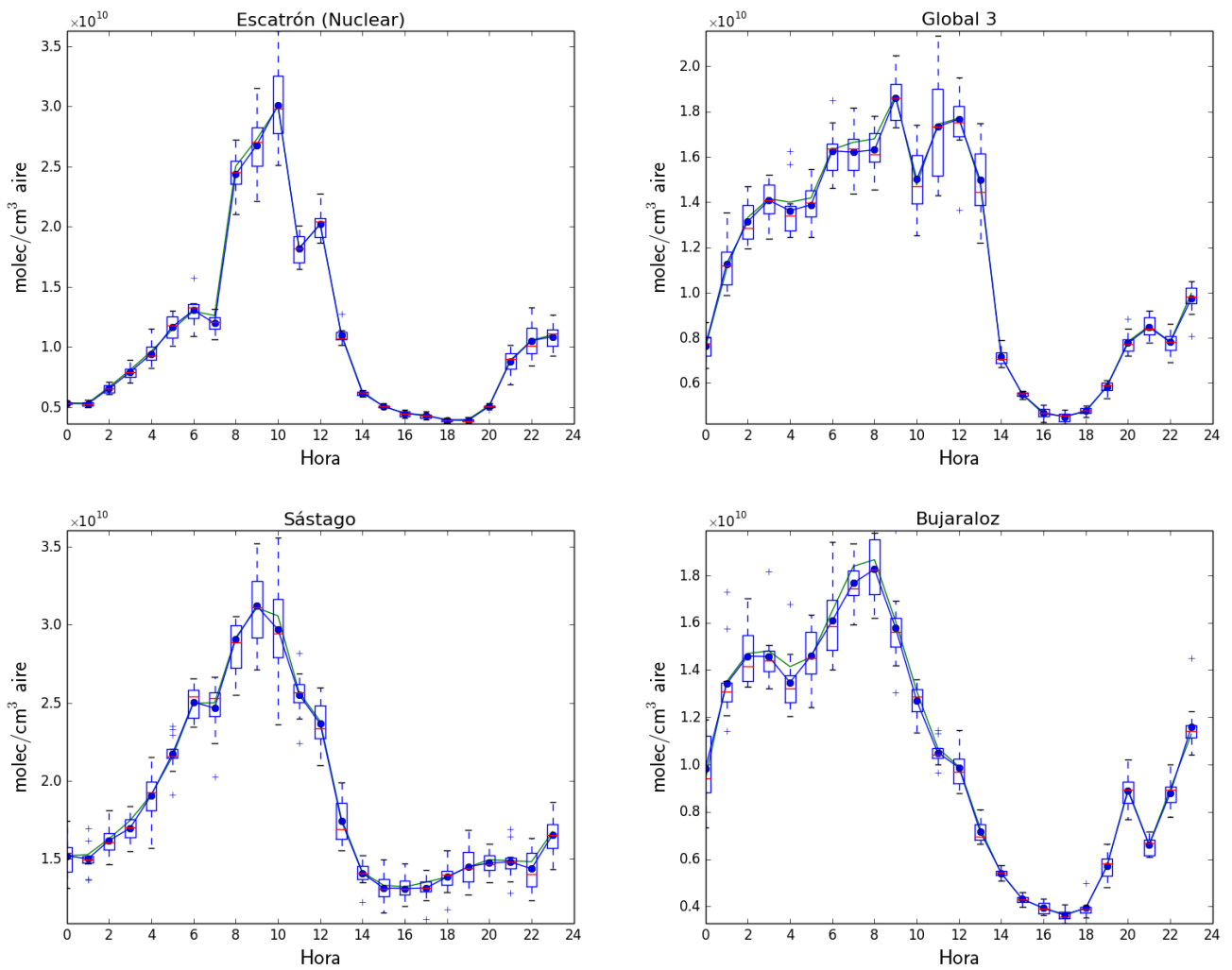


Figura 5.40.: Comparativa de la concentración de SO₂ utilizando entre WRF (verde) y WRF-PDF (azul).

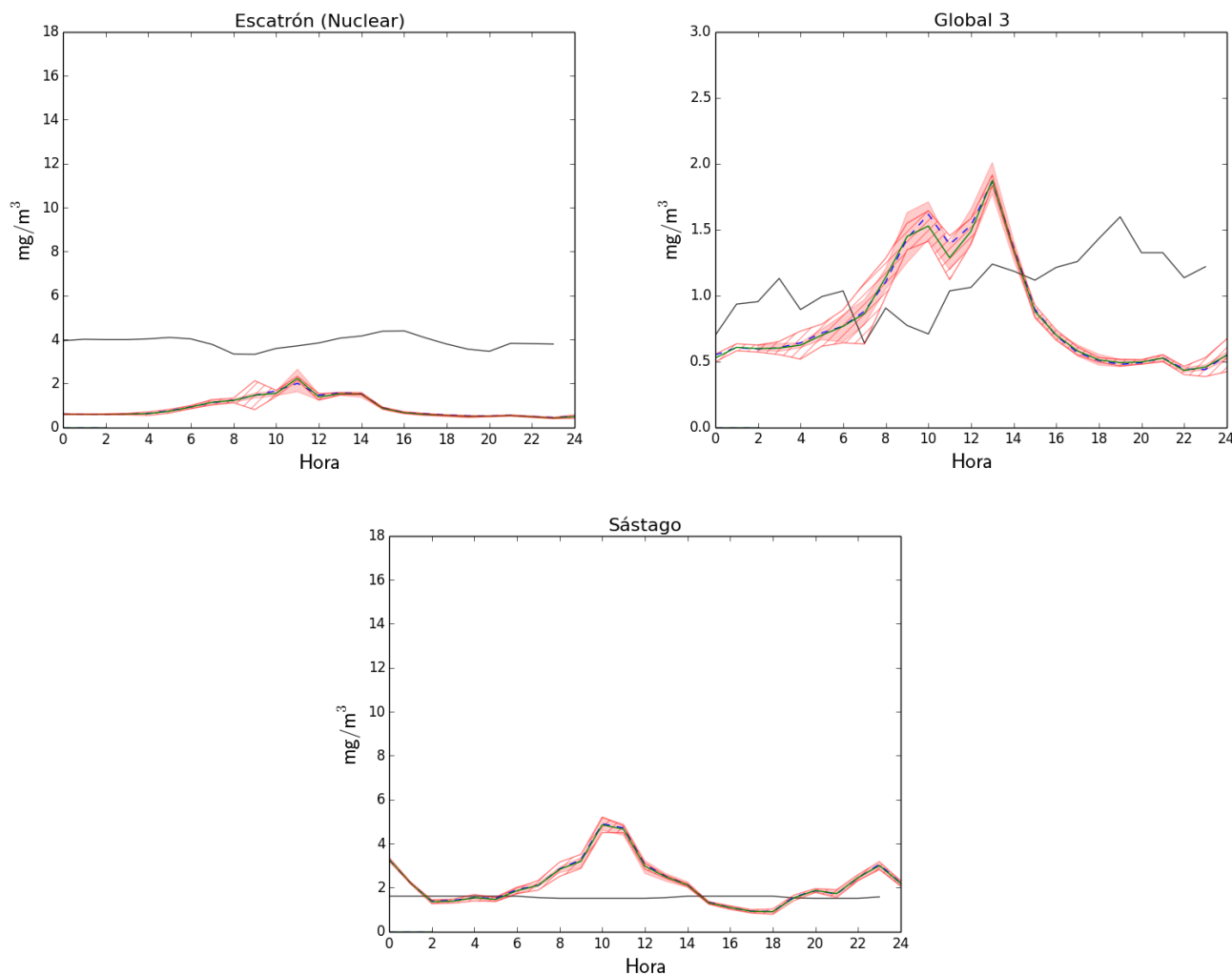


Figura 5.41.: Comparativa entre los valores de SO_2 medidos en cada estación (—) (Fuente: Gobierno de Aragón) con las simulaciones WRF-Chem (- -) y con WRF-Chem-PDF (—). Para el caso con PDFs también está representado la banda que incluye la media $\pm 0.954\sigma$ (), y la banda que representa el 66 % de probabilidad de que ocurran esos valores ().

En dos de las estaciones, Global 3 y Sástago, los niveles de SO_x del modelo son mayores entre las 6 y las 15h, siendo después inferiores. En cuanto a Global 3 podemos encontrar diferencias de hasta el doble entre los valores medidos y los calculados. En el caso de la estación nuclear los valores calculados son bastante menores. Una mejor estimación requeriría conocer la calidad de los carbones empleados en las centrales térmicas de la zona durante los días del episodio modelado.

5.3. Aplicación de distintos campos estocásticos

La simulación realizada con WRF-Chem-PDF se ha realizado utilizando 24 campos estocásticos. La misma simulación con la mitad de campos estocásticos para comprobar si el número de campos modifica sustancialmente los resultados. Hay que tener en cuenta que el aumento del

número de campos supone tener momentos estadísticos con mayor información pero también aumenta el tiempo de cálculo. Apenas se han observado diferencias significativas. En las Figuras 5.42 y 5.43 se ve el % de diferencia entre usar 12 o 24 PDFs para ozono y NO₂ para el dominio padre global. También se observó, aunque no esta representado en ninguna gráfica, que conforme disminuye el dominio, disminuye el porcentaje de diferencia, obteniéndose diferencias casi nulas. Como estas diferencias son tan pequeñas no se han representado. Las diferencias observadas para el NO₂, aunque correspondientes a zonas con valores absolutos bajos, apuntan a que emplear sólo 12 PDFs supone trabajar con una muestra demasiado pobre de la estadística del proceso.

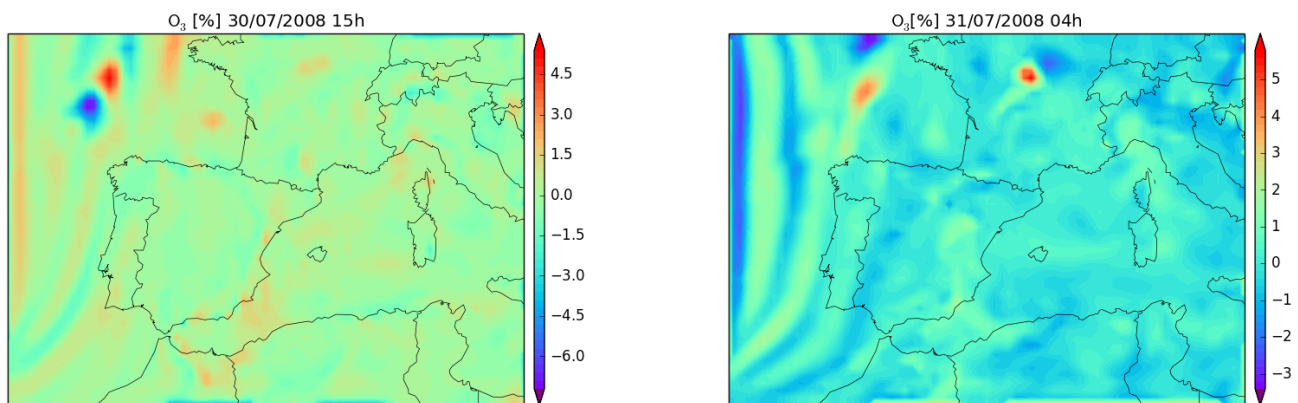


Figura 5.42.: Diferencia en los valores medios de O₃ utilizando 12 y 24 PDFs a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

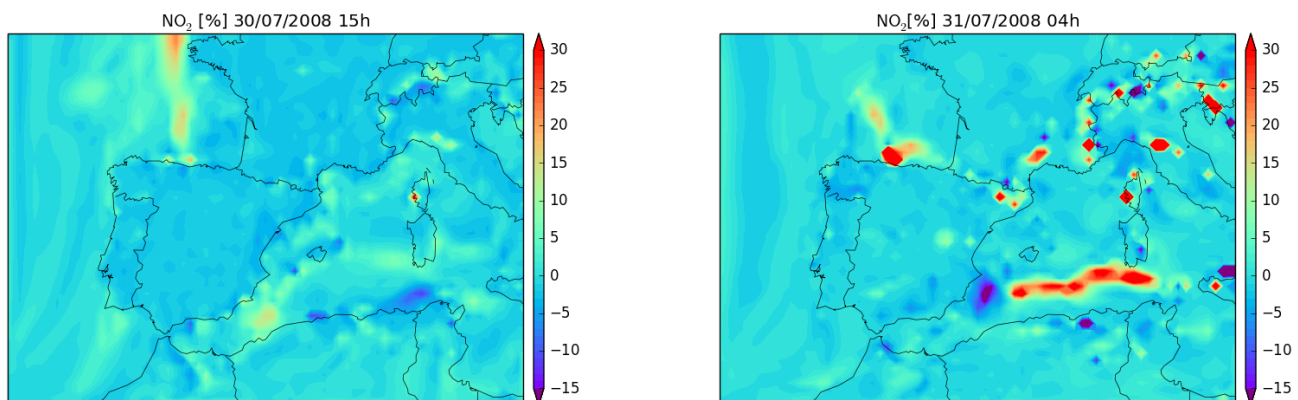


Figura 5.43.: Diferencia en los valores medios de NO₂ utilizando 12 y 24 PDFs a las 15h del día 30 y a las 04h del día 31 de Julio de 2008 para el dominio 1.

CAPÍTULO 6

Conclusiones y trabajo futuro

En este trabajo se ha modificado un modelo numérico de predicción meteorológica para incluir el uso de campos estocásticos. Esta modificación en el programa permite obtener resultados con información estadística, no disponible en la versión original de WRF-Chem. Se han comparado ambos modelos, es decir, WRF-Chem original y WRF-Chem-PDF y se ha encontrado que el uso de campos estocásticos puede llegar a tener un impacto significativo cuando las varianzas son elevadas, como en el caso de dominios grandes.

Las emisiones son una de las condiciones de contorno más importantes de WRF-Chem. La metodología seguida para obtener las emisiones de origen antropogénico se ha mostrado en el Capítulo 2. Resulta esencial tener una base de datos de emisiones lo más precisa posible por lo que se realizó un estudio espacial y temporal de estas emisiones de origen antropogénico, incluyendo el efecto de 105 empresas generadoras de energía, cuyas emisiones puntuales son importantes. Hay que tener en cuenta que no se ha dispuesto de información más precisa sobre las horas o la potencia de funcionamiento de dichas empresas durante el periodo considerado, sino que se tomaron los valores anuales de emisiones admitidos por la administración.

Además, la distribución según mes, día y hora se hizo de acuerdo a estimaciones basadas en los resultados del proyecto POET[29] para todos los tipos de emisiones sin disponer de datos exactos sobre el periodo estudiado. Tanto el estudio espacial como el temporal de las emisiones resultó muy laborioso, debido a las diferentes fuentes de emisión y a la gran variabilidad de las mismas en función de las condiciones climáticas. Se obtuvo un mapa de las emisiones a escala de 100 metros en función del día del año, e incluso, se ha realizado una estimación horaria, lo que ha permitido introducir el efecto de la discriminación horaria de las simulaciones en las emisiones, con la salvedad previamente mencionada. Cabe destacar que se ha creado un mapa de emisiones de contaminantes provenientes del tráfico rodado, obteniéndose un mapa de emisiones lineal en las carreteras.

El procedimiento desarrollado para la inclusión de campos estocásticos en WRF se ha explicado en el Capítulo 3. Para dicho propósito se siguió la formulación propuesta por Valiño [49]. Para resolver las ecuaciones estocásticas en derivadas parciales, se utilizó un método de tipo Runge-Kutta de tercer orden propuesto por Debrabant [8]. Es la primera vez que un método de estas características es utilizado para resolver una ecuación estocástica de campos meteorológicos.

Las variables meteorológicas del día de estudio, así como los parámetros geográficos y físicos

escogidos necesarios para realizar las simulaciones con WRF-Chem han sido detalladas en el Capítulo 4. Los resultados obtenidos tras realizar las simulaciones con WRF-Chem y WRF-Chem-PDF y su comparativa con datos reales obtenidos en estaciones de medida han sido detallados en el Capítulo 5.

6.1. Conclusiones generales

La principal razón de este estudio era comprobar cómo afectaba el uso de campos estocásticos a la predicción de episodios de ozono así como disponer de información estadística sobre las mismas. Para zonas localizadas, los resultados obtenidos de ozono son muy cercanos a valores reales, pero el uso de PDFs no parece mejorar estos valores, en comparación con el modelo WRF-Chem. Sin embargo, conforme aumenta el tamaño de malla, las concentraciones de ozono sí se ven afectadas por el uso de PDFs. Parece razonable pensar que el uso de campos estocásticos mejoraría los resultados en simulaciones a escala global, con la ventaja de tener información más completa al tener los distintos momentos estadísticos. Esto es debido a que al tratarse de celdas más grandes, la varianza asociada a la celda también es mayor. Conforme disminuye la malla, las varianzas asociadas a las emisiones es menor y hay un menor rango de escalas no resueltas que necesiten modelización. Esto hace que los valores que toman los campos estocásticos sean más cercanos a la media, siendo esta más parecida a los valores calculados con el modelo original WRF-Chem. Hay que tener en cuenta el coste computacional asociado al uso de varios campos estocásticos. Tiene más sentido utilizarlos conforme aumenta la escala espacial (y disminuye la resolución) del caso de estudio.

El modelo meteorológico estudiado permite conocer la concentración y evolución de otros contaminantes. El uso de campos estocásticos modifica los valores medios entre un 5 y un 10 %.

Al tratarse la zona de estudio de una región con centrales térmicas, es interesante ver que pasa con los óxidos de azufre. Para el SO_x apenas se observan diferencias en los valores medios entre un método u otro, a excepción de algún punto, cercano a la fuente de emisión, donde pueden alcanzarse valores con diferencias entorno al 10 %. En la comparación con datos reales, una vez más se podría haber realizado una mejor estimación si se dispusiera de información de la calidad de los carbones empleados en las centrales térmicas de la zona durante los días del episodio modelado.

6.2. Trabajo futuro

El trabajo realizado en esta tesis permite abrir varias líneas de investigación de interés significativo. Algunas posibilidades de trabajo futuro se detallan a continuación:

1. Mejor estudio de emisiones de área. El programa WRF es muy sensible a las emisiones de entrada. Cuanto mejor sean sus estimaciones, mejores serán los resultados. Para la realización de este trabajo se ha realizado un estudio detallado de las emisiones de Aragón, donde para cada localidad se tiene distribuidas las emisiones por su fuente de emisión. Debido a las limitaciones temporales en el desarrollo de la tesis, no se han incluido estas emisiones en WRF.
2. Mejor estudio de emisiones puntuales. Los valores de emisiones puntuales que se tienen son los publicados por el PRTR, donde únicamente se conoce el valor anual de algunos

de los contaminantes necesarios para el programar. Tener un mejor conocimiento de estos contaminantes mejoraría los resultados, sobre todo en zonas cercanas a una fuente puntual.

3. Realizar un estudio de cómo varían los resultados al modificar cualitativamente las emisiones puntuales. De esta forma se podría conocer mejor que sucedería en las zonas cercanas a la fuente de emisión si, por ejemplo, se redujeran a la mitad las emisiones de NO_x . Estos estudios resultan muy adecuados para la aplicación de políticas de reducción de contaminantes.
4. Realizar este mismo estudio en diferentes localizaciones. Este estudio se ha realizado en una zona cercana a una central térmica, pero resultaría interesante realizarlo en una zona urbana.
5. Realizar este mismo estudio bajo otras condiciones meteorológicas. Un día nublado o con mayor humedad variará las reacciones atmosféricas y, por tanto, la concentración de los contaminantes.
6. Un mejor estudio de la varianza inicial. Se ha supuesto una varianza inicial constante para cada dominio y contaminante, debido principalmente a la falta de información sobre el comportamiento de la varianza para distintos contaminantes y con distintos tamaños de celda.
7. Aplicar este estudio para un modelo químico que contemple la presencia de aerosoles. El modelo químico elegido era el más simple y no contemplaba la presencia de aerosoles, compuesto muy importante para los cálculos de radiación solar, y que pueden afectar a las reacciones fotoquímicas. En este sentido destaca el esquema RACM, disponible en WRF-Chem.
8. Considerar simulaciones climatológicas a baja resolución espacial y baja duración temporal, conveniente para modelos globales y en las que el uso de PDFs debe suponer mejoras significativas.

Bibliografia

- [1] MCM Alvim-Ferraz, SIV Sousa, MC Pereira, and FG Martins. Contribution of anthropogenic pollutants to the increase of tropospheric ozone levels in the oporto metropolitan area, portugal since the 19th century. *Environmental Pollution*, 140(3):516–524, 2006.
- [2] S.M. Bernard, J.M. Samet, A. Grambsch, K.L. Ebi, and I. Romieu. The potential impacts of climate variability and change on air pollution-related health effects in the united states. *Environmental Health Perspectives*, 109(Suppl 2):199, 2001.
- [3] Rafael Borge, Vassil Alexandrov, Juan José del Vas, Julio Lumbreras, and Encarnacion Rodríguez. A comprehensive sensitivity analysis of the wrf model for air quality applications over the iberian peninsula. *Atmospheric Environment*, 42(37):8560–8574, 2008.
- [4] M Cassiani, JF Vinuesa, S Galmarini, and B Denby. Stochastic fields method for sub-grid scale emission heterogeneity in mesoscale atmospheric dispersion models. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(1):267–277, 2010.
- [5] Julius S Chang. *The regional acid deposition model and engineering model*. National Acid Precipitation Assessment Program, Office of the Director, 1991.
- [6] Margarida C Coelho, Tânia Fontes, Jorge M Bandeira, Sérgio R Pereira, Oxana Tchepel, Daniela Dias, Elisa Sá, Jorge H Amorim, and Carlos Borrego. Assessment of potential improvements on regional air quality modelling related with implementation of a detailed methodology for traffic emission estimation. *Science of the Total Environment*, 470:127–137, 2014.
- [7] European Commission et al. Directive 2008/50/ec of the european parliament and of the council of 21 may 2008 on ambient air quality and cleaner air for europe. *Official Journal of the European Union*, No. L, 152:1–44, 2008.
- [8] Kristian Debrabant. Runge-kutta methods for third order weak approximation of sdes with multidimensional additive noise. *BIT Numerical Mathematics*, 50(3):541–558, 2010.
- [9] DP Dee, SM Uppala, AJ Simmons, P Berrisford, P Poli, S Kobayashi, U Andrae, MA Balmaseda, G Balsamo, P Bauer, et al. The era-interim reanalysis: Configuration and performance of the data assimilation system. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 137(656):553–597, 2011.

- [10] Adam Dingwell and Anna Rutgersson. Estimating volcanic ash hazard in european airspace. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 286:55–66, 2014.
- [11] Cesar Dopazo. Probability density function approach for a turbulent axisymmetric heated jet. centerline evolution. *Physics of Fluids*, 18(4):397, 1975.
- [12] César Dopazo and Edward E OBRIEN. Functional formulation of nonisothermal turbulent reactive flows. *Physics of Fluids*, 17(11):1968, 1974.
- [13] Paul N Edwards. *A vast machine: Computer models, climate data, and the politics of global warming*. Mit Press, 2010.
- [14] V Eswaran and SB Pope. Direct numerical simulations of the turbulent mixing of a passive scalar. *Physics of Fluids (1958-1988)*, 31(3):506–520, 1988.
- [15] MI Fernández-Fernández, MC Gallego, JA García, and FJ Acero. A study of surface ozone variability over the iberian peninsula during the last fifty years. *Atmospheric Environment*, 45(11):1946–1959, 2011.
- [16] J. Fuhrer and F. Booker. Ecological issues related to ozone: agricultural issues. 2003.
- [17] CW Gardiner. Handbook of stochastic methods for physics, chemistry and the natural sciences. *Springer series in synergetics*, 13:149–168, 1986.
- [18] G.A. Grell, S.E. Peckham, R. Schmitz, S.A. McKeen, G. Frost, W.C. Skamarock, and B. Eder. Fully coupled online chemistry within the wrf model. *Atmospheric Environment*, 39(37):6957–6975, 2005.
- [19] Georg A Grell, Jimy Dudhia, David R Stauffer, et al. A description of the fifth-generation penn state/ncar mesoscale model (mm5). 1994.
- [20] Georg A Grell, Stefan Emeis, William R Stockwell, Thomas Schoenemeyer, Renate Forkel, John Michalakes, Richard Knoche, and Winfried Seidl. Application of a multiscale, coupled mm5/chemistry model to the complex terrain of the votalp valley campaign. *Atmospheric Environment*, 34(9):1435–1453, 2000.
- [21] MA Hernández-Ceballos, JA Adame, JP Bolívar, and BA De la Morena. A mesoscale simulation of coastal circulation in the guadaluquivir valley (southwestern iberian peninsula) using the wrf-arw model. *Atmospheric Research*, 124:1–20, 2013.
- [22] Klemens Hocke, Niklaus Kämpfer, Dietrich G Feist, Yasmine Calisesi, Jonathan H Jiang, and Simon Chabrillat. Temporal variance of lower mesospheric ozone over switzerland during winter 2000/2001. *Geophysical research letters*, 33(9), 2006.
- [23] E Kallen. Hirlam documentation manual system 2.5. *The Swedish Meteorological and Hydrological Institute (Available from SMHI, S-60176 Norrköping, Sweden)*, 1996.
- [24] Peter E Kloeden and Eckhard Platen. *Numerical solution of stochastic differential equations*, volume 23. Springer Science & Business Media, 1992.

- [25] J Kukkonen, T Olsson, DM Schultz, A Baklanov, T Klein, AI Miranda, A Monteiro, M Hirtl, V Tarvainen, M Boy, et al. A review of operational, regional-scale, chemical weather forecasting models in europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(1):1–87, 2012.
- [26] Arnold L. *Stochastic differential equations: theory and applications*. John Wiley, New York, 1974.
- [27] J.I. Levy, T.J. Carrothers, J.T. Tuomisto, J.K. Hammitt, and J.S. Evans. Assessing the public health benefits of reduced ozone concentrations. *Environmental Health Perspectives*, 109(12):1215, 2001.
- [28] Radu Mustata, Luis Valiño, Carmen Jiménez, WP Jones, and S Bondi. A probability density function eulerian monte carlo field method for large eddy simulations: application to a turbulent piloted methane/air diffusion flame (sandia d). *Combustion and Flame*, 145(1):88–104, 2006.
- [29] J Olivier, J Peters, C Granier, G Petron, J Müller, and S Wallens. Present and future surface emissions of atmospheric compounds, poet report 2, eu project evk2-1999-00011. Technical report, Tech. rep., European Union, 2003.
- [30] S.V. Ollinger, J.D. Aber, and P.B. Reich. Predicting the effects of tropospheric ozone on forest productivity in the northeastern us. *Notes*, 1996.
- [31] World Health Organization et al. Who air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. global update 2005, summary of risk assessment. *Geneva: WHO*, 2006.
- [32] Steven Elbert Peckham, G Grell, S McKeen, M Barth, G Pfister, C Wiedinmyer, Jerome D Fast, William I Gustafson, RA Zaveri, RC Easter, et al. *WRF/Chem Version 3.2 User's Guide*. US Department of Commerce, National Oceanic and Atmospheric Administration, Oceanic and Atmospheric Research Laboratories, Global Systems Division, 2012.
- [33] RA Pielke, WR Cotton, RL e a1 Walko, Craig J Tremback, W A1 Lyons, LD Grasso, ME Nicholls, MD Moran, DA Wesley, TJ Lee, et al. A comprehensive meteorological modeling system rams. *Meteorology and Atmospheric Physics*, 49(1-4):69–91, 1992.
- [34] SB Pope. Pdf methods for turbulent reactive flows. *Progress in Energy and Combustion Science*, 11(2):119–192, 1985.
- [35] FJ Santos-Alamillos, D Pozo-Vázquez, JA Ruiz-Arias, V Lara-Fanego, and J Tovar-Pescador. A methodology for evaluating the spatial variability of wind energy resources: Application to assess the potential contribution of wind energy to baseload power. *Renewable Energy*, 69:147–156, 2014.
- [36] F. Scabba, D. Giuntini, A. Castagna, G. Soldatini, and A. Ranieri. Analysing the impact of ozone on biochemical and physiological variables in plant species belonging to natural ecosystems. *Environmental and experimental botany*, 57(1):89–97, 2006.
- [37] U. Schlink, O. Herbarth, M. Richter, S. Dorling, G. Nunnari, G. Cawley, and E. Pelikan. Statistical models to assess the health effects and to forecast ground-level ozone. *Environmental Modelling & Software*, 21(4):547–558, 2006.

- [38] GJ Schürmann, A Algieri, IM Hedgecock, G Manna, N Pirrone, and F Sprovieri. Modelling local and synoptic scale influences on ozone concentrations in a topographically complex region of southern italy. *Atmospheric Environment*, 43(29):4424–4434, 2009.
- [39] J.H. Seinfeld. Atmospheric chemistry and physics of air pollution. 1986.
- [40] John H Seinfeld and Spyros N Pandis. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, 2012.
- [41] Y Peter Sheng, Yanfeng Zhang, and Vladimir A Paramygin. Simulation of storm surge, wave, and coastal inundation in the northeastern gulf of mexico region during hurricane ivan in 2004. *Ocean Modelling*, 35(4):314–331, 2010.
- [42] William C Skamarock, Joseph B Klemp, Jimy Dudhia, David O Gill, Dale M Barker, Michael G Duda, Xiang-Yu Huang, Wei Wang, and W Wang. Powers., jg (2008): A description of the advanced research wrf version 3. Technical report, NCAR/TN-468+ STR, NCAR TECHNICAL NOTE, 88, 2008.
- [43] William C Skamarock and Morris L Weisman. The impact of positive-definite moisture transport on nwp precipitation forecasts. *Monthly Weather Review*, 137(1):488–494, 2009.
- [44] William R Stockwell, Frank Kirchner, Michael Kuhn, and Stephan Seefeld. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 102(D22):25847–25879, 1997.
- [45] Daniel Stone, Lisa K Whalley, and Dwayne E Heard. Tropospheric oh and ho₂ radicals: field measurements and model comparisons. *Chemical Society Reviews*, 41(19):6348–6404, 2012.
- [46] Roland B Stull. *An introduction to boundary layer meteorology*, volume 13. Springer Science & Business Media, 1988.
- [47] M Taghavi, S Cautenet, and J Arteta. Impact of a highly detailed emission inventory on modeling accuracy. *Atmospheric research*, 74(1):65–88, 2005.
- [48] X. Tie, F. Geng, L. Peng, W. Gao, and C. Zhao. Measurement and modeling of o₃ variability in shanghai, china: Application of the wrf-chem model. *Atmospheric Environment*, 43(28):4289–4302, 2009.
- [49] L. Valiño. A field monte carlo formulation for calculating the probability density function of a single scalar in a turbulent flow. *Flow, Turbulence and combustion*, 60(2):157–172, 1998.
- [50] J Vilà-Guerau de Arellano, S-W Kim, MC Barth, and EG Patton. Transport and chemical transformations influenced by shallow cumulus over land. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(12):3219–3231, 2005.
- [51] Wei Wang, Cindy Bruyere, Michael Duda, Jimy Dudhia, Dave Gill, HC Lin, J Michalakes, S Rizvi, X Zhang, JD Beezley, et al. Arw version 3 modeling system users guide. mesoscale & microscale meteorology division. *National Center for Atmospheric Research (July 2010)*, http://www.mmm.ucar.edu/wrf/users/docs/user_guide_V3/ARWUsersGuideV3.pdf, 2010.

-
- [52] X. Wang, W. Manning, Z. Feng, and Y. Zhu. Ground-level ozone in china: distribution and effects on crop yields. *Environmental Pollution*, 147(2):394–400, 2007.
- [53] Thomas T Warner. *Numerical weather and climate prediction*, volume 526. Cambridge University Press, 2011.
- [54] J.J. West, S. Szopa, and D.A. Hauglustaine. Human mortality effects of future concentrations of tropospheric ozone. *Comptes Rendus Geoscience*, 339(11):775–783, 2007.
- [55] Louis J Wicker and William C Skamarock. Time-splitting methods for elastic models using forward time schemes. *Monthly Weather Review*, 130(8):2088–2097, 2002.
- [56] Zhuming Ying, Xuexi Tie, and Guohui Li. Sensitivity of ozone concentrations to diurnal variations of surface emissions in mexico city: A wrf/chem modeling study. *Atmospheric Environment*, 43(4):851–859, 2009.
- [57] R. Zabkar, J. Rakovec, and D. Koračín. The roles of regional accumulation and advection of ozone during high ozone episodes in slovenia: A wrf/chem modelling study. *Atmospheric Environment*, 45(5):1192–1202, 2011.
- [58] Yang Zhang, Marc Bocquet, Vivien Mallet, Christian Seigneur, and Alexander Baklanov. Real-time air quality forecasting, part i: History, techniques, and current status. *Atmospheric Environment*, 60:632–655, 2012.

APPENDIX A

Nociones básicas de probabilidad

Un espacio probabilístico se representa por la terna (Ω, \mathcal{A}, P) donde Ω es el espacio muestral, \mathcal{A} es el espacio de sucesos que representa la colección de sucesos aleatorios que pueden tener lugar y P que es la probabilidad asociada a los sucesos de \mathcal{A} y que toma valores en el intervalo $[0, 1]$. \mathcal{A} y P satisfacen las siguientes propiedades:

1. $\Omega \in \mathcal{A}$.
2. Dado $A \in \mathcal{A}$ entonces $\bar{A} \in \mathcal{A}$.
3. Sea A_1, A_2, \dots, A_n una sucesión de elementos de \mathcal{A} , entonces $A = \bigcup_{i=1}^{\infty} A_i \in \mathcal{A}$
y $P : \mathcal{A} \rightarrow [0;1]$ es una función que satisface
 - a) $P(\Omega) = 1$
 - b) Si $(A_n)_{n \geq 1}$ es una sucesión de elementos de \mathcal{A} , entonces $P(\bigcup_{i=1}^{\infty} A_i) = \sum_{i=1}^{\infty} P(A_i)$ siempre que A_1, A_2, \dots, A_n sean sucesos distintos.
 - c) Si \bar{A} es el complementario de A entonces $P(\bar{A}) = 1 - P(A)$.
4. Si $A \in \mathcal{A}$ entonces $P(A) \geq 0$

Una *variable aleatoria real (v.a.)* $\tau : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ es una función real en el espacio muestral Ω asociado al resultado de un experimento aleatorio. El conjunto de valores reales que la variable puede tomar se denomina *rango* de la v.a. $A = \{\phi \in \mathbb{R} \mid \exists w \in \Omega : \tau(w) = \phi\}$. En función del rango las v.a. pueden ser :

- *discretas*: el conjunto de valores es finito o infinito numerable
- *continuas*: el conjunto de valores es no numerable

A.1. Función de distribución de probabilidad (PDF)

La función de distribución de una v.a. es la probabilidad de que ocurra un suceso y se suele designar como:

$$F(\phi) = P(\tau(w) \leq \phi) \forall w \in \Omega. \quad (\text{A.1})$$

La función de distribución, por su definición, es positiva y creciente. Además, por ser una probabilidad está acotada $0 \leq F(\phi) \leq 1$.

A.1.1. Propiedades de una función de distribución:

1. $F(-\infty) = 0$ y $F(+\infty) = 1$.¹
2. Para $\phi_1 < \phi_2$, $P(\phi_1 < \phi \leq \phi_2) = F(\phi_2) - F(\phi_1)$.
3. $F(\phi^+) = \lim_{h \rightarrow 0^+} F(\phi + h) = F(\phi)$, es decir, continua por la derecha.
4. La función es monótona no decreciente:
 $P(\phi_1 < \tau \leq \phi_2) = P(\tau \leq \phi_2) - P(\tau \leq \phi_1) \geq 0$ y
 $P(\tau \leq \phi_1) \leq P(\tau \leq \phi_2)$ siendo $\phi_1 < \phi_2$.

A.1.2. Función de distribución para v.a. discretas

Sea τ una v.a. discreta asociada a un espacio probabilístico, se define su función de distribución $F(\phi)$ como:

$$F(\phi) = P(\tau \leq \phi_i) = \sum_{j=1}^i P(\tau = \phi_j). \quad (\text{A.2})$$

A.1.3. Función de distribución para v.a. continuas

Sea X una v.a. continua asociada a un espacio probabilístico, se define su función de distribución $F(\phi)$

$$F(\phi) = P(\tau \leq \phi_i) = \int_{-\infty}^{\phi_i} f(\phi') d\phi'. \quad (\text{A.3})$$

La función de densidad $f(\phi)$ es la derivada de la función de distribución $F(\phi)$:

$$f(\phi) = \frac{d}{d\phi} F(\phi), \quad (\text{A.4})$$

es decir, $f(\phi)d\phi$ es la probabilidad de que $X(w)$ toma valores en el entorno infinitesimal $[\phi, \phi+d\phi]$:

$$f(\phi)d\phi = P(\phi < \tau \leq \phi + d\phi). \quad (\text{A.5})$$

¹Para este estudio solo se tendrá en cuenta el rango $(0, \infty)$

Integrando (A.3) entre ϕ_1 y ϕ_2 ($\phi_2 > \phi_1$):

$$\int_{\phi_1}^{\phi_2} f(\phi)d\phi = F(\phi_2) - F(\phi_1) = P(\phi_1 < \phi \leq \phi_2) \quad (\text{A.6})$$

De las propiedades de la función de distribución deducimos las de la función de densidad:

1. Como $F(\phi)$ es creciente, $f(\phi)$ es semidefinida positiva, es decir, $f(\phi) \geq 0$.
2. El área bajo la función de densidad en todo el campo de variación es igual a 1:

$$P(\infty- < \mathbf{r} < \infty) = F(\infty) - F(-\infty) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\phi)d\phi = 1.$$

Una de las distribuciones más importantes es la *distribución Gaussiana* con media μ y varianza σ^2 (también denominada *distribución normal*) (Figura A.1). Su función de densidad viene dada por:

$$f(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(\phi - \mu)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (\text{A.7})$$

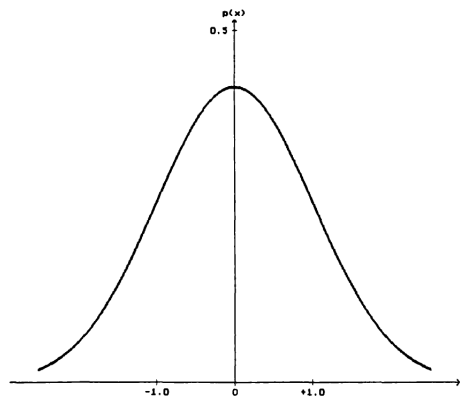


Figura A.1.: Distribución gaussiana con media 0 y varianza 1 [24].

El conocimiento de las PDF caracteriza por completo a una variable aleatoria. Sin embargo, muchas veces es necesario conocer algunas características de la PDF, como los llamados momentos. Destaca el *valor medio* o *esperanza matemática* y la *varianza*.

A.2. Parámetros de una variable aleatoria

A.2.1. Esperanza matemática $E(\mathbf{r})$ ó $\langle \mathbf{r} \rangle$

La esperanza matemática puede interpretarse como el valor medio de ∞ observaciones. También se suele denominar esperanza, valor esperado o valor medio. Este valor se define para una variable discreta como

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \sum_i \phi_i f(\phi_i) \quad \phi_i \in (\phi_1, \phi_2, \dots), \quad (\text{A.8})$$

y para una función continua como

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int_0^{\infty} \phi f_{\mathbf{r}}(\phi) d\phi. \quad (\text{A.9})$$

En general, para cualquier función continua se puede calcular el valor medio como

$$\langle Q(\mathbf{r}) \rangle = \int_0^{\infty} Q(\phi) f_{\mathbf{r}}(\phi) d\phi, \quad (\text{A.10})$$

y se obtiene (A.9) cuando $Q(\phi) = \phi$. Dos resultados importantes que serán utilizados a lo largo de la tesis son:

$$\left\langle \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle \mathbf{r} \rangle}{\partial t}, \quad (\text{A.11})$$

que se obtiene a partir de las propias definiciones de derivada y valor medio:

$$\left\langle \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \right\rangle = \left\langle \lim_{\delta t \rightarrow 0} \{ \mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t) \} \right\rangle = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \{ \langle \mathbf{r}(t + \delta t) \rangle - \langle \mathbf{r}(t) \rangle \} = \frac{\partial \langle \mathbf{r} \rangle}{\partial t},$$

y siguiendo el mismo razonamiento se puede obtener la ecuación (A.12)

$$\left\langle \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial x_i} \right\rangle = \frac{\partial \langle \mathbf{r} \rangle}{\partial x_i}. \quad (\text{A.12})$$

A.2.2. Varianza $V(\phi)$ ó σ^2

La varianza es una medida de dispersión, es decir, da una idea de la desviación de la variable aleatoria respecto de la media. Para el caso discreto, la varianza se define como:

$$\sigma^2 = E [(\mathbf{r} - \langle \mathbf{r} \rangle)^2] = \sum_i (\mathbf{r}_i - \langle \mathbf{r} \rangle)^2. \quad (\text{A.13})$$

En el caso continuo, la varianza se define como

$$\sigma^2 = E [(\mathbf{r} - \langle \mathbf{r} \rangle)^2] = E \left[\left(\mathbf{r}' \right)^2 \right] = \int_0^{\infty} (\phi - \langle \mathbf{r} \rangle)^2 d\phi, \quad (\text{A.14})$$

donde la perturbación o fluctuación es $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \langle \mathbf{r} \rangle$. La varianza se define como el segundo momento central de distribución. Del mismo modo se pueden definir momentos de mayor orden, así el m -momento central (μ_m) quedaría definido para una función continua como:

$$\mu_m = E [(\mathbf{r} - \langle \mathbf{r} \rangle)^m] = \left\langle \left[\left(\mathbf{r}' \right)^m \right] \right\rangle = \int_0^{\infty} (\phi - \langle \mathbf{r} \rangle)^m f_{\mathbf{r}}(\phi) d\phi \quad (\text{A.15})$$

A.3. Criterios de convergencia

En muchas situaciones se tiene una secuencia de variables aleatorias $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n, \dots$ de la que interesa saber el valor τ al que convergen. Hay distintas formas de definir la convergencia. Grosso modo, se puede distinguir entre dos clases: la *convergencia fuerte*, donde τ_i tiene que ser cercano a τ y *convergencia débil*, donde las funciones de probabilidad de τ_i tienen que ser cercanas a las funciones de probabilidad de τ . Las convergencias fuertes más usadas son, dado un espacio de probabilidad (Ω, \mathcal{A}, P) :

1. *Convergencia con probabilidad uno:*

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P(|\tau_n - \tau| = 0) = 1, \quad (\text{A.16})$$

también denominada *convergencia casi segura*.

2. *Convergencia en media cuadrática :*

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E(|\tau_n - \tau|^2) = 0, \quad (\text{A.17})$$

donde $E(\tau_n^2) < \infty$ para $n = 1, 2, \dots$ y $E(\tau^2) < \infty$

3. *Convergencia en probabilidad o convergencia estocástica*

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P(|\tau_n - \tau| \geq \varepsilon) = 0 \quad \forall \varepsilon > 0, \quad (\text{A.18})$$

lo que es equivalente a

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left\langle \left(\frac{|\tau_n - \tau|}{1 + |\tau_n - \tau|} \right) \right\rangle = 0. \quad (\text{A.19})$$

La convergencia 1 y 2 implican la convergencia 3 y se pueden relacionar por la *desigualdad de Chebyshev*:

$$P(|\tau_n - \tau| \geq \varepsilon) = P(|\tau_n - \tau|^2 \geq \varepsilon^2) \leq \frac{1}{\varepsilon^2} E(|\tau_n - \tau|^2). \quad (\text{A.20})$$

Las convergencias débiles más usadas son:

4. *Convergencia en distribución:*

$$\lim_{n \rightarrow \infty} F_n(\phi) = F(\phi) \quad (\text{A.21})$$

para todo ϕ donde $F(\phi)$ es continua. Esta convergencia también se denomina convergencia en ley. La convergencia 3 implica la convergencia 4.

5. Convergencia débil:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} g(\phi) f_n(\phi) d\phi = \int_{-\infty}^{\infty} g(\phi) f(\phi) d\phi. \quad (\text{A.22})$$

La frecuencia relativa de los resultados de un cierto experimento aleatorio, tiende a estabilizarse en cierto número, que es precisamente la probabilidad, cuando el experimento se realiza muchas veces. Esta afirmación se puede justificar teóricamente. Supóngase que se tiene un secuencia de variables aleatorias $\{\tau_i\} = \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ idénticamente distribuidas e independientes. El promedio de estas variables independientes es:

$$S_n = \frac{1}{n} (\tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_n). \quad (\text{A.23})$$

La *ley de los grandes números*, uno de los teoremas fundamentales de la probabilidad, afirma que para un n suficientemente grande, con $\langle \tau_i \rangle = \mu$, la secuencia S_n converge a μ con probabilidad 1.

$$\langle \tau_i \rangle \simeq \frac{1}{n} (\tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_n). \quad (\text{A.24})$$

Si se tiene $\langle \tau_i \rangle = \mu < \infty$ y $\sigma = [\text{Var} \langle \tau_i \rangle]^{1/2} < \infty$, entonces la secuencia $\{Y_n\}$ dada por:

$$Y_n = \sqrt{n} \frac{(S_n - \mu)}{\sigma} \quad (\text{A.25})$$

converge en distribución a la variable gaussiana Z con $\langle Z \rangle = 0$ y $V(Z) = 1$. Este resultado se conoce como *teorema del límite central* y da una explicación del papel dominante de las distribuciones normales en los estudios de probabilidad y estadística.

APPENDIX B

Ideas básicas de procesos estocásticos

Un proceso estocástico es esencialmente un modelo matemático de un fenómeno que evoluciona aleatoriamente en el tiempo o al menos aparenta dicho comportamiento a las escalas temporales resueltas del fenómeno. De una manera más precisa, un proceso estocástico $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t, w) t \in T, w \in \Omega$ es en función de dos variables $\mathbf{r} : T \times \Omega \Rightarrow \mathbb{R}$ donde $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t, \cdot)$ es una variable aleatoria para cada $t \in T$ y $\mathbf{r}(w) = \mathbf{r}(\cdot, w)$ lo es para cada $w \in \Omega$ y se denomina *realización* o *trayectoria* del proceso estocástico. La función de distribución de un proceso estocástico viene dada por:

$$F(\phi, t) = P(\mathbf{r}(t) \leq \phi), \quad (\text{B.1})$$

$$F(\phi_1, t + \Delta t; \phi_2, t) = P(\mathbf{r}(t + \Delta t) \leq \phi_1; \mathbf{r}(t) \leq \phi_2). \quad (\text{B.2})$$

Tanto para un proceso continuo como discontinuo, es importante definir los parámetros de un proceso estocástico tales como:

- Esperanza matemática $\mu(t) = E(\mathbf{r}(t)) = \langle \mathbf{r}(t) \rangle$.
- Varianza $\sigma^2(t) = V(\mathbf{r}(t))$.

Para cada instante $t \in T$, un proceso estocástico es *estacionario* si las distribuciones son invariantes bajo traslaciones temporales:

$$F(\phi_1, t + \Delta t; \dots; \phi_n, t_n + t) = F(\phi_1, t_1; \dots; \phi_n, t_n) \quad \forall t \quad (\text{B.3})$$

Si además $\sigma^2(t) < \infty$, se define la función de correlación temporal como

$$C(t, t + \Delta t) = E[(\mathbf{r}(t) - \mu(t))(\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mu(t + \Delta t))] =$$

$$\langle [\mathbf{r}(t) - \langle \mathbf{r}(t) \rangle] [\mathbf{r}(t + \Delta t) - \langle \mathbf{r}(t + \Delta t) \rangle] \rangle \quad (\text{B.4})$$

y que informa sobre la variabilidad en el tiempo del proceso estocástico. $C(t, t + \Delta t)$ se denomina la *covarianza* de los procesos estocásticos $\mathbf{r}(t)$ y $\mathbf{r}(t + \Delta t)$.

Como ya se ha comentado previamente, un proceso estocástico es una función que depende del tiempo y, al igual que en el análisis estándar de funciones deterministas, se puede introducir el concepto de continuidad. Se dice que un proceso estocástico es

1. Continuo con probabilidad uno:

$$P \left(\left\{ \lim_{\Delta t \rightarrow 0} |\mathbf{r}(w, t + \Delta t) - \mathbf{r}(w, t)| = 0 \right\} \right) = 1. \quad (\text{B.5})$$

2. Continuo en media cuadrática $E(\mathbf{r}_n(t)^2) < \infty$ y

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} E(|\mathbf{r}(w, t + \Delta t) - \mathbf{r}(w, t)|^2) = 0. \quad (\text{B.6})$$

3. Continuo en probabilidad

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} P(\{|\mathbf{r}(w, t + \Delta t) - \mathbf{r}(w, t)| \geq \varepsilon\}) = 0 \quad \forall \varepsilon > 0 \quad (\text{B.7})$$

equivalente a

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} E \left(\frac{|\mathbf{r}(w, t + \Delta t) - \mathbf{r}(w, t)|}{1 + |\mathbf{r}(w, t + \Delta t) - \mathbf{r}(w, t)|} \right) = 0. \quad (\text{B.8})$$

4. Continuo en distribución:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} F_{t+\Delta t}(\phi) = F_t(\phi), \quad (\text{B.9})$$

para todo ϕ donde $F_t(\phi)$ es continua.

Los criterios uno y dos implican el tercero y el criterio tercero implica el cuarto.

Continuidad con probabilidad uno en el instante t significa que la probabilidad de $P(A_t) = 0$, donde $A_t = \left\{ \lim_{\Delta t \rightarrow 0} |\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)| \neq 0 \right\}$ para todo $t \in T$. Si existen constantes $\alpha, \beta > 0, C \geq 0$ y $\forall \Delta t \geq 0$, de modo que:

$$E|\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)|^\beta \leq C|\Delta t|^{1+\alpha} \quad (\text{B.10})$$

entonces $\mathbf{r}(t)$ es continuo con probabilidad uno. Este criterio se conoce como *criterio de Kolmogorov*.

Un tipo particular de proceso estocástico es el *proceso de Markov* donde la historia pasada del proceso no afecta al presente y futuro del proceso, es decir, solo el estado actual del proceso es relevante para predecir el futuro.

B.1. Procesos de Markov

Un proceso de Markov se describe como un proceso estocástico donde la densidad de probabilidad en un conjunto sucesivo de tiempos $t_1 < \dots < t_n$ verifica:

$$f(\mathbf{r}_{n+1}, t_{n+1} | \mathbf{r}_n, t_n; \mathbf{r}_{n-1}, t_{n-1}; \dots) = f(\mathbf{r}_{n+1}, t_{n+1} | \mathbf{r}_n, t_n). \quad (\text{B.11})$$

Por tanto un proceso markoviano no depende del pasado sino únicamente del estado actual t_n . Si el conjunto de posibles estados del proceso es numerable, el proceso se denomina *cadena de Markov*. Si todas las densidades de probabilidad son continuas entonces se denomina *proceso de difusión*.

El *proceso de Wiener*, que será tratado en la sección B.1.2, es un proceso markoviano.

B.1.1. Procesos de difusión

Un proceso de Markov con densidad $f(\mathbf{r}_2, t + \Delta t | \mathbf{r}_1, t)$ se dice que es un proceso de difusión si los siguientes tres límites existen para todo $\epsilon > 0$:

1. Condición de continuidad : $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| > \epsilon} f(\mathbf{r}_2, t + \Delta t | \mathbf{r}_1, t) d\mathbf{r}_2 = 0$.
2. $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| < \epsilon} (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_2, t + \Delta t | \mathbf{r}_1, t) d\mathbf{r}_2 = a(\mathbf{r}_1, t)$ donde $a(\mathbf{r}_1, t)$ se denomina *término de arrastre* y se calcula como:

$$a(\mathbf{r}_1, t + \Delta t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} E(\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t) | \mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_1),$$

por tanto el arrastre da una idea de la velocidad de cambio instantáneo de la media.

3. $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| < \epsilon} (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)^2 f(\mathbf{r}_2, t + \Delta t | \mathbf{r}_1, t) d\mathbf{r}_2 = b^2(\mathbf{r}_1, t)$ donde $b(\mathbf{r}_1, t)$ se denomina *término de difusión* y se calcula como

$$b^2(\mathbf{r}_1, t + \Delta t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} E((\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t))^2 | \mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_1),$$

por tanto, la difusión da una idea de la velocidad de cambio de la varianza.

Como resumen, se puede decir que las trayectorias estocásticas son continuas pero no diferenciables.

Cuando los coeficientes de arrastre y difusión son lo suficientemente suaves, la función de densidad $f(\mathbf{r}_2, t | \mathbf{r}_1, t')$ satisface las ecuaciones diferenciales parciales siguientes:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2} \{a(\mathbf{r}_2, t) f\} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_2^2} \{b^2(\mathbf{r}_2, t) f\} = 0 \quad \text{para } (\mathbf{r}_1, t') \text{ fijo}, \quad (\text{B.12})$$

conocida como la *ecuación de Kolmogorov adelantada* y

$$\frac{\partial f}{\partial t} + a(\mathbf{r}_1, t') \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}_1} + \frac{1}{2} b^2(\mathbf{r}_1, t') \frac{\partial^2 f}{\partial \mathbf{r}_1^2} = 0 \quad \text{para } (\mathbf{r}_2, t) \text{ fijo}, \quad (\text{B.13})$$

conocida como la *ecuación de Kolmogorov retrasada*. La ecuación (B.12) es la adjunta de (B.13) y se conoce como la *ecuación de Fokker-Planck*. Multiplicando a ambos lados de dicha ecuación

por la densidad de probabilidad $f(t', \mathbf{r}_1)$ e integrando sobre \mathbf{r}_2 , se obtiene la ecuación de la evolución de la probabilidad $f(t, \mathbf{r}_2)$:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2} \{a(\mathbf{r}_2, t) f\} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_2^2} \{b^2(\mathbf{r}_2, t) f\}. \quad (\text{B.14})$$

B.1.2. Proceso de Wiener

Un proceso de Wiener es un proceso Gaussiano¹ con incrementos $W(t + \Delta t) - W(t)$ independientes y estacionarios que satisfacen:

1. $W(0) = 0$.
2. Media del proceso $\langle W(t) \rangle = 0$.
3. Varianza del proceso $V[W(t + \Delta t) - W(t)] = |\Delta t|$.
4. El proceso de Wiener es continuo con probabilidad 1 aplicando el criterio de Kolmogorov (ver ecuación (B.10)), es decir, para $\gamma, \beta \geq 0$ y $\forall t$ existe una constante k tal que

$$E|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^\gamma \leq k|\Delta t|^{1+\beta}.$$

Esto se satisface para $k = 3, \gamma = 4$ y $\beta = 1$. Por tanto

$$E|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^4 = \langle (W(t + \Delta t) - W(t))^4 \rangle \leq 3(\Delta t)^2.$$

Esta propiedad garantiza que el proceso de Wiener es continuo con probabilidad uno, aplicando el criterio de Kolmogorov.

5. El proceso de Wiener es una función no diferenciable. Para cada $h > 0$ se tiene

$$\mathbf{r}^h(t) = \frac{W_{t+h} - W_t}{h}$$

es una variable gaussiana con media cero y $E(\mathbf{r}^h(t + \Delta t)^2) = 1/h$. De aquí se puede deducir que si $h \rightarrow 0$, la función no converge y, por tanto, no existe la derivada.

6. $\langle W(t + \Delta t)W(t) \rangle = \min(t + \Delta t, t)$

B.1.3. Ruido blanco Gaussiano $\xi(t)$

El ruido blanco se trata de un proceso aleatorio, por tanto estocástico, donde no hay relación entre los valores para instantes de tiempo distintos ($t \neq s$).

$$\langle \xi(t) \rangle = 0$$

y

¹Un proceso estocástico $\mathbf{r}(t, w)$ se dice que es gaussiano si $\mathbf{r}(t, \cdot)$ es una variable gaussiana para cada $t \in T$.

$$\langle \xi(t)\xi(s) \rangle = \delta(t - s), \quad (\text{B.15})$$

donde $\delta(t - s)$ es la delta de Dirac. Es decir, es una función que varía rápidamente y de forma muy irregular. La densidad espectral $f(\lambda)$ de $\xi(t)$ se define como

$$f(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\lambda t} \langle \xi(s)\xi(s+t) \rangle dt = 1. \quad (\text{B.16})$$

Dado que la densidad espectral se puede entender como una medida de la contribución de la frecuencia λ a la señal $\xi(t)$, un ruido blanco posee con igual peso todas las frecuencias y de ahí el nombre de “blanco”.

La integral del ruido blanco quedaría como

$$Y(t) = \int_0^t \xi(s) ds. \quad (\text{B.17})$$

Al ser $\xi(t)$ una función gaussiana, también lo es su integral $Y(t)$, y por tanto su media y varianza valen

$$\langle Y(t) \rangle = 0,$$

$$V(Y(t) - Y(s)) = |t - s|.$$

Se puede observar que $Y(t)$ es un proceso de Wiener y, por tanto, el ruido blanco se trata como la derivada en el sentido de las distribuciones de un proceso de Wiener:

$$\frac{dW(t)}{dt} = \xi(t).$$

APPENDIX C

Ecuaciones diferenciales estocásticas (EDE)

Una ecuación diferencial ordinaria de primer orden se define como

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} = a(t, \mathbf{r}). \quad (\text{C.1})$$

Su versión en forma de ecuación integral es

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 + \int_{t_0}^t a(\mathbf{r}(s), s) ds, \quad (\text{C.2})$$

donde $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t; \mathbf{r}_0, t_0)$ es la solución que satisface la condición inicial $\mathbf{r}(t_0) = \mathbf{r}_0$. La solución $\mathbf{r}(t; \mathbf{r}_0, t_0)$ existe y es única si se cumple [26]:

1. *Criterio de Lipschitz:*

$$\forall t \in [t_0, t] \quad \mathbf{r}_1 \in \mathbb{R}, \mathbf{r}_2 \in \mathbb{R} \exists k \in \mathbb{R} \mid |a(\mathbf{r}_1, t) - a(\mathbf{r}_2, t)| \leq k|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \quad k > 0.$$

2. *Restricción de crecimiento:*

$$\forall t \in [t_0, t] \quad \mathbf{r} \in \mathbb{R} \exists k \in \mathbb{R} \mid |a(\mathbf{r}, t)|^2 \leq k(1 + |\mathbf{r}|^2), \quad k > 0.$$

Esta solución está relacionada con la propiedad de evolución:

$$\mathbf{r}(t; \mathbf{r}_0, t_0) = \mathbf{r}(t; \mathbf{r}(s; \mathbf{r}_0, t_0), s) \quad \forall t_0 \leq s \leq t.$$

que es la versión determinista de la propiedad de Markov (ver ecuación (B.11)). Cuando se quiere describir el comportamiento de sistemas sometidos a fluctuaciones, la ecuación (C.1) debe ser reemplazada por su versión estocástica que se suele representar como:

$$\frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} = a(\mathbf{r}(t), t) + b(\mathbf{r}(t), t)\xi(t), \quad (\text{C.3})$$

donde el segundo término representa el efecto de la aleatoriedad dado por el término del ruido blanco $\xi(t)$ (ver B.1.3), no considerado en la ecuación diferencial ordinaria. Esta ecuación es más

complicada que la ecuación (C.1), principalmente porque la solución no será única, ya que para cada realización de $\xi(t)$ se obtiene una solución diferente. La mejor manera de representar este conjunto de soluciones es por medio una densidad de probabilidad para cada t . También hay que tener en cuenta que de alguna manera es necesario interpretar el término aleatorio, ya que la integración de (C.3) produce resultados distintos según que tipo de integración se haga en sentido de Itô o de Stratonovich.

C.1. Movimiento Browniano. Breve reseña histórica.

Se puede considerar que el primer sistema estadístico tratado por medio de EDE es el movimiento Browniano. Un ejemplo de este tipo de movimiento aleatorio es el movimiento de un fluido de densidad constante. Este fenómeno recibe este nombre del biólogo Robert Brown quien descubrió que las partículas de polen en suspensión acuosa tienen movimientos aleatorios.

Albert Einstein formuló la manera de describir dichas partículas fijándose en la trayectoria de una sola de estas partículas. Formuló una descripción probabilística para un conjunto de dichas partículas y expresó la evolución temporal de la densidad de partículas $n(\mathbf{x}, t)$ en un punto \mathbf{x} como:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n, \quad (\text{C.4})$$

donde D es el coeficiente de difusión y ∇^2 es el operador laplaciano. La solución a la ecuación anterior es, considerando que en el instante inicial las partículas están en $x = 0$:

$$n(\mathbf{x}, t) = \frac{N}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-x^2/4Dt} \quad (\text{C.5})$$

y, por tanto, la media es 0 y la varianza aumenta con el tiempo

$$\langle \mathbf{x} \rangle (t) = 0, \quad (\text{C.6})$$

$$\langle \mathbf{x}^2 \rangle (t) = 6Dt. \quad (\text{C.7})$$

Se puede decir que $\mathbf{x}(t)$ es un proceso de Wiener (ver B.1.2). Pero la ecuación (C.4) no se puede resolver, ya que falta por determinar la constante de difusión en términos de cantidades macroscópicas. Langevin utilizó un tratamiento complementario que describía la trayectoria de las partículas brownianas como el resultado de aplicar la ley de Newton a cada partícula, y supuso que había dos fuerzas actuando sobre la partícula: una de fricción proporcional a la velocidad, tal y como dice la ley de Stokes, y una fuerza aleatoria debida al choque de las partículas. De esta forma Langevin fue capaz de encontrar una expresión explícita para el coeficiente de difusión:

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta a} = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}, \quad (\text{C.8})$$

donde N_A es el Número de Avogadro, R la constante de los gases ideales, T la temperatura, η la viscosidad dinámica del líquido y a el radio de la partícula. $k_B = R/N_A$ representa la constante de Boltzmann y D es la constante de difusión macroscópica que aparece en la ecuación (C.4).

En el año de 1933, el matemático ruso Andréi Kolmogórov da el fundamento teórico actual de la teoría de la probabilidad en su monografía titulada “*Los fundamentos de la teoría de la*

probabilidad". Años más tarde fue Norbert Wiener quien da la definición actual de movimiento browniano como un proceso estocástico.

C.2. Ecuación de Langevin

Considérese una partícula grande inmersa en un fluido de partículas pequeñas, donde el movimiento de las partículas grandes es más lento que el de las pequeñas. El radio de la partícula Browniana a estaría en el rango $10^{-9}m < a < 5 \times 10^{-7}m$. Las fluctuaciones de velocidad en el fluido son debidas principalmente a las colisiones rápidas y aleatorias de las partículas. La ecuación de Newton para el movimiento de una partícula es, considerando únicamente los movimientos en una dimensión:

$$F(t) = m \frac{dv(t)}{dt} \quad (\text{C.9})$$

con masa m , velocidad $v(t)$ y fuerza total instantánea sobre la partícula $F(t)$ en un tiempo t . Esta fuerza representa la interacción entre la partícula Browniana y el fluido y suele estar dominada por las fuerzas de fricción $-\gamma v(t)$. El coeficiente de fricción viene dado por la *ley de Stokes* en función de la viscosidad dinámica del fluido η :

$$\gamma = 6\pi\eta a. \quad (\text{C.10})$$

También es necesario conocer el efecto aleatorio del choque de las partículas fluidas, representado por la fuerza aleatoria $\xi(t)$. Tomando estas consideraciones, la ecuación para el movimiento Browniano quedaría como:

$$F(t) = -\gamma v(t) + \xi(t). \quad (\text{C.11})$$

Se introduce este valor en la ecuación de Newton (F.27), con lo que se obtiene:

$$\frac{dv(t)}{dt} = -\frac{\gamma}{m}v(t) + \frac{1}{m}\xi(t). \quad (\text{C.12})$$

Esta es la ecuación de Langevin para el movimiento de una partícula Browniana. La velocidad de la partícula puede expresarse como $v(t) = dx(t)/dt$. Los impactos aleatorios varían con extrema rapidez. Langevin supuso que su media era nula al igual que su correlación con la posición de la partícula, es decir:

$$\langle \xi(t) \rangle = 0,$$

$$\langle x(t)\xi(t) \rangle = 0. \quad (\text{C.13})$$

De una forma más general, la ecuación de tipo Langevin puede expresarse como

$$\frac{dx(t)}{dt} = a(x, t) + b(x, t)\xi(t) \quad (\text{C.14})$$

que coincide con la fórmula general para expresar una EDE (ecuación (C.3)) con $x(t_0) = x_0$ y $\xi(t)$ un ruido blanco.

C.2.1. Fórmula general de EDE

La ecuación (F.31) se puede expresar en forma integral como:

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 + \int_{t_0}^t a(\mathbf{r}(t), t) dt + \int_{t_0}^t b(\mathbf{r}(t), t) \xi(t) dt. \quad (\text{C.15})$$

La primera de las integrales se puede considerar como una integral de Riemann¹. La segunda de las integrales es más problemática. En la sección B.1.2 se ha visto que el ruido blanco $\xi(t)$ representa la derivada de un proceso de Wiener

$$\xi(t) = \frac{dW(t)}{dt}. \quad (\text{C.16})$$

Al introducir este valor en la ecuación (F.31) se obtiene:

$$d\mathbf{r}(t) = a(\mathbf{r}(t), t) dt + b(\mathbf{r}(t), t) dW(t). \quad (\text{C.17})$$

C.2.2. Solución a las EDE

Para que la solución a una EDE exista y sea única se tienen que cumplir las mismas propiedades que para una ecuación diferencial ordinaria, es decir:

1. Criterio de Lipschitz:

$$\forall t \in [t_0, t] \quad \mathbf{r}_1 \in \mathbb{R}, \mathbf{r}_2 \in \mathbb{R} \implies |a(\mathbf{r}_1, t) - a(\mathbf{r}_2, t)| + |b(\mathbf{r}_1, t) - b(\mathbf{r}_2, t)| \leq k|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \quad k > 0.$$

2. Restricción de crecimiento:

$$\forall t \in [t_0, t] \quad \mathbf{r} \in \mathbb{R} \implies |a(\mathbf{r}, t)|^2 + |b(\mathbf{r}, t)|^2 \leq k(1 + |\mathbf{r}|^2), \quad k > 0.$$

C.3. Definición de la integral estocástica

En la sección anterior se ha visto la forma diferencial de un ecuación estocástica. Al integrar la ecuación (F.31) se obtiene la forma general de una ecuación integral estocástica:

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 + \int_{t_0}^t a(\mathbf{r}(s), s) ds + \int_{t_0}^t b(\mathbf{r}(s), s) \xi(t) ds \quad (\text{C.18})$$

donde el segundo término de la integral no puede considerarse del tipo Riemann. Como en la sección anterior, $\xi(t)$ representa la derivada de un proceso de Wiener

$$\xi(t) = \frac{dW(t)}{dt}. \quad (\text{C.19})$$

¹Se denomina integral de Riemann de una función f en $[a, b]$ al límite:

$$\int_a^b f(x) dx = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^n f(P_k) \Delta x_k$$

en caso de que exista y sea independiente de la subdivisión elegida. Cuando exista la integral de Riemann de una función en el intervalo, se dice que esa función es integrable-Riemann en ese intervalo

Introduciendo este valor en la ecuación (F.32):

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 + \int_{t_0}^t a(\mathbf{r}(s), s) ds + \int_{t_0}^t b(\mathbf{r}(s), s) dW(s) \quad (\text{C.20})$$

donde ahora sí que se puede considerar el último término como una integral de tipo Riemann, ya que el proceso de Wiener es continuo. Esta integral puede tratarse de varias formas, siendo el método de Itô y el método de Stratonovich los más utilizados. Cuando la integral se resuelve utilizando el método de Itô, esta integral es denominada *integral estocástica de Itô*, que de forma general se representa como:

$$\int f(\mathbf{r}(t), t) dW(t). \quad (\text{C.21})$$

Si se trata del método de Stratonovich, se denomina *integral de Stratonovich* y se representa como :

$$\int f(\mathbf{r}(t), t) \circ dW(t). \quad (\text{C.22})$$

Nótese que la única diferencia en la notación entre Itô y Stratonovich es el operador \circ . Para ambos tipos de integrales debe verificarse que:

1. Si b es una función diferenciable que solo depende del tiempo, se puede utilizar la integral por partes:

$$\int_{t_0}^t b(s) dW(s) = b(t)W(t) - b(t_0)W(t_0) - \int_{t_0}^t \frac{db(s)}{ds} W(s) ds. \quad (\text{C.23})$$

2. Si $b(s) = 1$ la integral quedaría como

$$\int_{t_0}^t dW(s) = W(t) - W(t_0). \quad (\text{C.24})$$

3. Si $b(s) = b_1(s) + b_2(s)$ la integral quedaría como

$$\int_{t_0}^t (b_1(s) + b_2(s)) dW(s) = \int_{t_0}^t b_1(s) dW(s) + \int_{t_0}^t b_2(s) dW(s). \quad (\text{C.25})$$

Considérese únicamente la integral estocástica de la ecuación (F.34), siendo b únicamente dependiente del tiempo. Divídase el intervalo $[t_0, t]$ de la integral en n -intervalos de tal forma que $t \geq t_{n-1} \geq \dots \geq t_2 \geq t_1 \geq t_0$, es decir, $t_{i-1} \leq \tau_i \leq t_i$ para cualquier punto intermedio (Figura C.1). La integral estocástica $\int_{t_0}^t b(t) dW(t)$, al ser una integral de tipo Riemann puede calcularse como la suma del integrando en cada uno de estos intervalos, es decir:

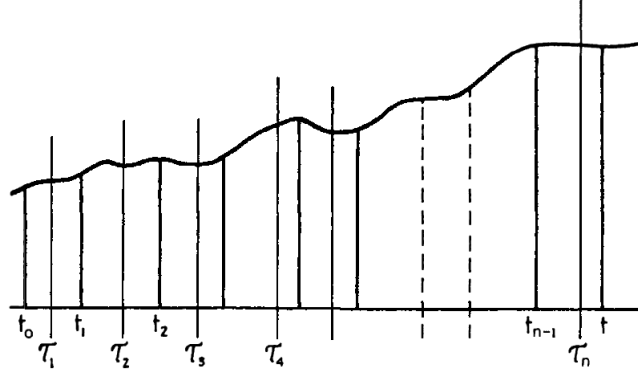


Figura C.1.: Intervalos de tiempos utilizados para definir una integral estocástica [17]

$$S_n = \int_{t_0}^t b(t) dW(t) \cong \sum_{i=1}^n b(\tau_i)(W(t_i) - W(t_{i-1})). \quad (\text{C.26})$$

Por tanto, S_n depende de la selección particular de un punto intermedio τ_i . Se va a estudiar el caso particular en el que $b(\tau_i) = W(\tau_i)$, por lo que el valor de la integral quedaría como:

$$S_n = \sum W(\tau_i)(W(t_i) - W(t_{i-1})), \quad (\text{C.27})$$

y el valor esperado:

$$\begin{aligned} \langle S_n \rangle &= \left\langle \sum_{i=1}^n W(\tau_i)(W(t_i) - W(t_{i-1})) \right\rangle = \\ &= \sum_{i=1}^n (\min(\tau_i, t_i) - \min(\tau_i, t_{i-1})) = \sum_{i=1}^n (\tau_i - t_{i-1}). \end{aligned} \quad (\text{C.28})$$

Si

$$\tau_i = \alpha t_i + (1 - \alpha)t_{i-1} \quad (\text{C.29})$$

con $0 < \alpha < 1$ entonces

$$\langle S_n \rangle = \sum_{i=1}^n (\alpha t_i + (1 - \alpha)t_{i-1} - t_{i-1}) = \sum_{i=1}^n \alpha(t_i - t_{i-1}) = \alpha(t - t_0). \quad (\text{C.30})$$

C.3.1. Integral de Itô

La integral de Itô se obtiene cuando $\alpha = 0$ en la expresión (C.29). El valor esperado queda como:

$$\langle S_n \rangle = 0 \implies \tau_i = t_{i-1}. \quad (\text{C.31})$$

Sustituyendo este valor en la integral se obtiene:

$$\begin{aligned}
S_n &= \sum_{i=1}^n W(t_{i-1})(W(t_i) - W(t_{i-1})) = \sum_{i=1}^n W(t_{i-1})\Delta W_i = \\
&= \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^n (W(t_{i-1})\Delta W_i)^2 - (W(t_{i-1}))^2 - (\Delta W_i)^2 \right] = \\
&= \frac{1}{2} [(W(t))^2 - (W(t_0))^2] - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (\Delta W_i)^2
\end{aligned} \tag{C.32}$$

donde

$$\left\langle \sum_{i=1}^n (\Delta W_i)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^n \langle (W(t_i) - W(t_{i-1}))^2 \rangle = \sum_{i=1}^n (t_i - t_{i-1}) = t - t_0. \tag{C.33}$$

El desarrollo completo de esta ecuación puede verse en [17]. La ecuación (C.32) queda como:

$$S_n = \frac{1}{2} [(W(t))^2 - (W(t_0))^2 - (t - t_0)]. \tag{C.34}$$

C.3.2. Integral de Stratonovich

La integral de Stratonovich se obtiene cuando $\alpha = 1/2$ en la expresión (C.29). El valor esperado queda como:

$$\langle S_n \rangle = 1/2(t - t_0) \implies \tau_i = 1/2(t_i + t_{i-1}).$$

Sustituyendo este valor en la integral se obtiene:

$$\begin{aligned}
S_n &= \sum_{i=1}^n W\left(\frac{t_i + t_{i-1}}{2}\right)(W(t_i) - W(t_{i-1})) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (W(t_i) + W(t_{i-1}))(W(t_i) - W(t_{i-1})) = \\
&= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (W(t_i)^2 - W(t_{i-1})^2) = \frac{1}{2} [(W(t))^2 - (W(t_0))^2]
\end{aligned} \tag{C.35}$$

C.3.3. Diferencias entre Itô y Stratonovich

Partiendo de la ecuación del proceso estocástico en forma integral:

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 + \int_{t_0}^t a(\mathbf{r}(s), s)ds + \int_{t_0}^t b(\mathbf{r}(s), s)dW(s). \tag{C.36}$$

Para un intervalo infinitesimal $t + dt$ y utilizando el resultado de la ecuación (F.44) donde τ expresa un punto dentro del intervalo $(t, t + dt)$, la ecuación (C.36) quedaría como:

$$\mathbf{r}(t + dt) = \mathbf{r}_0 + a(\mathbf{r}(t + dt), t + dt)dt + b(\mathbf{r}(\tau), \tau) [W(t + dt) - W(t)]. \tag{C.37}$$

Como ya se ha comentado, para Itô el punto temporal intermedio corresponde a un valor de $\alpha = 0$, es decir, $\tau = t$ (ver ecuación (C.31)), por lo que $\mathbf{r}(\tau) = \mathbf{r}(t)$, mientras que para Stratonovich, $\tau = t + \frac{dt}{2}$, por lo que $\mathbf{r}(\tau) = \mathbf{r}(t + \frac{dt}{2}) = \frac{1}{2}[\mathbf{r}(t + dt) + \mathbf{r}(t)]$. Por tanto, para poder calcular la integral estocástica por medio de Stratonovich es necesario conocer valores de la variable en el instante futuro $\mathbf{r}(t + dt)$ mientras que utilizando Itô la variable solo depende del valor pasado t .

C.4. Propiedades de la integral de Itô

La forma de tratar las ecuaciones estocásticas tanto en forma diferencial como integral en esta tesis será siguiendo la formulación propuesta por Itô. Algunas de las propiedades de las integrales de Itô son:

1. Condición de existencia:

$$\int_{t_0}^t b(t') dW(t') \exists \forall b(t') \text{ continua y no anticipante}^2 \text{ en el intervalo } [t_0, t].$$

2. Integración de polinomios, es decir:

$$\int_{t_0}^t W(t')^n dt' = \frac{1}{n+1} [W(t)^{n+1} - W(t_0)^{n+1}] - \frac{n}{2} \int_{t_0}^t W(t)^{n-1} dt.$$

3. Regla general de la diferenciación, es decir:

$$df[W(t), t] = \left[\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial W^2} \right] dt + \frac{\partial f}{\partial W} dW(t).$$

4. El valor medio

$$\left\langle \int_{t_0}^t b(t') dW(t') \right\rangle = 0.$$

5. Fórmula de la correlación. Dadas dos funciones $b(t)$ y $c(t)$ continuas y no anticipantes:

$$\left\langle \int_{t_0}^t b(t') dW(t') \int_{t_0}^t c(t') dW(t') \right\rangle = \int_{t_0}^t \langle b(t') c(t') \rangle dt'.$$

C.5. Ecuación diferencial estocástica de Itô

Como ya se ha visto anteriormente, desarrollando la integral estocástica por medio del cálculo de Itô se tiene que:

$$\int_{t_0}^t W(s) dW(s) = \frac{1}{2} [(W(t))^2 - (W(t_0))^2 - (t - t_0)] \quad (\text{C.38})$$

que expresado en forma diferencial queda:

$$W(t) dW(t) = \frac{1}{2} [d[W^2(t)] - dt]. \quad (\text{C.39})$$

Si se desarrolla el término $d[W^2(t)]$ por medio del desarrollo en serie de Taylor, se obtiene que:

²no anticipante en el sentido de que no depende de valores futuros

$$d[W^2(t)] = W^2(t+dt) - W^2(t) = \cancel{W^2(t)} + 2W(t)dW(t) + [dW(t)]^2 - \cancel{W^2(t)} \quad (\text{C.40})$$

e igualando las ecuaciones (C.39) y (C.40) se obtiene que:

$$[dW(t)]^2 = dt. \quad (\text{C.41})$$

Para la ecuación estocástica diferencial d:

$$d\mathbf{r}(t) = a(\mathbf{r}(t), t)dt + b(\mathbf{r}(t), t)dW(t), \quad (\text{C.42})$$

considerése una función $f[\mathbf{r}(t)]$ donde a la ecuación diferencial estocástica se le va a aplicar la fórmula de Itô. Se desarrolla $df[\mathbf{r}(t)]$ hasta segundo orden en $dW(t)$:

$$df[\mathbf{r}(t)] = f[\mathbf{r}(t) + d\mathbf{r}(t)] - f[\mathbf{r}(t)] = f'[\mathbf{r}(t)]d\mathbf{r}(t) + \frac{1}{2}f''[\mathbf{r}(t)]d\mathbf{r}(t)^2 \quad (\text{C.43})$$

y sustituyendo en la ecuación (C.42) esta queda como :

$$df[\mathbf{r}(t)] = f'[\mathbf{r}(t)](a(\mathbf{r}(t), t)dt + b(\mathbf{r}(t), t)dW(t)) + \frac{1}{2}f''[\mathbf{r}(t)](b^2(\mathbf{r}(t), t)dW(t)^2) \quad (\text{C.44})$$

Hay que tener en cuenta que se han utilizado dos resultados importantes:

- $dW(t)dt = 0$.
- $dt^{1+N} = 0$ para $N > 0$.

La demostración de estos resultados puede encontrarse en [17]. Intuitivamente puede verse que $dW(t) \sim dt^{1/2}$, por lo que ordenes mayores de 1 se pueden despreciar. Aplicando el resultado de la fórmula de Itô (C.41) a la ecuación (C.44), se obtiene:

$$df[\mathbf{r}(t)] = f'[\mathbf{r}(t)](a(\mathbf{r}(t), t)dt + b(\mathbf{r}(t), t)dW(t)) + \frac{1}{2}f''[\mathbf{r}(t)]b^2(\mathbf{r}(t), t)dt \quad (\text{C.45})$$

conocida como la *fórmula de Itô*. Como se puede observar, la regla de la cadena para el caso estocástico es distinta que para el caso determinista. La diferencia está en el tercer término, donde $(dW)^2 \simeq dt$ y por tanto, se debe llegar hasta el segundo orden en el desarrollo de Taylor [17].

Suponiendo que la función arbitraria $f[\mathbf{r}(t), t]$ es una función continua y con derivadas parciales $\frac{\partial f}{\partial t}$, $\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}$, $\frac{\partial^2 f}{\partial \mathbf{r}^2}$ en $[t_0, T] \times \mathbb{R}$ y $\mathbf{r}(t)$ un proceso estocástico solución a la ecuación C.17, con $\mathbf{r}(t_0) = \mathbf{r}_0$. Entonces, la EDE de $f[\mathbf{r}(t), t]$ quedaría, aplicando la ecuación (C.44), como:

$$df[t, \mathbf{r}(t)] = \left[\frac{\partial f[\mathbf{r}(t), t]}{\partial t} + \frac{\partial f[\mathbf{r}(t), t]}{\partial \mathbf{r}} a[t, \mathbf{r}(t)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f[\mathbf{r}(t), t]}{\partial \mathbf{r}^2} b^2[\mathbf{r}(t), t] \right] dt + \frac{\partial f[\mathbf{r}(t), t]}{\partial \mathbf{r}} b[\mathbf{r}(t), t] dW(t). \quad (\text{C.46})$$

APÉNDICE D

Ecuación de transporte de un conjunto de escalares por medio de PDF

D.1. Formulación

La ecuación general de transporte para un escalar α reactivo $\mathbf{c} = [c_\alpha(\mathbf{x}, t)]$, como puede ser el O_3 , se representa por la ecuación :

$$\frac{\partial c_\alpha}{\partial t} + u_j \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_j} = \gamma \frac{\partial^2 c_\alpha}{\partial x_j \partial x_j} + S_\alpha(\mathbf{c}), \quad 1 < \alpha < s \quad (\text{D.1})$$

donde $S_\alpha(\mathbf{c})$ representa el término fuente debido a las reacciones químicas correspondiente al escalar α , $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ es el campo de velocidades calculado por las ecuaciones de Navier-Stokes y γ representa la difusión molecular y depende de la temperatura y presión del sistema, así como de la composición molecular y es considerada igual para todos los escalares.

El siguiente paso es formular la ecuación de transporte en términos de PDF. En el anexo A se puede ver que la PDF de los escalares representada por P_c es igual a:

$$P_c = P_c(\boldsymbol{\phi};, x, t) = \langle \delta_c \rangle = P \{ \boldsymbol{\phi} \leq \mathbf{c}(x, t) < \boldsymbol{\phi} + d\boldsymbol{\phi} \} \quad (\text{D.2})$$

donde $\delta_c = \delta(\boldsymbol{\phi} - \mathbf{c}) = \prod_{\alpha=1}^s \delta(\phi_\alpha - c_\alpha)$ siendo δ la delta de Dirac. La derivada de la ecuación (D.2) se puede expresar como:

$$\frac{\partial P_c}{\partial t} = \left\langle \frac{\partial \delta_c}{\partial c_\alpha} \frac{\partial c_\alpha}{\partial t} \right\rangle. \quad (\text{D.3})$$

Para obtener la evolución temporal del escalar PDF, se usará la ecuación de transporte (D.1). En esta ecuación, u_j representa la velocidad del campo que se puede descomponer por $u_j = U_j - u'_j$, donde U_j representa la velocidad media del escalar y u'_j es la fluctuación de la velocidad. La ecuación de transporte quedaría como

$$\frac{\partial c_\alpha}{\partial t} + U_j \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_j} + u'_j \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_j} = \gamma \frac{\partial^2 c_\alpha}{\partial x_j \partial x_j} + S_\alpha(\mathbf{c}). \quad (\text{D.4})$$

Y se sustituye el valor $\frac{\partial c_\alpha}{\partial t}$ en la ecuación (D.3)

$$\frac{\partial P_c}{\partial t} = \left\langle \frac{\partial \delta_c}{\partial c_\alpha} \left(-U_j \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_j} - u'_j \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_j} + \gamma \frac{\partial^2 c_\alpha}{\partial x_j \partial x_j} + S_\alpha(\mathbf{c}) \right) \right\rangle. \quad (\text{D.5})$$

Desarrollando cada uno de los términos del lado izquierdo de la ecuación:

- $\left\langle \frac{\partial \delta_c}{\partial c_\alpha} \left(-U_j \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_j} \right) \right\rangle = \left\langle \left(-U_j \frac{\partial \delta_c}{\partial x_j} \right) \right\rangle = -U_j \frac{\partial P_c}{\partial x_j}.$

- $\left\langle \frac{\partial \delta_c}{\partial c_\alpha} \left(-u'_j \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_j} \right) \right\rangle = -\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\langle u'_j | \mathbf{c} = \phi \rangle P_c \right).$

- Para desarrollar el tercer término, se aplica la regla de la cadena:

$$\frac{\partial^2 \delta_c}{\partial x_j \partial x_j} = \frac{\partial^2 \delta_c}{\partial c_\alpha \partial c_\alpha} \frac{\partial c_\alpha \partial c_\alpha}{\partial x_j \partial x_j} + \frac{\partial \delta_c}{\partial c_\alpha} \frac{\partial^2 c_\alpha}{\partial x_j \partial x_j}$$

así, el tercer término queda como:

$$\gamma \left\langle \frac{\partial \delta_c}{\partial c_\alpha} \left(\frac{\partial^2 c_\alpha}{\partial x_j \partial x_j} \right) \right\rangle = \gamma \left\langle \frac{\partial^2 \delta_c}{\partial x_j \partial x_j} \right\rangle - \gamma \left\langle \frac{\partial^2 \delta_c}{\partial c_\alpha \partial c_\alpha} \frac{\partial c_\alpha \partial c_\alpha}{\partial x_j \partial x_j} \right\rangle = \gamma \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial P_c}{\partial x_j} \right) - \gamma \frac{\partial}{\partial^2 \phi_\alpha} \left[\left\langle \frac{\partial c_\alpha \partial c_\alpha}{\partial x_j \partial x_j} | \mathbf{c} = \phi \right\rangle P_c \right].$$

- y el término fuente

$$\left\langle \frac{\partial \delta_c}{\partial c_\alpha} S_\alpha(\mathbf{c}) \right\rangle = -\frac{\partial}{\partial \phi_\alpha} [S_\alpha(\phi) P_c].$$

Finalmente, la ecuación (D.5) se escribe:

$$\underbrace{\frac{\partial P_c}{\partial t}}_1 + \underbrace{U_j \frac{\partial P_c}{\partial x_j}}_2 + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\langle u'_j | \mathbf{c} = \phi \rangle P_c \right)}_3 = \underbrace{-\gamma \frac{\partial^2}{\partial \phi_\alpha^2} \left(\left\langle \frac{\partial c_\alpha \partial c_\alpha}{\partial x_j \partial x_j} | \mathbf{c} = \phi \right\rangle P_c \right)}_4 + \underbrace{\gamma \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial P_c}{\partial x_j} \right)}_5 - \underbrace{\frac{\partial}{\partial \phi_\alpha} [S_\alpha(\phi) P_c]}_6. \quad (\text{D.6})$$

Cada uno de estos términos representa:

1. La variación temporal de la PDF.
2. La convección media de la PDF debido a la velocidad media.
3. La convección turbulenta de la PDF debido a la fluctuación de la velocidad $\langle u'_j | \mathbf{c} = \phi \rangle$ cuando el conjunto de escalares \mathbf{c} toman el valor de ϕ . El escalar depende de la fluctuación de la velocidad, pero no posee información estadística al respecto, por lo que es necesario modelar el término. Es análogo al término del gradiente de difusión de la teoría cinética de gases y se suele modelar como:

$$\langle u'_j | \mathbf{c} = \phi \rangle P_c = -\Gamma_T \frac{\partial (P_c)}{\partial x_j} \quad (\text{D.7})$$

siendo Γ_T la difusividad turbulenta.

4. La disipación del escalar. Este termino incluye derivada respecto de ϕ , por lo que representa alguna forma de transporte en el espacio probabilístico. Físicamente, este término no modifica la media y disminuye el efecto de las fluctuaciones del escalar, por lo que reduce la varianza y experimentalmente la PDF se relaja hacia una curva cercana a la gaussiana. P_c contiene información del escalar en un punto, pero no de sus derivadas por lo que no se conoce el valor esperado de los gradientes de c . LMSE (Linear Mean-Square Estimation) [12] es la forma más sencilla de modelar este término:

$$\frac{\partial^2}{\partial \phi_\alpha^2} \left(\gamma \left\langle \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_j} \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_j} \middle| \mathbf{c} = \boldsymbol{\phi} \right\rangle P_c \right) = \frac{\partial}{\partial \phi_\alpha} \left(\frac{\omega_c}{2} (\phi_\alpha - C_\alpha) P_c \right) \quad (\text{D.8})$$

donde ω_c es la frecuencia característica asociada a la disipación de la varianza del escalar y \mathbf{c}_α como el valor medio del escalar.

5. La difusión en el espacio físico. Este término es muy pequeño en comparación con la difusión turbulenta. El número de Schmidt representa el cociente entre la difusión turbulenta y la molecular. Al tratarse la atmósfera de un medio turbulento, el número de Schmidt es muy grande y puede despreciarse la difusión molecular frente a la turbulenta.
6. El término fuente debido a las reacciones químicas. Este término aparece cerrado y es una de las principales ventajas del uso de las PDF, ya que al necesitar únicamente información local no necesita ser modelado. Este es un resultado esperado, tal y como se ha comentado en el capítulo 3.

La ecuación (D.6) quedaría como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_c}{\partial t} + U_j \frac{\partial P_c}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_T \frac{\partial P_c}{\partial x_j} \right) = \\ \gamma \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial P_c}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial}{\partial \phi_\alpha} \left(\frac{\omega_c}{2} (\phi_\alpha - C_\alpha) P_c \right) - \frac{\partial}{\partial \phi_\alpha} [S_\alpha(\boldsymbol{\phi}) P_c]. \end{aligned} \quad (\text{D.9})$$

La solución numérica a esta ecuación no es fácil, debido en gran parte a la alta dimensionalidad del problema (tres dimensiones de espacio, tiempo y el número de escalares). Hay diversos métodos numéricos para resolver este tipo de ecuaciones como el uso de volúmenes finitos ó, como se va a usar en este estudio, por medio de métodos estocásticos. Estos métodos puede ser eulerianos, donde el valor de las magnitudes de las partículas del fluido se evalúan en los nodos de la malla, o lagrangiano, donde es necesario conocer la posición de las partículas como otra variable estocástica. Para este trabajo, se ha seguido la idea propuesta por Valiño [49] que consiste en representar P_c como un conjunto de N campos estocásticos $\mathbf{r}_\alpha^n(\mathbf{x}, t)$ ($1 \leq n \leq N$) para cada uno de los escalares s , ($1 \leq \alpha \leq s$) dos veces diferenciables en el espacio. Así, la ecuación (D.2) quedaría como:

$$P_c(\phi; \mathbf{x}, t) \simeq \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \delta[\phi_\alpha - \mathbf{r}_\alpha^n(\mathbf{x}, t)] \cong \langle \delta[\phi_\alpha - \mathbf{r}_\alpha^n(\mathbf{x}, t)] \rangle = \delta_c \quad (\text{D.10})$$

donde δ representa la delta de Dirac y $\mathbf{r}_\alpha^n(\mathbf{x}, t)$ representa un campo Euleriano estocástico. Estos N campos no son campos escalares reales ya que son suaves para las escalas del tamaño de la malla, mientras que los escalares reales son suaves a escalas más pequeñas, pero sí que se puede exigir que los caminos estocásticos sean estadísticamente equivalente al real.

El siguiente paso es deducir la ecuación de transporte (D.9) en función de los campos estocásticos. Para deducir la ecuación completa, se separará la ecuación en términos convección-difusión, de mezcla molecular y, de reacción química.

D.1.1. Convección-difusión

Se va a tratar de resolver el siguiente término de la ecuación:

$$\frac{\partial P_c}{\partial t} = -U_j \frac{\partial P_c}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_T \frac{\partial P_c}{\partial x_j} \right) + \gamma \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial P_c}{\partial x_j} \right). \quad (\text{D.11})$$

Se toma una difusividad que incluye la difusión turbulenta y la molecular como $\Gamma' = \Gamma_T + \gamma$. La ecuación (D.11) queda como:

$$\frac{\partial P_c}{\partial t} = -U_j \frac{\partial P_c}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma' \frac{\partial P_c}{\partial x_j} \right) \quad (\text{D.12})$$

Desarrollando la derivada del último término y usando la regla de la cadena este quedaría como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma' \frac{\partial P_c}{\partial x_j} \right) &= \frac{\partial \Gamma'}{\partial x_j} \frac{\partial P_c}{\partial x_j} + \Gamma' \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial P_c}{\partial x_j} = \frac{\partial \Gamma'}{\partial x_j} \frac{\partial P_c}{\partial x_j} + \\ &\Gamma' \frac{\partial P_c}{\partial \phi_\alpha} \frac{\partial \phi_\alpha^2}{\partial x_j^2} + \Gamma' \frac{\partial^2 P_c}{\partial \phi_\alpha^2} \left(\frac{\partial \phi_\alpha}{\partial x_j} \right)^2 = \frac{\partial \Gamma'}{\partial x_j} \frac{\partial P_c}{\partial x_j} + \\ &- \Gamma' \frac{\partial}{\partial \phi_\alpha} \left\langle \left(\frac{\partial^2 \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j \partial x_j} \middle| \mathbf{r}_\alpha^n = \phi_\alpha \right) P_c \right\rangle + \Gamma' \frac{\partial^2}{\partial \phi_\alpha^2} \left\langle \left(\frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n \partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j \partial x_j} \middle| \mathbf{r}_\alpha^n = \phi_\alpha \right) P_c \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{D.13})$$

Por tanto, la ecuación (D.12) queda como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_c}{\partial t} &= -U_j \frac{\partial P_c}{\partial x_j} + \frac{\partial \Gamma'}{\partial x_j} \frac{\partial P_c}{\partial x_j} - \Gamma' \frac{\partial}{\partial \phi_\alpha} \left\langle \left(\frac{\partial^2 \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j \partial x_j} \middle| \mathbf{r}_\alpha^n = \phi_\alpha \right) P_c \right\rangle \\ &+ \Gamma' \frac{\partial^2}{\partial \phi_\alpha^2} \left\langle \left(\frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n \partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j \partial x_j} \middle| \mathbf{r}_\alpha^n = \phi_\alpha \right) P_c \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{D.14})$$

y expresando esta ecuación en términos de la derivada de ϕ_α :

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_c}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial \phi_\alpha} \left(U_j \left\langle \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j} \middle| \mathbf{r}_\alpha^n = \phi_\alpha \right\rangle P_c \right) - \frac{\partial}{\partial \phi_\alpha} \left(\frac{\partial \Gamma'}{\partial x_j} \left\langle \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j} \middle| \mathbf{r}_\alpha^n = \phi_\alpha \right\rangle P_c \right) - \\ &\Gamma' \frac{\partial}{\partial \phi_\alpha} \left\langle \left(\frac{\partial^2 \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j \partial x_j} \middle| \mathbf{r}_\alpha^n = \phi_\alpha \right) P_c \right\rangle + \Gamma' \frac{\partial^2}{\partial \phi_\alpha^2} \left\langle \left(\frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n \partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j \partial x_j} \middle| \mathbf{r}_\alpha^n = \phi_\alpha \right) P_c \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{D.15})$$

Se trata de una ecuación de tipo Fokker Planck. El anexo B.1.1 y [17] presentan en mayor profundidad esta ecuación. En resumen, dada una ecuación en una dimensión de la forma:

$$\frac{\partial f(\phi, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \phi} [A(\phi, t)f(\phi, t)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} [B(\phi, t)f(\phi, t)] \quad (\text{D.16})$$

la forma para sus campos PDF viene dada por:

$$d\phi(t) = A[\phi(t), t] dt + \sqrt{B[\phi(t), t]} dW(t), \quad (\text{D.17})$$

Asemejando términos con la ecuación (D.15)

$$f(\phi, t) = P_c$$

$$A(\phi, t) = -U_j \left\langle \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j} \middle| \mathbf{r}_\alpha^n = \phi_\alpha \right\rangle + \frac{\partial \Gamma'}{\partial x_j} \left\langle \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j} \middle| \mathbf{r}_\alpha^n = \phi_\alpha \right\rangle + \Gamma' \left\langle \left(\frac{\partial^2 \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j \partial x_j} \middle| \mathbf{r}_\alpha^n = \phi_\alpha \right) \right\rangle,$$

$$A[\phi(t), t] = -U_j \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j} + \frac{\partial \Gamma'}{\partial x_j} \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j} + \Gamma' \frac{\partial^2 \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j \partial x_j} = -U_j \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma' \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j} \right),$$

$$B(\phi, t) = 2\Gamma' \left\langle \left(\frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n \partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j \partial x_j} \middle| \mathbf{r}_\alpha^n = \phi_\alpha \right) \right\rangle,$$

$$B[\phi(t), t] = 2\Gamma' \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j} \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j}.$$

Por lo que, utilizando la ecuación (D.17), la evolución de los campos estocásticos que representa la PDF quedaría como:

$$d\mathbf{r}_\alpha^n = -U_j \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j} dt + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma' \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j} \right) dt + \left(2\Gamma' \right)^{1/2} \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j} dW(t). \quad (\text{D.18})$$

D.1.2. Difusión molecular y reacción química

Ya solo quedan por resolver los dos últimos términos de la ecuación (D.9), es decir,

$$\frac{\partial}{\partial \phi_\alpha} \left(\frac{w_c}{2} (\phi_\alpha - C_\alpha) P_c \right) - \frac{\partial}{\partial \phi_\alpha} [S_\alpha(\phi) P_c].$$

Utilizando la ecuación (D.17), se tendría el primer término del lado derecho de la ecuación, es decir:

$$A(\phi, t) = -\frac{w_c}{2} (\mathbf{r}_\alpha^n - \mathbf{C}_\alpha) + S_\alpha(\phi)$$

y para cada campo estocástico, el efecto de la difusión molecular y las reacciones químicas serían:

$$d\mathbf{r}_\alpha^n = -\frac{w_c}{2} (\mathbf{r}_\alpha^n - \mathbf{C}_\alpha) dt + S_\alpha(\mathbf{r}^n) dt. \quad (\text{D.19})$$

D.1.3. Ecuación de transporte

La ecuación del transporte para cada campo quedará como:

$$\underbrace{d\mathbf{r}_\alpha^n}_1 = \underbrace{-U_j \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j} dt}_2 - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma' \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j} \right) dt}_3 + \underbrace{(2\Gamma')^{1/2} \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j} dW_j^n}_4 -$$

$$\underbrace{\frac{w_c}{2}(\mathbf{r}_\alpha^n - \mathbf{C}_\alpha)}_5 dt + \underbrace{S_\alpha(\mathbf{r}^n)}_6 dt. \quad (\text{D.20})$$

Los términos de la ecuación representan el efecto de la:

1. Evolución temporal del transporte del campo $\mathbf{r}_\alpha^n(\mathbf{x}, t)$.
2. Convección turbulenta del campo debido al flujo medio.
3. Difusión turbulenta del campo escalar. Nótese que este término incluye la difusión a nivel molecular aunque comparado con el transporte turbulento es mucho menor.
4. Efecto estocástico de la difusión turbulenta. Se ha supuesto que $\Gamma_T \gg \gamma$, por lo que $\Gamma' = \Gamma_T$.
5. Mezcla molecular que es el único término que implica las interacciones locales entre los distintos campos. Este término hace que la concentración del escalar local se relaje hacia la media de las PDF en ese punto. El ratio de relajación viene dado por la frecuencia característica w_c .
6. Término fuente de los escalares reactivos.

Se trata de una formulación puramente Euleriana, ya que cada campo estocástico es definido para todo el dominio espacial del flujo. Es básicamente una ecuación de convección-difusión con término fuente y la contribución estocástica ligada al modelado del transporte turbulento. El término de mezcla molecular incluye la interacción local entre diferentes campos. Hay que notar que los campos estocásticos son continuos en el tiempo pero no diferenciables, debido al término de Wiener. La continuidad temporal se mantiene implementando un cierre que mantiene el campo escalar suave espacialmente.

APÉNDICE E

Desarrollo del método de Debrabant

La ecuación del transporte del campo n ($1 < n < N$) del escalar α ($1 < \alpha < s$) aplicando el uso de N campos estocásticos \mathbf{r} es

$$\begin{aligned}
 d\mathbf{r}_\alpha^n = & \underbrace{-U_j \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j} dt}_{\text{convección del escalar}} - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma' \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j} \right) dt}_{\text{difusión del escalar}} + \\
 & \underbrace{(2\Gamma')^{1/2} \frac{\partial \mathbf{r}_\alpha^n}{\partial x_j} dW_j^n - \frac{\omega_c}{2} (\mathbf{r}_\alpha^n - c_\alpha) dt}_{\text{términos estocásticos del escalar}} + \underbrace{S_\alpha(\mathbf{r}^n) dt}_{\text{término fuente}}
 \end{aligned} \tag{E.1}$$

donde U_j es la velocidad media del escalar, Γ' la suma de la difusión turbulenta y molecular, W_j^n representa el término de Wiener que depende de la posición en el espacio y del tiempo, ω_c la frecuencia característica, c_α es la media del escalar y $S_\alpha(\mathbf{r}^n)$ es el término fuente evaluado para cada PDF.

Esta ecuación se resuelve por medio del método de pasos fraccionados. A continuación se detalla como se resuelve cada término de la ecuación.

E.1. Difusión del escalar

El término Γ' representa, como ya se ha comentado, la difusión turbulenta $\Gamma' = K$. Este término depende de la malla y es igual para todos los escalares. La componente horizontal se calcula por medio de la deformación horizontal. La viscosidad turbulenta se calcula como:

$$K_h = 0.25l_h^2 \text{ máx} \left[0.25, (D_{11} - D_{22})^2 + \overline{D_{12}^2}^{xy} \right] \tag{E.2}$$

$$K_v = 0 \tag{E.3}$$

La longitud característica se calcula como:

$$l_h = \sqrt{\Delta x \Delta y}, \quad (\text{E.4})$$

Una vez obtenido la viscosidad turbulenta ya se puede calcular la difusión. La discretización espacial para el escalar es:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(K \frac{\partial \mathbf{r}^n}{\partial x_j} \right) = & +m_x [\delta_x (\overline{\mu}_d^x H_1(\mathbf{r}^n)) - \mu_d \delta_z (\overline{z}_x^x \overline{H_1(\mathbf{r}^n)}^{x\eta})] \\ & + m_y [\delta_y (\overline{\mu}_d^y H_2(\mathbf{r}^n)) - \mu_d \delta_z (\overline{z}_y^y \overline{H_2(\mathbf{r}^n)}^{y\eta})] + \mu_d \delta_z (\overline{K}_v^\eta \delta_z \mathbf{r}^n) \end{aligned} \quad (\text{E.5})$$

donde

$$H_1(\mathbf{r}^n) = \overline{m}_x^x \overline{K}_h^x (\delta_x \mathbf{r}^n - z_x \delta_z (\overline{\mathbf{r}^n}^{x\eta})) \quad (\text{E.6})$$

$$H_2(\mathbf{r}^n) = \overline{m}_y^y \overline{K}_h^y (\delta_y \mathbf{r}^n - z_y \delta_z (\overline{\mathbf{r}^n}^{y\eta})) \quad (\text{E.7})$$

siendo m_x y m_y el inverso del tamaño de la celda, δ_x , δ_y y δ_z factores de escala del mapa, z_x y z_y factores de escala verticales que surgen debido a que las coordenadas empleadas son cartesianas y μ_d representa la masa por unidad de área en la columna del dominio del modelo.

E.2. Convección del escalar

La parte convectiva se calcula utilizando un esquema de quinto orden para la convección horizontal y de tercer orden para la convección vertical.

- Horizontal:

$$U_j \frac{\partial \mathbf{r}^n}{\partial x_j} = (U_j \overline{\mathbf{r}^n}^{X_{adv}})_{j-1/2}^{6th} - \left| \frac{U_j}{\Delta x} \right| \frac{1}{60} [(\mathbf{r}_{j+2}^n + \mathbf{r}_{j-3}^n) - 5(\mathbf{r}_{j+1}^n + \mathbf{r}_{j-2}^n) + 10(\mathbf{r}_j^n + \mathbf{r}_{j-1}^n)].$$

- Vertical:

$$U_j \frac{\partial \mathbf{r}^n}{\partial x_j} = (U_j \overline{\mathbf{r}^n}^{X_{adv}})_{i-1/2}^{4th} + \left| \frac{U_j}{\Delta y} \right| \frac{1}{12} [(\mathbf{r}_{i+1}^n + \mathbf{r}_{i-2}^n) - 3(\mathbf{r}_i^n + \mathbf{r}_{i-1}^n)].$$

E.3. Término fuente

El término fuente es calculado por medio del esquema químico RADM2 (Regional Acid Deposition Model, version 2) [5, 44] que incluye 157 reacciones y representado inorgánicamente por 14 especies y orgánicamente por 26 especies estables y 16 radicales peróxido. Mas información se puede ver en F.6.2.

E.4. Términos estocásticos

Para la resolución de la ecuación de la ecuación (E.1) se ha optado por un nuevo método de tipo Runge-Kutta de tercer orden propuesto por Debrabant [8]. Este método resuelve ecuaciones diferenciales estocásticas donde hay procesos de tipo Wiener, lo cual corresponde con la ecuación de transporte del escalar planteada por Valiño [49]. Supóngase que se tiene una ecuación integral estocástica del tipo:

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 + \int_{t_0}^t g_0(\mathbf{r}(s), s) ds + \sum_{i=1}^m g_i (W_i(t) - W_i(t_0)). \quad (\text{E.8})$$

El método de Debrabant sigue las siguientes etapas:

$$\mathbf{r}_{n+1} = \mathbf{r}'_n + \Delta t \sum_{i=1}^s \alpha_i g_o(H_i, t + c_j \Delta t) + \sqrt{\Delta t} \sum_{l=1}^m g_l \xi_l \quad (\text{E.9})$$

donde

$$\mathbf{r}'(t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \left(-U_j \frac{\partial \mathbf{r}^n}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma' \frac{\partial \mathbf{r}^n}{\partial x_j} \right) + S_\alpha(\mathbf{r}^n) \right) \quad (\text{E.10})$$

$$H_i = \mathbf{r}_n + \Delta t \sum_{j=1}^s a_{ij} g_0(H_j, t + c_j \Delta t) + \sqrt{\Delta t} \sum_{l=1}^m g_l (b_{1,i} \xi_l + b_{2,i} \xi_{m+l}) \quad (\text{E.11})$$

donde ξ_k , $k = 1, \dots, 2m$ es una variable aleatoria independiente del Δt . $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_s)^T$, $A = (a_{ij})_{i,j=1,\dots,s}$, $c = (c_1, \dots, c_s)^T$, $b_1 = (b_{1,1}, \dots, b_{1,s})^T$ y $b_2 = (b_{2,1}, \dots, b_{2,s})^T$ son coeficientes constantes y $m = s = 3$, al tratarse de un método de orden 3. Los valores de los coeficientes son:

$$a_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 3/8 & 1/8 & 0 & 0 \\ -0.4526683126055039 & -0.4842227708685013 & 1.9368910834740051 & 0 \end{pmatrix}$$

$$b_1 = \begin{pmatrix} -0.01844540496323970 \\ 0.8017012756521233 \\ 0.5092227024846198 \\ 0.9758794209767762 \end{pmatrix} \quad b_2 = \begin{pmatrix} -0.1866426386543421 \\ -0.8575745885712401 \\ -0.4723392695015512 \\ 0.3060354860326548 \end{pmatrix}$$

$$c = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1/2 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \alpha = \begin{pmatrix} 1/6 \\ -0.005430430675258792 \\ 2/3 \\ 0.1720970973419255 \end{pmatrix}$$

y la variable aleatoria tiene el valor y la probabilidad asociada dada por:

$$P(\xi_k = \sqrt{3}) = P(\xi_k = -\sqrt{3}) = \frac{1}{6} \\ P(\xi_k = 0) = \frac{2}{3}$$

$$g_0 = -\frac{\omega_c}{2}(\mathbf{r}^n - C), \quad (\text{E.12})$$

$$g_i = (2\Gamma')^{1/2} \frac{\partial \mathbf{r}^n}{\partial x_i}. \quad (\text{E.13})$$

Las etapas del método de Debrabant seguirían el siguiente algoritmo:

1. Primera etapa:

$$H_1 = \mathbf{r}'(t) + \sqrt{\Delta t} \sum_{l=1}^m (2\Gamma')^{1/2} \frac{\partial \mathbf{r}^n}{\partial x} (b_{1,1}\xi_l + b_{2,1}\xi_{m+l}), \quad (\text{E.14})$$

$$g_{01}(H_1, t + \Delta t) = -\frac{w_c}{2}(H_1 - C)\Delta t. \quad (\text{E.15})$$

2. Segunda etapa:

$$H_2 = \mathbf{r}'(t) + \Delta t \sum_{j=1}^s a_{2j}g_{01}(H_1, t + \Delta t) + \sqrt{\Delta t} \sum_{l=1}^m (2\Gamma')^{1/2} \frac{\partial \mathbf{r}^n}{\partial x} (b_{1,2}\xi_l + b_{2,2}\xi_{m+l}), \quad (\text{E.16})$$

$$g_{02}(H_2, t + 0.5\Delta t) = -\frac{w_c}{2}(H_2 - C)0.5\Delta t. \quad (\text{E.17})$$

3. Tercera etapa:

$$H_3 = \mathbf{r}'(t) + \Delta t \sum_{j=1}^s a_{3j}g_{02}(H_2, t + 0.5\Delta t) + \sqrt{\Delta t} \sum_{l=1}^m (2\Gamma')^{1/2} \frac{\partial \mathbf{r}^n}{\partial x} (b_{1,3}\xi_l + b_{2,3}\xi_{m+l}), \quad (\text{E.18})$$

$$g_{03}(H_3, t + \Delta t) = -\frac{w_c}{2}(H_3 - C)\Delta t. \quad (\text{E.19})$$

4. Cuarta etapa:

$$H_4 = \mathbf{r}'(t) + \Delta t \sum_{j=1}^s a_{4j}g_{03}(H_3, t + \Delta t) + \sqrt{\Delta t} \sum_{l=1}^m (2\Gamma')^{1/2} \frac{\partial \mathbf{r}^n}{\partial x} (b_{1,4}\xi_l + b_{2,4}\xi_{m+l}), \quad (\text{E.20})$$

$$g_{04}(H_4, t + \Delta t) = -\frac{w_c}{2}(H_4 - C)\Delta t. \quad (\text{E.21})$$

La solución quedaría de la forma:

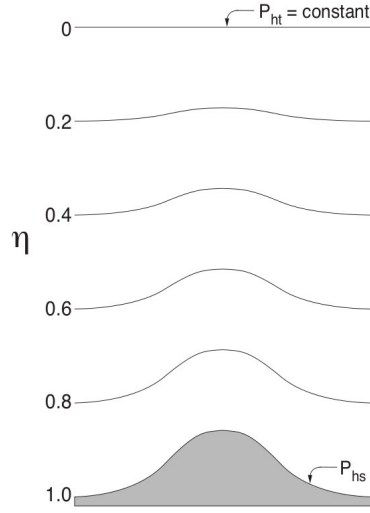
$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{n+1}(t) &= \mathbf{r}'(t) + \Delta t \sum_{j=1}^s a_{2j}g_{01}(H_1, t + \Delta t) + \Delta t \sum_{j=1}^s a_{3j}g_{02}(H_2, t + 0.5\Delta t) \\ &+ \Delta t \sum_{j=1}^s a_{3j}g_{03}(H_3, t + \Delta t) + \Delta t \sum_{j=1}^s a_{4j}g_{04}(H_4, t + \Delta t) + \sqrt{\Delta t} \sum_{l=1}^m g_l \xi_l. \end{aligned} \quad (\text{E.22})$$

APÉNDICE F

Modelo WRF-Chem

El modelo numérico de predicción meteorológica y simulación atmosférica WRF (Weather Research and Forecasting model) fue diseñado en colaboración con varios centros americanos: NCAR (National Center of Atmospheric Research), NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration's), NCEP (National Center for Environmental Prediction), FSL (Forecast System Laboratory) y AFWA (Air Force Weather Agency) entre otros. Su principal objetivo es ser una herramienta que permita su uso tanto en predicciones meteorológicas diarias como de investigación. WRF es un código libre, paralelizado, flexible y en continua mejora mantenido internacionalmente por la comunidad científica, profesores y usuarios a nivel operacional. Se puede usar para un amplio rango de simulaciones desde escalas muy pequeñas hasta a nivel global. Destaca su uso en aplicaciones en tiempo real, estudios de parametrización física de la atmósfera, simulaciones a escala regional, estudios sobre calidad del aire y predicción de huracanes entre otros. El sistema permite el uso de datos reales para optimizar las condiciones iniciales de las simulaciones, así como datos procedentes de otros modelos. El potente modelo físico incluye más de 100 opciones y van aumentando cada día gracias al avance en las investigaciones sobre la física de la atmósfera. Este modelo incluye modelado de nubes, modelado de los procesos de cambio de la fase acuosa, modelos de distintas superficies incluyendo todo tipo de vegetación, humedales e incluso nieve y hielo, cálculos en las capas límites, predicción de la energía cinética turbulenta, o distintos esquemas de radiación entre otros.

El módulo de WRF utilizado es ARW (Advanced Research WRF). Las principales características del modelo es que trata a la atmósfera como un fluido euleriano, compresible y no hidrostático. Las coordenadas verticales son las de presión hidrostática, por tanto no son cartesianas en vertical, y la malla es tipo Arakawa C. Una descripción detallada del modelo puede encontrarse en la web para usuarios <http://www.mmm.ucar.edu/wrf/users/> o en la guía de usuario ([42]).


 Figura F.1.: coordenadas η para ARW.

F.1. Ecuaciones del modelo

Las ecuaciones Eulerianas no hidrostáticas, se formulan a través de las coordenadas verticales de presión (η), definida como

$$\eta = (p_h - p_{ht})/\mu \quad (\text{F.1})$$

donde $\mu = p_{hs} - p_{ht}$ siendo p_h la componente hidrostática de la presión, y p_{hs} y p_{ht} los valores de presión en la superficie y en la capa más alta del dominio. Las coordenadas η así definidas, varían entre 1 en la superficie del terreno y 0 en el límite superior del dominio computacional.

El resto de variables del flujo se definen como:

$$\mathbf{V} = \mu \mathbf{v} = (U, V, W); \quad \Omega = \mu \dot{\eta}; \quad \Theta = \mu \theta \quad (\text{F.2})$$

donde $\mu(x, y)$ representa la masa por unidad de área en la columna del dominio del modelo en (x, y) , \mathbf{v} es el vector velocidad en componente covariante, $\dot{\eta}$ es la componente contravariante en vertical de la velocidad y θ es la temperatura potencial. Usando el geopotencial $\phi = gz$ y la presión p , las ecuaciones de flujo quedan como:

$$\frac{\partial U}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{V}u) - \frac{\partial}{\partial x} \left(p \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(p \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = F_U \quad (\text{F.3})$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{V}v) - \frac{\partial}{\partial y} \left(p \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(p \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) = F_V \quad (\text{F.4})$$

$$\frac{\partial W}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{V}w) - g \left(\frac{\partial p}{\partial \eta} - \mu \right) = F_W \quad (\text{F.5})$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{V}\theta) = F_\Theta \quad (\text{F.6})$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{V}) = 0 \quad (\text{F.7})$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \mu^{-1}(\mathbf{V} \cdot \nabla \phi - gW) = 0 \quad (\text{F.8})$$

En general para una variable a los siguientes operadores representan:

$$\nabla \cdot \mathbf{V}a = \frac{\partial(Ua)}{\partial x} + \frac{\partial(Va)}{\partial y} + \frac{\partial(\Omega a)}{\partial \eta}$$

y

$$\mathbf{V} \cdot \nabla a = U \frac{\partial a}{\partial x} + V \frac{\partial a}{\partial y} + \Omega \frac{\partial a}{\partial \eta}$$

En las ecuaciones (A.9)-(F.5) los términos F_U, F_V, F_W y F_Θ representan las fuerzas que surgen del modelo físico, de la mezcla turbulenta, de las proyecciones esféricas y de la rotación de la tierra. También hay que tener en cuenta la definición del inverso de la densidad $\alpha = 1/\rho$:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \eta} = -\alpha \mu = -\frac{\mu}{\rho} \quad (\text{F.9})$$

Y, finalmente, la ecuación de estado:

$$p = p_0(R_d \theta / p_0 \alpha)^{\gamma_d} \quad (\text{F.10})$$

donde $\gamma_d = c_{pd}/c_{vd} = 1.4$ representa el ratio entre las capacidades caloríficas del aire, R_d es la constante de gases para aire seco y p_0 es la presión de referencia (generalmente 10^5 Pa).

Las ecuaciones (A.9)-(F.10) corresponden al aire seco. Cuando se introduce la humedad, se incluye en las ecuaciones de aire seco para la conservación de la masa un término fuente. Redefiniendo la coordenada vertical como:

$$\eta = (p_{dh} - p_{dht})/\mu_d \quad (\text{F.11})$$

donde p_{dh} es la presión hidrostática suponiendo aire seco (sin vapor de agua), p_{dht} es la presión hidrostática en la capa más alta del dominio y μ_d como el peso de la columna de aire seco por encima de cada punto (X, Y) . El resto de variables de flujo quedan definidas como:

$$\mathbf{V} = \mu_d \mathbf{v} = (U, V, W); \quad \Omega = \mu_d \eta; \quad \Theta = \mu_d \theta \quad (\text{F.12})$$

Con estas definiciones, las ecuaciones de euler con la humedad incluida quedarían como:

$$\frac{\partial U}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{V}u) + \mu_d \alpha \frac{\partial p}{\partial x} + (\alpha/\alpha_d) \frac{\partial}{\partial \eta} (p \frac{\partial \phi}{\partial x}) = F_U \quad (\text{F.13})$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{V}v) + \mu_d \alpha \frac{\partial p}{\partial y} + (\alpha/\alpha_d) \frac{\partial}{\partial \eta} (p \frac{\partial \phi}{\partial y}) = F_V \quad (\text{F.14})$$

$$\frac{\partial W}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{V}w) - g((\alpha/\alpha_d) \frac{\partial p}{\partial \eta} - \mu_d) = F_W \quad (\text{F.15})$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{V}\theta) = F_\Theta \quad (\text{F.16})$$

$$\frac{\partial \mu_d}{\partial t} (\nabla \cdot \mathbf{V}) = 0 \quad (\text{F.17})$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \mu_d^{-1}(\mathbf{V} \cdot \nabla \phi - gW) = 0 \quad (\text{F.18})$$

y se añade la ecuación:

$$\frac{\partial Q_m}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{V} q_m) = F_{Q_m} \quad (\text{F.19})$$

donde q_m representa de forma general los ratios de mezcla de vapor de agua (q_v), hielo (q_i), lluvia (q_r), nubes (q_c), etc. Adicionalmente, $Q_m = \mu_d q_m$ y $\theta_m = \theta(1 + (R_v/R_d)q_v) \approx \theta(1 + 1.61q_v)$.

La ecuación del inverso de la densidad queda como:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \eta} = -\alpha_d \mu_d \quad (\text{F.20})$$

y la ecuación de estado para el aire:

$$p = p_0(R_d \theta_m / p_0 \alpha_d)^{\gamma_d} \quad (\text{F.21})$$

Con el fin de reducir los errores se discretizan las variables en función de las variables de referencia ($\bar{p}, \bar{\phi}, \bar{\alpha}, \bar{\mu}_d$), las cuales únicamente dependen de la altura y satisfacen las ecuaciones que gobiernan una atmósfera en reposo y, de la perturbación de las variables ($p', \phi', \alpha', \mu'_d$). El estado de referencia en el balance hidrostático depende únicamente de \bar{z} por lo que, en función de esta nueva discretización quedaría como: $p = \bar{p}(\bar{z}) + p'$, $\phi = \bar{\phi}(\bar{z}) + \phi'$, $\alpha = \bar{\alpha}(\bar{z}) + \alpha'$ y $\mu_d = \bar{\mu}_d(x, y) + \mu'_d$.

F.2. Discretización del modelo

F.2.1. Discretización temporal

El esquema usado en WRF para la integración temporal se trata de un (RK3) ([55]). Este esquema integra un conjunto de ecuaciones diferenciales usando una formulación predictor-corrector. Definiendo las variables de pronóstico como $\Phi = (U, V, W, \Theta, \phi', \mu', Q_m)$ y las ecuaciones del modelo como $\Phi_t = R(\phi)$ la integración del RK3 toma tres pasos para llegar de $\Phi(t)$ a la solución $\Phi(t + \Delta t)$:

$$\Phi^* = \Phi^t + \frac{\Delta t}{3} R(\Phi^t) \quad (\text{F.22})$$

$$\Phi^{**} = \Phi^t + \frac{\Delta t}{2} R(\Phi^*) \quad (\text{F.23})$$

$$\Phi^{t+\Delta t} = \Phi^t + \Delta t R(\Phi^{**}) \quad (\text{F.24})$$

Este esquema tiene un error de tercer orden, proporcional a Δt^3 , para las ecuaciones lineales mientras que para las ecuaciones no lineales su error es de segundo orden, proporcional a Δt^2 . Dentro de cada paso temporal, las perturbaciones se integran usando pequeños pasos temporales acústicos ([55]). El esquema de RK3 consiste en dos vueltas, una exterior con el paso temporal de la integración del Runge-Kutta y otra interna con el modo de integración de los acústicos. En estos últimos, el trabaja con una versión linealizada de las ecuaciones de transporte originales (perturbaciones acústicas pequeñas) lo que permite un cálculo rápido de las mismas.

Comienza el paso temporal RK

1. Primer paso temporal: se calculan los términos fuerzas F_ϕ
2. Se calculan las fluctuaciones para la convección y la presión R^{t*}

Comienza el bucle para los pasos acústicos

- a) Cálculo del momento horizontal
- b) Cálculo de la ecuación de continuidad
- c) Cálculo de la temperatura potencial
- d) Cálculo del momento vertical
- e) Análisis del paso acústico y las perturbaciones de presión y densidad.

Acaba el paso acústico

3. Cálculo de la convección del escalar
4. Cálculo de las perturbaciones de presión y densidad.

Fin del bucle RK

Figura F.2.: Esquema de discretización temporal.

F.2.2. Discretización espacial

ARW usa el almacenamiento en mallas tipo Arakawa C, donde en la mitad de las caras se almacena las velocidades mientras que en el centro de la celda se almacenan los escalares. En la figura F.3 se puede ver la discretización espacial de las variables.

F.3. Convección

Los términos convectivos son de la forma:

$$R_{U_{adv}}^{t*} = -m_x[\partial_x(Uu) + \partial_y(Vu)] + \partial_\eta(\Omega u) \quad (\text{F.25})$$

$$R_{V_{adv}}^{t*} = -m_y[\partial_x(Uv) + \partial_y(Vv)] + (m_x/m_y)\partial_\eta(\Omega v) \quad (\text{F.26})$$

$$R_{\mu_{adv}}^{t*} = -m_x m_y[\partial_x U + \partial_y V] + m_y \partial_\eta \Omega \quad (\text{F.27})$$

$$R_{\Theta_{adv}}^{t*} = -m_x m_y[\partial_x(U\theta) + \partial_y(V\theta)] - m_y \partial_\eta(\Omega \theta) \quad (\text{F.28})$$

$$R_{W_{adv}}^{t*} = -(m_x m_y / m_y)[\partial_x(Uw) + \partial_y(Vw)] + \partial_\eta(\Omega w) \quad (\text{F.29})$$

$$R_{\phi_{adv}}^{t*} = -\mu_d^{-1}[m_x m_y(U\partial_x \phi + V\partial_y \phi) + m_y \Omega \partial_\eta \phi] \quad (\text{F.30})$$

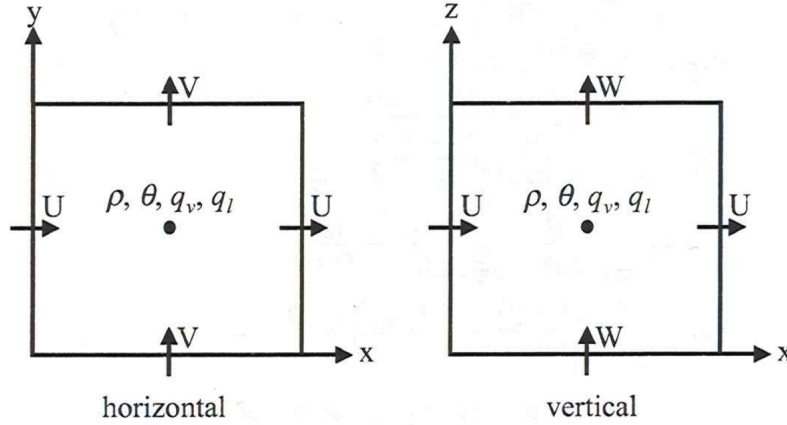


Figura F.3.: Discretización espacial de las variables.

Orden	Operador $(\bar{q}^{X_{adv}})_{i-1/2}$
2	$\frac{1}{2}(q_i + q_{i-1})$
4	$\frac{7}{12}(q_i + q_{i-1}) - \frac{1}{12}(q_{i+1} + q_{i-2})$
6	$\frac{37}{60}(q_i + q_{i-1}) - \frac{2}{15}(q_{i+1} + q_{i-2}) + \frac{1}{60}(q_{i+2} + q_{i-3})$
3	$(\bar{q}^{X_{adv}})_{i-1/2}^{4th} + \text{sign}(U) \frac{1}{12} [(q_{i+1} + q_{i-2}) - 3(q_i + q_{i-1})]$
5	$(\bar{q}^{X_{adv}})_{i-1/2}^{6th} - \text{sign}(U) \frac{1}{60} [(q_{i+2} + q_{i-3}) - 5(q_{i+1} + q_{i-2}) + 10(q_i + q_{i-1})]$

Cuadro F.1.: Operadores para los distintos ordenes en la convección

donde m_x y m_y son factores de escala en función de la proyección escogida definidos como: $(m_x, m_y) = \frac{(\Delta x, \Delta y)}{\text{distancia tierra}}$ y t^* indica que estos valores se calculan una vez en cada paso Runge-Kutta temporal pero no en los pasos temporales acústicos.

Para la ecuación de conservación de la masa, la divergencia del flujo se discretiza usando una aproximación de segundo orden centrado:

$$R_{\mu_{adv}}^{t*} = -m_x m_y [\partial_x U + \partial_y V]^{t*} + m_y \partial_\eta \Omega^{t*} \quad (\text{F.31})$$

ARW utiliza una discretización temporal de tipo Runge-Kutta de tercer orden tanto para los momentos como para los escalares. Para un escalar, la ecuación que describe la convección quedaría de la forma:

$$R_{q_{adv}}^{t*} = -m_x m_y [\partial_x (U \bar{q}^{x_{adv}}) + \partial_y (V \bar{q}^{y_{adv}})] - m_y \partial_\eta (\Omega \bar{q}^{\eta_{adv}}) \quad (\text{F.32})$$

donde

$$\delta_x (U \bar{q}^{x_{adv}}) = \Delta x^{-1} [(U \bar{q}^{x_{adv}})_{i+1/2} - (U \bar{q}^{x_{adv}})_{i-1/2}] \quad (\text{F.33})$$

El orden del esquema de la convección puede variar desde segundo orden hasta sexto, dependiendo de como se defina el operador $\bar{q}^{X_{adv}}$. En la tabla F.1 se pueden ver los operadores para cada orden. Los ordenes pares se basan en un esquema de diferencias centradas mientras que los impares utilizan esquemas de tipo upwind.

La discretización espacial utilizada para el transporte escalar es un esquema definido positivo. Esto quiere decir que nunca puede haber valores máxicos negativos, pero esto no siempre ocurre en el programa, ya que el esquema de transporte Runge-Kutta puede dar resultados negativos.

Lo que se hace es compensarlos para que sean positivos. Lo mismo puede ocurrir según la opción física que se escoja. Cuando aparece un valor negativo este se toma como cero, lo que aumenta la masa de la especie. Para que se conserve la masa, se hace una renormalización contrarrestando este efecto. Estos esquemas se describen más ampliamente en [43] y [55].

F.4. Difusión

ARW tiene tres formulaciones para la disipación espacial: difusión a lo largo de la superficie, difusión en el espacio físico (x,y,z) y difusión de sexto orden en la coordenada horizontal superficial. Esta última esta descrita en más detalladamente en [42].

F.4.1. Difusión horizontal y vertical en coordenadas superficiales

La parte difusiva de las ecuaciones (F.13)-(F.19) para una variable general a y teniendo en cuenta los factores de escala en función de la proyección seleccionada se puede expresar como:

$$\partial_t(\mu_d a) = \dots + \mu_d [m_x \partial_x (m_x K_h \partial_x a) + m_y \partial_y (m_x K_h \partial_y a)] + g^2 (\mu_d \alpha)^{-1} \partial_\eta (K_v \alpha^{-1} \partial_\eta a) \quad (\text{F.34})$$

Las ecuaciones del momento horizontal y vertical discretizadas espacialmente quedarían como:

$$\partial_t U = \dots + \overline{\mu_d^x} \overline{m_x^x} [\delta_x (m_x K_h \partial_x u) + \delta_y (\overline{m_y^{xy}} \overline{K_h^{xy}} \partial_y u)] + m_y^{-1} g^2 (\overline{\mu_d^x} \overline{\alpha^x})^{-1} \delta_\eta (\overline{K_v^{x\eta}} (\overline{\alpha^{x\eta}})^{-1} \delta_\eta u)$$

$$\partial_t V = \dots + \overline{\mu_d^y} \overline{m_y^y} [\delta_x (\overline{m_x^{xy}} \overline{K_h^{xy}} \partial_x v) + \delta_y (m_y K_y \partial_y v)] + m_x^{-1} g^2 (\overline{\mu_d^y} \overline{\alpha^y})^{-1} \delta_\eta (\overline{K_v^{y\eta}} (\overline{\alpha^{y\eta}})^{-1} \delta_\eta v)$$

$$\partial_t W = \dots + \mu_d m_x [\delta_x (\overline{m_x^x} \overline{K_h^{x\eta}} \partial_x w) + \delta_y (\overline{m_y^y} \overline{K_h^{y\eta}} \partial_y w)] + m_y^{-1} g^2 (\mu_d \overline{\alpha^\eta})^{-1} \delta_\eta (K_v \alpha^{-1} \delta_\eta w)$$

y para un escalar quedarían:

$$\partial_t(\mu_d q) = \dots + \mu_d m_x m_y [\delta_x (\overline{m_x^x} Pr^{-1} \overline{K_h^x} \partial_x q) + \delta_y (\overline{m_y^y} Pr^{-1} \overline{K_h^y} \partial_y q)] +$$

$$g^2 (\mu_d \alpha)^{-1} \delta_\eta (\overline{K_v^\eta} (\overline{\alpha^\eta})^{-1} \delta_\eta q)$$

La formulación de ARW permite que la constante de viscosidad turbulenta en dirección horizontal puede variar en el espacio pero no en dirección vertical. Estas viscosidades pueden introducirse al programa a través de cuatro opciones:

1. Valores constantes especificados de forma externa
2. K_h determinado de la deformación horizontal. Se usaría un cierre de primer orden tipo Smagorinsky
3. Cierre Smagorinsky 3D
4. Cierre de tipo TKE.

En nuestro caso de estudio se eligió la segunda opción debido al tamaño de malla en el que se trabaja. La cuarta opción es más precisa para mallas con una resolución espacial inferior a un kilómetro.

F.4.2. Difusión horizontal y vertical en el espacio físico

Como el sistema usa coordenadas geométricas en altura y para evaluar la física se necesitan coordenadas métricas, ARW usa el geopotencial para hacer este cambio de coordenadas. Por ello, al inicio de cada paso del Runge-Kutta se definen las coordenadas métricas como:

$$z_x = g^{-1} \delta_x \phi$$

y

$$z_y = g^{-1} \delta_y \phi$$

Estos términos métricos se definen en niveles de w . z_x y z_y coinciden en la horizontal con las velocidades. Los términos de difusión vertical son evaluados en coordenadas geométricas por lo que no es necesario hacer el cambio de coordenadas. Las ecuaciones de momento en dirección horizontal y vertical teniendo en cuenta el tensor de esfuerzos de las velocidades quedaría como:

$$\partial_t U = \dots - m_x [\partial_x \tau_{11} + \partial_y \tau_{12} - \partial_z (z_x \tau_{11} + z_y \tau_{12})] - \partial_z \tau_{13} \quad (\text{F.35})$$

$$\partial_t V = \dots - m_y [\partial_x \tau_{12} + \partial_y \tau_{22} - \partial_z (z_x \tau_{12} + z_y \tau_{22})] - \partial_z \tau_{23} \quad (\text{F.36})$$

$$\partial_t W = \dots - m_y [\partial_x \tau_{13} + \partial_y \tau_{23} - \partial_z (z_x \tau_{13} + z_y \tau_{23})] - \partial_z \tau_{33} \quad (\text{F.37})$$

donde el tensor de esfuerzos, el cual es simétrico, sería:

$$\tau_{11} = -\mu_d K_h D_{11}$$

$$\tau_{22} = -\mu_d K_h D_{22}$$

$$\tau_{33} = -\mu_d K_h D_{33}$$

$$\tau_{12} = -\mu_d K_v D_{12}$$

$$\tau_{13} = -\mu_d K_v D_{13}$$

$$\tau_{23} = -\mu_d K_v D_{23}$$

Con K_h y K_v como la viscosidad turbulenta en coordenadas horizontales y verticales. El tensor de deformaciones, también simétrico, se calcula como:

$$D_{11} = 2m_x m_y [\partial_x (m_y^{-1} u) - z_x \partial_z (m_y^{-1} u)]$$

$$D_{22} = 2m_x m_y [\partial_x (m_x^{-1} v) - z_y \partial_z (m_x^{-1} v)]$$

$$D_{33} = 2\partial_z w$$

$$D_{12} = m_x m_y [\partial_y (m_y^{-1} u) - z_y \partial_z (m_y^{-1} u) + \partial_x (m_x^{-1} v) - z_x \partial_z (m_x^{-1} v)]$$

$$D_{13} = m_x m_y [\partial_x (m_y^{-1} w) - z_x \partial_z (m_y^{-1} w)] + \partial_z (u)$$

$$D_{23} = m_x m_y [\partial_y (m_y^{-1} w) - z_y \partial_z (m_y^{-1} w)] + \partial_z (v)$$

Así, la difusión para un escalar quedaría como:

$$\begin{aligned} \partial_t (\mu_d q) = & \dots + [m_x (\partial_x - \partial_z z_x) (\mu_d m_x K_h (\partial_x - z_x \partial_z)) + \\ & m_y (\partial_y - \partial_z z_y) (\mu_d m_y K_h (\partial_y - z_y \partial_z)) + \partial_z \mu_d K_v \partial_z] q \end{aligned} \quad (\text{F.38})$$

Usando la definición del tensor de esfuerzos, la discretización espacial de las ecuaciones (F.35)-(F.37) queda como:

$$\partial_t U = \dots - \overline{m_x^x} [\delta_x \tau_{11} + \delta_y \tau_{12} - \delta_z (z_x \overline{\tau_{11}^{x\eta}} + \overline{z_y^{xy} \tau_{12}^{y\eta}})] - \delta_z \tau_{13}$$

$$\partial_t V = \dots - \overline{m_y^Y} [\delta_x \tau_{12} + \delta_y \tau_{22} - \delta_z (\overline{z_x^{xy} \tau_{12}^{x\eta}} + z_y \overline{\tau_{22}^{y\eta}})] - \delta_z \tau_{23}$$

$$\partial_t W = \dots - m_x [\delta_x \tau_{13} + \delta_y \tau_{23} - \delta_z (\overline{z_x^{x\eta} \tau_{13}^{x\eta}} + \overline{z_y^{y\eta} \tau_{23}^{y\eta}})] - \delta_z \tau_{33}$$

donde el tensor de esfuerzos simétrico queda como:

$$\tau_{11} = -\mu_d K_h D_{11}$$

$$\tau_{22} = -\mu_d K_h D_{22}$$

$$\tau_{33} = -\mu_d K_h D_{33}$$

$$\tau_{12} = -\overline{\mu_d^{xy} K_h^{xy}} D_{12}$$

$$\tau_{13} = -\overline{\mu_d^x K_v^{x\eta}} D_{13}$$

$$\tau_{23} = -\overline{\mu_d^y K_v^{y\eta}} D_{23}$$

y

$$D_{11} = 2m_x m_y [\delta_x (\overline{m_y^{-1} u}) - \overline{z_x^{x\eta}} \delta_z (\overline{m_y^{-1} u})]$$

$$D_{22} = 2m_x m_y [\delta_x (\overline{m_x^{-1} v}) - \overline{z_y^{x\eta}} \delta_z (\overline{m_x^{-1} v})]$$

$$D_{33} = 2\delta_z w$$

$$D_{12} = (\overline{m_x m_y^{xy}}) [\delta_y (\overline{m_y^{-1x}} u) - \overline{z_y^{x\eta}} \delta (\overline{m_y^{-1x}} u^{y\eta}) + \delta_x (\overline{m_x^{-1y}} v) - \overline{z_x^{x\eta}} \delta_z (\overline{m_x^{-1y}} v^{x\eta})]$$

$$D_{13} = m_x m_y [\delta_x (m_y^{-1} w) - z_x \delta_z (\overline{m_y^{-1} w}^{x\eta})] + \delta_z u$$

$$D_{23} = m_x m_y [\delta_y (m_y^{-1} w) - z_y \delta_z (\overline{m_y^{-1} w}^{y\eta})] + \delta_z v$$

Así la discretización para la difusión de un escalar queda como:

$$\partial_t (\mu_d q) = \dots + m_x [\delta_x (\overline{\mu_d^x} H_1(q)) - \mu_d \delta_z (\overline{z_x^x} \overline{H_1(q)}^{x\eta})] +$$

$$m_y [\delta_y (\overline{\mu_d^y} H_2(q)) - \mu_d \delta_z (\overline{z_y^y} \overline{H_2(q)}^{y\eta})] + \mu_d \delta_z (\overline{K_v}^\eta \delta_z q)$$

donde

$$H_1(q) = \overline{m_x^x} \overline{K_h^x} (\delta_x q - z_x \delta_z (\overline{q}^{x\eta})) \quad (\text{F.39})$$

$$H_2(q) = \overline{m_y^y} \overline{K_h^y} (\delta_y q - z_y \delta_z (\overline{q}^{y\eta})) \quad (\text{F.40})$$

La viscosidad turbulenta se calcula mediante de la deformación horizontal. La viscosidad turbulenta se obtiene a partir de:

$$K_h = 0.25 l_h^2 \text{máx} \left[0.25, (D_{11} - D_{22})^2 + \overline{D_{12}^2}^{xy} \right] \quad (\text{F.41})$$

$$K_v = 0 \quad (\text{F.42})$$

La longitud característica se calcula como:

$$l_h = \sqrt{\Delta x \Delta y}, \quad (\text{F.43})$$

F.5. Parametrización física

Existen diferentes fenómenos físicos claves para la modelización de la estructura y evolución de la atmósfera. Estos fenómenos ocurren a escalas lejanas de las resueltas y resulta inviable computacionalmente representarlos directamente con modelos matemáticos lo suficientemente precisos. Estas parametrizaciones generalmente asumen relaciones empíricas que permiten calcular de forma eficiente procesos complejos usando variables de escala ya resueltas.

WRF ofrece diferentes categorías físicas cómo: microfísica, formación de nubes, capa límite planetaria (PBL en adelante), modelos superficiales (LSM en adelante) y radiación. Estos modelos pueden ser combinados a gusto o también existe la posibilidad de añadir nuevos esquemas. El número total de posibilidades combinadas que se pueden utilizar es enorme, por lo que previamente hay que tomar la decisión de qué modelos se van a usar. En esta investigación no se han comparado diferentes esquemas entre sí, sino que se ha elegido uno que reprodujese la física del día en la zona elegida de la forma más sencilla. Hay que tener en cuenta que las opciones físicas varían desde las más sencillas a las más sofisticadas las cuales demandan mayor esfuerzo computacional y además, están en constante desarrollo por lo que cabe esperar la aparición de

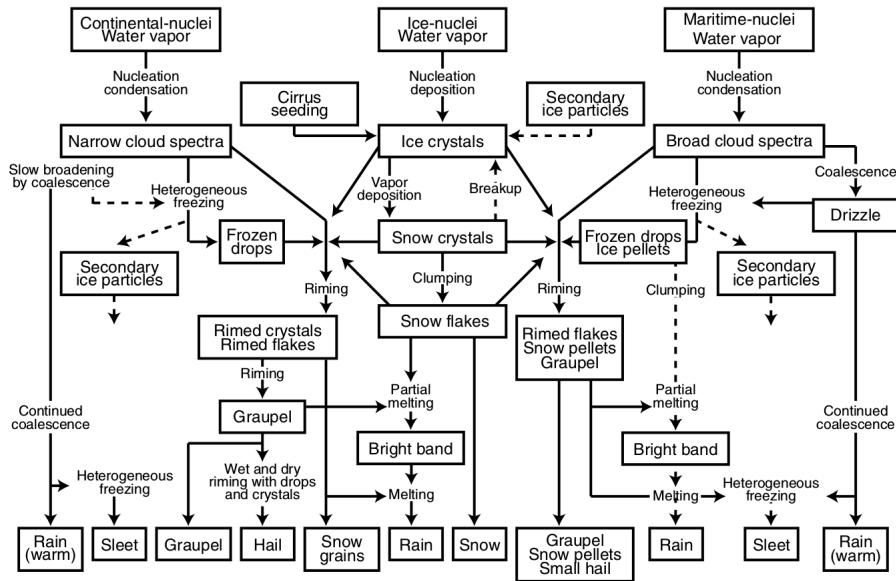


Figura F.4.: Esquema de los procesos microfísicos más importantes que tienen lugar en la atmósfera definiendo su distribución espacial y temporal para cada tipo de precipitación [53].

nuevos esquemas y parametrizaciones de resolución muy fina en el futuro con los cuales se puedan simular fenómenos a pequeña escala. Interesa el estudio a pequeña escala ya que la mayoría de procesos físicos en grandes escalas se basan en mecanismos de micro-escala, los cuales no se pueden resolver en el modelo. El impacto de estas sub-escalas en escalas meteorológicas resueltas se simplifica con el uso de parametrizaciones.

Los distintos paquetes físicos evalúan tendencias de los componentes de la velocidad, temperatura potencial y humedad, presentes en las ecuaciones (F.13)-(F.16) y (F.19). También hay que tener en cuenta que muchos procesos físicos están influenciados por variables meteorológicas como la temperatura del aire, la humedad, la velocidad de ráfagas de aire ó la estabilidad térmica entre otros.

F.5.1. Microfísica

Las nubes están formadas por gotas de agua o cristales de hielo microscópicos. Los procesos de condensación de agua en diferentes fases y de formación de distintas especies de precipitación (lluvia, nieve, granizo, etc) es la microfísica. Este campo tiene una gran complejidad (ver F.4), y da lugar a modelizaciones con un gran número de parámetros difícilmente medibles. Algunos de estos procesos son la condensación de gotas líquidas, acumulación de gotas (proceso típico en nubes cálidas donde hay choques de gotas con diferentes masas y velocidades produciendo gotas de mayor tamaño), evaporación de gotas y lluvia, formación de cristales de hielo y copos de nieve, acumulación de partículas heladas, deposición de vapor, procesos de fusión y procesos de enfriamiento. Los tipos de partículas envueltos en los procesos microfísicos son muy diferentes, tales como gotas de agua, gotas de lluvia, cristales de hielo, agregados de cristales de hielo o copos de nieve, partículas de escarcha y granizo.

En función de que variables y procesos se quieran representar en WRF se elegirá un modelo

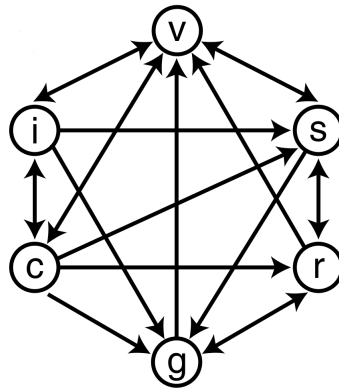


Figura F.5.: Esquema de Purdue Lin y colaboradores. V:vapor, I:hielo, c:agua en nubes, r:agua de lluvia, s:nieve, g: granizo [53].

u otro. La correcta representación de los efectos de la nubosidad en los flujos radiativos es fundamental para una buena representación de la climatología de una región.

En este trabajo se ha optado por el esquema debido a Purdue Lin y colaboradores (figura F.5), que incluye seis clases de compuestos: agua, vapor, nubes, lluvia, hielo, nieve y granizo. Se trata de un esquema bastante sofisticado y es uno de los más usados. En el caso de estudio no haría falta al tratarse de un día soleado, sin nubes ni precipitaciones, pero se ha optado por esta opción por dos razones. La primera de ellas, es porque es uno de los esquemas más usados en WRF, y la otra es porque se pretende extender el objetivo de la tesis a días con precipitaciones.

F.5.2. Formación de nubes

Se trata de la formación de células convectivas que se desarrollan en la mesoescala (2-20km) y en la micro escala (<1 km) y que se asocian a tormentas, chubascos y formación de nubes. Estos esquemas tratan de representar los flujos verticales de corrientes de aire ascendentes y descendentes dentro de las nubes y su efecto en las zonas despejadas. Para ello se necesitan perfiles verticales de calor y humedad.

En el caso de estudio, se ha elegido el esquema Grell-3D que permite ser usado en tamaños de celda menores de 10 km. Consiste en un conjunto de parametrizaciones que se lanzan en cada punto de la malla y se promedian para obtener el resultado final, que se introduce de vuelta en la atmósfera del modelo. El día de estudio en la tesis es un día soleado, por lo que no haría falta incluir esta opción. Se ha incluido para en el futuro extender la tesis a días nublados.

F.5.3. Capa límite planetaria (PBL)

La PBL es la parte de la troposfera que recibe una influencia directa de la superficie terrestre, con un tiempo de respuesta aproximado de 1 hora. Este influencia se transmite a través de la turbulencia. Los principales generadores de turbulencia son las térmicas (pequeñas corrientes convectivas de poca altura), la convección diurna y la cizalladura del viento. [46]

El esquema utilizado en la tesis se trata del esquema Mellor-Yamada-Janjic (MYJ) PBL. Se trata de un esquema de cierre local ¹ que utiliza la ecuación de diagnóstico de la energía cinética

¹Se entiende por esquema con cierre local aquellos que utilizan variables y parámetros que están definidos en cada nivel vertical o en sus vecinos y esquema con cierre no local aquellos que utilizan parámetros que pueden

turbulenta para cerrar el sistema de ecuaciones con orden 1.5 y nivel 2.5.

F.5.4. Modelos de suelo y superficie (LSM)

Los primeros metros de suelo, junto con la cubierta vegetal, juegan un papel muy importante en meteorología y clave en climatología. Sus propiedades y procesos regulan los balances de energía, H₂O, CO₂ y otros gases de la superficie. La humedad del suelo y sus extremos también resultan vitales en un estudio del clima. Aparte del realismo de las parametrizaciones, la teledetección también juega un papel muy importante a la hora de elaborar las bases de datos de vegetación, tipos y usos de suelo, imprescindibles para la mejora de modelos.

LSM estima flujos de calor y humedad a nivel superficial incluidas superficies como hielo o agua y que serán utilizados para el cálculo de la capa límite. LSM necesita datos de fuerzas radiativas (provenientes de los esquemas de radiación), precipitación (provenientes de esquemas convectivos y de la microfísica), flujos superficiales (de los esquemas de capa superficial), así como información de variables de estado en superficie (temperatura de suelo, perfiles de temperatura, perfiles de humedad a nivel superficial, frondosidad y capas de nieve) y otras propiedades a nivel superficial (albedo, emisividad, inercia termal, vegetación, etc).

El esquema escogido se trata del modelo Noah Land Surface Model, que divide el suelo en 4 capas de distintos grosores y una profundidad de hasta 2 metros.

F.5.5. Radiación atmosférica

Dado que la absorción y emisión de la radiación por los gases ocurre a nivel molecular, sus efectos también necesitan ser parametrizados. El Sol, debido a su alta temperatura emite radiación de onda corta, alcanzando su pico en el espectro visible. Como la troposfera es casi transparente a estas longitudes de onda, esta radiación llega hasta el suelo donde el albedo regula la fracción reflejada frente a la absorbida. Desde allí, la energía es devuelta a la atmósfera tanto en la forma de radiación de onda larga que sigue la ley de Stefan-Boltzman como en la forma de flujos de calor sensible y latente asociada a la cantidad de agua liberada y sus posibles cambios de fase. Esta radiación es absorbida por los gases de efecto invernadero presentes en la atmósfera. A su vez, la propia atmósfera también es emisora de onda larga. Debido a la gran diferencia de temperatura entre la tierra y el Sol, el espectro de onda larga apenas se solapa con el de onda corta. Por tanto, la radiación de onda corta (emitida por el Sol) y la radiación de onda larga (emitida por la tierra y su atmósfera) suelen tratarse de forma separada. Los flujos radiativos ascendentes de la superficie se determinan por medio de la emisividad del suelo la cual depende tanto del tipo de vegetación como de la temperatura superficial y el resto de fuerzas radiativas dependerán, además del tipo de atmósfera, de la presencia de nubes, la distribución de las columnas de vapor de agua, así como componentes de la atmósfera tales como CO₂, O₃, trazas de gases y aerosoles.

El esquema utilizado para radiación de onda larga es el modelo de transferencia radiativa rápida (RRTM) y para radiación de onda corta el modelo Goddard. Se han elegido estos esquemas porque tienen en cuenta los perfiles de ozono y son de los más usados cuando se usa el modelo WRF-Chem [42].

depender de todo el perfil vertical, o relacionados entre niveles diferentes.

F.6. Modelo químico: WRF-Chem

El modelo químico de transporte WRF/Chem desarrolla un modelo de integración “on-line” de la meteorología y de los procesos químicos en un único sistema de coordenadas y en el mismo paso temporal [18]. Este tipo de modelos permite configurar una amplia gama de formulaciones físicas y químicas sin tener la necesidad de interpolarlas en dominios de espacio y tiempo diferentes. WRF/Chem posee una estructura modular que permite ser usado tanto para estudios de investigación como usos operacionales. Considera una amplia variedad de procesos acoplados como son el transporte químico, la emisión superficial, las distintas reacciones químicas, la interacción con aerosoles, los procesos de fotólisis o procesos de radiación entre otros [32]. Sus aplicaciones en distintos campos permiten explicar episodios pasados, evaluar los potenciales efectos de las diferentes estrategias de reducción de emisiones o realizar pronósticos de la calidad del aire.

F.6.1. Transporte

La ecuación de continuidad de la especie química i , describe la dependencia temporal con la concentración media de las especies en cada celda donde la suma de todos los procesos químicos y físicos que ocurren en ese volumen viene representada por:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (vC_i) + \nabla \cdot (vK\nabla C) + \frac{\partial C_i}{\partial t}|_{Chemistry} + \frac{\partial C_i}{\partial t}|_{Emission} + \frac{\partial C_i}{\partial t}|_{Removal} \quad (F.44)$$

donde $C_i = m_i/m_{air}$.

Los términos de la derecha representan la convección, difusión turbulenta, transformación química, las fuentes primarias de contaminantes y la eliminación de especies por otros procesos como por ejemplo la deposición tanto seca como en presencia de precipitaciones. En WRF-Chem la ecuación de continuidad de Euler para las especies químicas viene dada por la ecuación (F.19) donde para la especie i , la ecuación se puede escribir como:

$$\frac{\partial \mu C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{V}C_i) = F_{C_i} \quad (F.45)$$

donde F_{C_i} incluye los procesos de transformación química, las mezclas turbulentas, fuentes de emisión, y procesos de eliminación del contaminante i . En esta ecuación, μ representa el peso de aire seco por unidad de área en la columna, y \mathbf{V} es la velocidad en componente covariante multiplicada por μ . Las ecuaciones de pronóstico se discretizan en tiempo y espacio para cada volumen finito y se calcula en cada paso temporal.

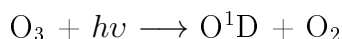
F.6.2. Mecanismo químico

Los mecanismos químicos atmosféricos son representados por el modelo RADM2 (Regional Acid Deposition Model, version 2) [5, 44]. Se trata de un modelo ampliamente utilizado para predecir la concentración de ozono entre otros contaminantes. Destaca porque integra una química detallada junto a un modelo de predicción bastante exacto empleando el menor coste computacional.

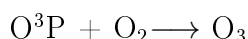
El mecanismo RADM2 se representa inorgánicamente por medio de 14 especies estables, 4 especies de reactividad alta y 3 especies estables y abundantes como son el oxígeno, el nitrógeno

y el agua. Por otra parte, las especies orgánicas se representan por medio de 26 especies estables y 16 radicales peróxido. Destacan los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV). Los compuestos orgánicos con reactividades similares son agrupados en un limitado número de grupos usando un factor de peso en función de su reactividad. Este mecanismo incluye 157 reacciones (21 reacciones fotoquímicas, 124 reacciones térmicas, 5 reacciones verdaderas, 2 calculadas del equilibrio y 5 reacciones con expresiones especiales). Son necesarias medidas horarias de al menos 17 especies químicas, incluidas SO_2 , CO , NO_x y más de 14 HC diferentes.

La química inorgánica del ozono, nitrógeno y especies sulfurosas es bastante conocida. La concentración de ozono en la troposfera aumenta por el transporte desde la estratosfera o por reacciones fotoquímicas que tienen lugar localmente. Este ozono se fotoliza produciendo un átomo de oxígeno excitado (O^1D). Parte de estos átomos reaccionan con oxígeno ó nitrógeno produciendo un átomo excitado de ozono (O^3P) y el resto reacciona con agua produciendo el radical hidroxil (HO).



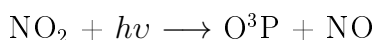
El átomo excitado de ozono en presencia de oxígeno produce el ozono:



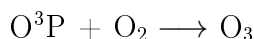
La tercera reacción es la única capaz de romper el enlace H-O de la molécula de agua en la troposfera. El radical hidroxil no reacciona con ninguno de los otros compuestos mayoritarios de la atmósfera, como O_2 , N_2 , CO_2 ó H_2O , pero se trata de la especie reactiva más importante de la troposfera. Esta importancia radica en que el radical posee una alta reactividad reaccionando con la casi todos los compuestos trazas presentes en la atmósfera, unida a una alta concentración. Esta alta concentración, sobretudo en horario diurno, es debido a que, a pesar del consumo del radical por reacción con otras especies, el HO es generado en los ciclos catalíticos que ocurren en la atmósfera.

El HO reacciona tanto con especies orgánicas como con inorgánicas. La reacción del HO con el CO produce radicales HO_2 , que así mismo reaccionan con el NO para convertirlo a NO_2 . El HO reacciona consigo mismo para producir el peróxido de hidrógeno, ó reacciona con otros radicales peroxiorgánicos para producir peróxidos orgánicos.

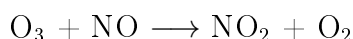
La principal reacción de producción ozono, es a través de la fotólisis del NO_2 :



en presencia de O_2 rápidamente se produce el ozono



Una vez formado, reacciona con NO para regenerar NO_2 :



Todas las reacciones que contempla RADM2, tanto inorgánicas como orgánicas, pueden verse en [44].

El radical hidroxil tiene un papel muy importante en la formación del ozono. Tanto los COV como los NO_x compiten para reaccionar con el radical HO. A altas concentraciones de COVs, el radical HO tiende a reaccionar con los COV, mientras que a bajas concentraciones de COVs la reacción con NO_x predomina. El diagrama isopleth es una de las herramientas más utilizadas para visualizar la producción de ozono en distintas localizaciones en función del NO_x y de los COVs. La gráfica muestra este tipo de diagramas en la ciudad de Atlanta.

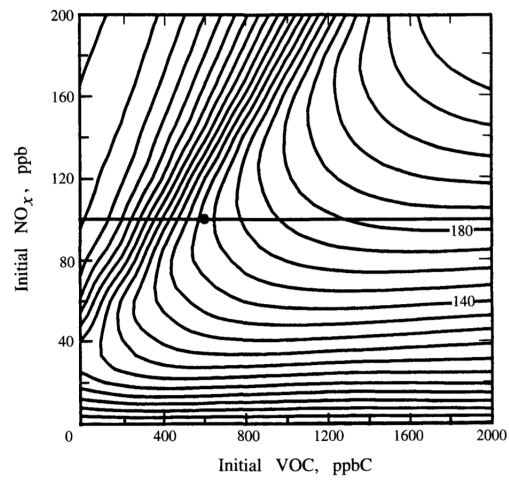


Figura F.6.: Isopleth para el Ozono es la ciudad de Atlanta [40].

APÉNDICE G

Cálculo de la varianza en las condiciones de contorno

Las condiciones de contorno suministran información de lo que ocurre en los límites del dominio de estudio. Esta información es necesaria para resolver las ecuaciones de transporte en el interior del dominio. En el presente caso estas ecuaciones son estocásticas por lo que las condiciones de contorno (e iniciales) han de ser también estocásticas. Más específicamente se ha de suministrar el valor de la PDF en el contorno (para el caso de los escalares). WRF-Chem utiliza unas condiciones de contorno tabuladas. En la presente tesis, esta PDF se toma gaussiana de media y desviación típica estimadas por valores típicos a partir de datos experimentales. Su implementación en los campos estocásticos corresponde a esa distribución. Las condiciones de contorno se han introducido en las fronteras laterales del dominio padre y en las emisiones en superficie para los cuatro dominios. Las condiciones verticales en el nivel máximo vienen dadas por una capa de tipo esponja que amortigua los valores internos al dominio con unos valores medio tabulados para la altura correspondiente. Las condiciones laterales y las emisiones son introducidas al programa cada hora. La forma en la que se introduce esta varianza también ha sido estudiada y será descrita en este capítulo.

G.1. Cálculo del coeficiente de variación para cada dominio

Para el dominio pequeño se ha supuesto una varianza del 13.4%. Este valor se ha escogido siguiendo el estudio de Hocke [22] donde la varianza diurna para el ozono en Suiza es de un 14% y la nocturna de un 8%. Por simplicidad, se ha considerado constante y cercano al valor diurno, cuando los episodios de ozono son relevantes. Para el resto de dominios no se disponen de datos, por lo que se ha procedido a estimar como disminuye la intensidad de las fluctuaciones conforme cambia el tamaño de malla. Para ello se ha partido de la malla de emisiones en 100 metros y se ha calculado la varianza que se genera al pasar a tamaños de malla de 36, 12, 4 y 1 kilómetros, correspondiente a los tamaños de celda de la simulación realizada. El contaminante seleccionado para dicho cálculo ha sido el amoníaco, debido principalmente a que sus emisiones

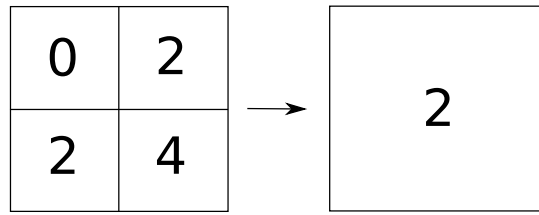


Figura G.1.: Ejemplo de cálculo de valor medio de un dominio mayor a partir de 4 más pequeños.

suelen provenir de fuentes de área, principalmente agricultura y ganadería, y puede hacerse una estimación de como afectan los distintos dominios sin que esté involucrada una fuente puntual que podría dar una ponderación inadecuada. Para estos cálculos, se ha utilizado la herramienta informática QGIS (Quantum GIS, Sistema de Información Geográfica).

Al partir de una malla de tamaño pequeño, cuando se cambia el tamaño de la celda, el cálculo de la varianza del dominio grande σ_g^2 viene afectado por dos fuentes de error, una proveniente de las diferencias del cálculo de las medias entre los dos dominios ε_M y la otra proveniente de las propias varianzas σ^2 de los dominios pequeños, que suponemos constantes e iguales entre sí, simplificación aceptable para la estimación que queremos calcular, tal y como muestra la ecuación G.1.

$$\sigma_g^2 = \sigma^2 + \varepsilon_M^2. \tag{G.1}$$

El factor que relaciona el valor de las varianzas entre dos dominios f viene dado por:

$$f\sigma^2 = \sigma_g^2 \tag{G.2}$$

Para ilustrar como se ha procedido en el cálculo de la varianza en cada dominio anidado se va a suponer el siguiente ejemplo. La figura G.1 muestra la misma región con dos tamaños de celda. A partir de los valores medios de las celdas pequeñas, se calcula el valor medio, como:

$$(0 + 2 + 2 + 4) / 4 = 2 \tag{G.3}$$

A partir de los valores medios y varianzas σ de las celdas pequeñas, se calcula la varianza de la celda grande como:

$$\begin{aligned} \sigma_g^2 = \frac{1}{8} & [(0 + \sigma - 2)^2 + (0 - \sigma - 2)^2 + (2 + \sigma - 2)^2 + (2 - \sigma - 2)^2 + \\ & (2 + \sigma - 2)^2 + (2 - \sigma - 2)^2 + (4 + \sigma - 2)^2 + (4 - \sigma - 2)^2] = \sigma^2 + 2 \end{aligned} \tag{G.4}$$

que efectivamente verifica la fórmula G.1 :

$$\varepsilon_M^2 = \frac{(0 - 2)^2 + (2 - 2)^2 + (2 - 2)^2 + (4 - 2)^2}{4} = 2 \tag{G.5}$$

Se ha aplicado este método tomando los datos de emisiones de NH_3 a escala de 100 metros, suponiendo que la varianza σ^2 a dicha escala es nula (atmósfera bien mezclada) y comprobando los resultados de la contribución ε_M^2 a escalas de 1, 4, 12 y 36 km. Se tomaron los valores relativos entre distintos tamaños de malla (Cuadro G.1).

Dominios	% de varianza respecto de la media
1	25
2	20.3
3	16.5
4	13.4

Cuadro G.1.: Varianza aplicada a cada dominio para las condiciones iniciales y de contorno.

G.2. Introducción de varianza

Una vez obtenida la varianza en cada dominio, se han considerado varias posibilidades de modificación de las emisiones de modo que incluyan dicha varianza. Se puede suponer que para cada campo simulado está actuando de modo constante una misma perturbación del valor de las emisiones con respecto al valor medio, donde la varianza sea la previamente calculada, o bien se puede suponer que la perturbación de las emisiones con respecto a su valor medio es de un proceso aleatorio de media nula y varianza unidad. A continuación se detallan los diferentes casos estudiados.

G.2.1. Distribución gaussiana con tiempo de correlación variable

Se ha introducido la condición de contorno como un valor medio con una perturbación aleatoria de tipo gaussiano que afecta a los campos estocásticos (ver figuras G.2), con distintos tiempos de correlación, en este caso, 3 horas y 90 minutos, sin diferencias apreciables en los resultados.

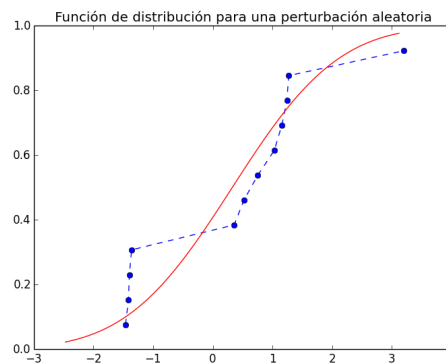


Figura G.2.: Función de distribución para una perturbación aleatoria (azul) comparada con una función de distribución gaussiana (rojo).

G.2.2. Distribución gaussiana constante en el tiempo (tiempo de correlación infinito)

Se ha introducido una condición de contorno gaussiana fija en el tiempo, reflejada en una distribución de los campos estocásticos coherente con la correspondiente función de distribución. Podemos ver en la figura G.3 los valores de los campos estocásticos en el contorno.

Se compararon los resultados entre este caso y el caso G.2.1 con tiempo de correlación 3 horas obteniendo resultados muy similares.

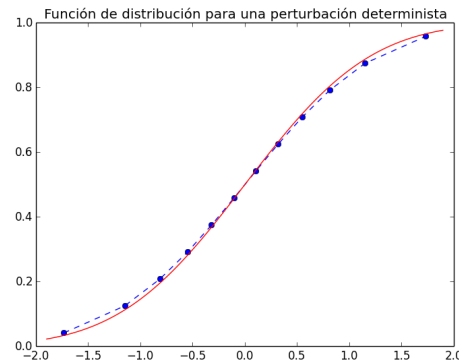


Figura G.3.: Función de distribución para una distribución gaussiana constante en el tiempo (azul) comparada con una función de distribución gaussiana(rojo).

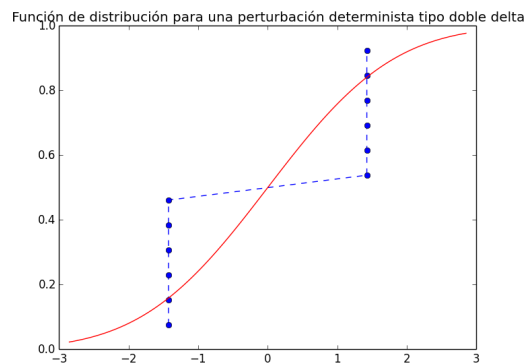


Figura G.4.: Función de distribución para una distribución de tipo doble delta (azul) comparada con una función de distribución gaussiana (rojo).

También se ha considerado que algún contaminante esté anticorrelado con el ozono (NO_x) aunque no se disponen de datos experimentales. La diferencia entre usar todos los contaminantes correlados y anticorrelar los NO_x da diferencias en los contornos poco significativas, y ninguna en el interior.

G.2.3. Distribución de tipo doble delta con tiempo de correlación infinito

Se ha introducido una condición de contorno de tipo doble delta que refleja una situación extrema. Para su implementación, se ha considerado que la mitad de los campos adopta uno de los valores que caracterizan la doble delta, y que la otra mitad adopta el otro valor (ver Figura G.4). Este tipo de distribución se ha considerado por interés académico.

Entre este caso y el caso G.2.1 apenas se observan diferencias.